



**13° Congresso Brasileiro de Catálise
Foz de Iguaçu/PR/Brasil**



13° Congresso Brasileiro de Catálise

3° MercoCat

Foz do Iguaçu/PR/Brasil

Centro de Convenções, Mabu Hotéis & Resorts

11 a 15 de setembro - 2005

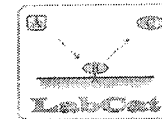
Trabalhos Técnicos

organização

**ANAIS DO 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE /
3º Mercocat**

Foz do Iguaçu, PR
11 a 15 de Setembro de 2005

Apoio Institucional



Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
Operado pela ABTLuS para o Ministério da Ciência e Tecnologia / CNPq



INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA

A impressão destes anais foi viabilizada pela FINEP -
FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS

Patrocínio Platina

degussa.
creating essentials

 **FABRICA CARIOCA
DE CATALISADORES**


**COMPANHIA BRASILEIRA DE
METALURGIA E MINERAÇÃO**
Inovar, Respeitar, Competir.


PETROBRAS

Patrocínio Ouro


umicore

LECO[®]

 **OXITENO**

Patrocínio Prata

**ELMI
TEC**


ACIL
Weber

**VINCI
TECHNOLOGIES**

CHARIS
TECHNOLOGIES
analítica

A SERVIÇO DA QUALIDADE
pensalab

 **micromeritics**

SÜD-CHEMIE
Creating Performance Technology




VARIAN

Patrocínio Bronze


PQU
PETROQUÍMICA UNIÃO S.A.

Braskem
Petroquímica Brasileira de Classe Mundial

ENGELHARD

Patrocínio Bronze

INDUSLAB
EXPERIÊNCIA, CRIATIVIDADE E INOVAÇÃO



COMISSÃO EXECUTIVA

Antonio Carlos Aida - UMICORE
Benedito S. Lima Neto - IQSC/USP
Carla E. Hori - FEQ/UFU
Carlos Minoru N. Yoshioka - Representante dos Alunos GRCat-3
Clelia M. P. Marques - DQ/UFSCar
Dilson Cardoso - DEQ/UFSCar
Elizabete Assaf - IQSC/USP
Ernesto A. UrquietaGonzález - DEQ/UFSCar
Everaldo C. C. Araújo - DEQ/UFSCar
Gilberto Marques da Cruz - FENQUIL
Ieda L. Viana Rosa - DQ/UFSCar
José Mansur Assaf - DEQ/UFSCar
José Maria Correa Bueno (Presidente) - DEQ/UFSCar
Kenji Takemoto - Degussa
Nádia R. C. F. Machado - DEQ/ UEM
Onélia A. A. dos Santos - DEQ/ UEM
Pedro A. Arroyo (Vice Presidente) - DEQ/UEM
Veber Pereira - Oxiteno

COMISSÃO CIENTÍFICA

Antonio José G. Cobo - FEQ-Unicamp
Carla Eponina Hori - DEQ-UFU
Cláudio Ollerdo Nascimento - DEQ-EPUSP
David dos Santos Cunha - INPE
Eledir Vitor Sobrinho - UNIFACS
Ernesto A. UrquietaGonzález - DEQ-UFSCar
Gilberto Marques da Cruz (Presidente) - FAENQUIL
Heloise de Oliveira Pastore - IQ-Unicamp
José Mansur Assaf - DEQ-UFSCar
Luiz Pontes - UNIFACS
Nadia Regina C. F. Machado - DEQ-UEM
Onélia Aparecida dos Santos - DEQ-UEM
Pedro A. Arroyo - DEQ-UEM
Regina Buffon - (Vice-Presidente) - IQ-Unicamp
Roberto Fernando de Souza - IQ/UFRGS
Ulf Schuchardt -IQ-Unicamp
Victor Teixeira da Silva - DEQ/IME

TRABALHOS CIENTÍFICOS

CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS

Catalytic oxidation of NO to NO ₂ in three post combustion treatments of engine emissions.....	1891
Nanotechnology and Heterogeneous Catalysis.....	1897
Deactivation of Fe Fischer-Tropsch Catalysts and Implications for Design.....	1899
Towards Rational Ligand Design for Catalysis: Experimental and Theoretical Studies.....	1900
Fine Chemical Transformation Using Heterogeneous Catalysis : on the Examples of Fragrances and Flavours.....	1901
Hydrogen production for fuel Cells	1902

TRABALHOS CONVIDADOS

Catálisis básica por óxidos - Caracterización y aplicaciones.....	1911
Structural Characterization of the M1 and M2 Phases in the Mo-V-Nb-Te-O Propane (Amm)Oxidation System - Unraveling the Role of Nb.....	1913
Uso de Co/Soportes Mesoporosos para la Transformación de Gas de Síntesis a Combustible Diesel.....	1914
Influência dos aditivos titânio e lantanídeos na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de rutênio.....	1920

CATALISADORES METÁLICOS, HIDROGENAÇÕES, REFORMA/ GTL

Acoplamento da oxidação parcial e reforma do metano em catalisadores suportados de platina.....	1
Aplicação de carbetos mistos de Mo/W na reação de reforma a vapor de metano.....	7
Aplicação de catalisadores de cobalto obtidos a partir de precursores do tipo hidrotalcita na reforma a vapor do metano com baixa razão de alimentação H ₂ O/CH ₄	12
Ativação de Metano: Efeito da Presença de Cátions Alcalinos nas Propriedades Superbásicas do MgO.....	18

Ativação do Metano em Catalisadores de Pt, Pd, Rh e Ru Suportados em Al_2O_3 : Efeito da Presença de MoO_3	24
Atividade e Seletividade da Zeólita HZSM-5 Modificada com Gálio na Aromatização do 1buteno.....	30
Avaliação da Seletividade e da Taxa de reação da Síntese de Fischer – Tropsch utilizando o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ em Reator de Leito de Lama Agitado.....	36
Avaliação de catalisadores do tipo Pt/L na reforma do n-octano.....	42
Avaliação do desempenho de catalisadores Pt/ Al_2O_3 modificados por rênio e estanho na reforma de n-octano.....	48
Caracterização de Catalisadores de Co e Co-Pd/Nb ₂ O ₅ para Reação de Hidrogenação do CO.....	55
Caracterização de Catalisadores Pd-In/Nb ₂ O ₅ por Interações Hiperfinas.....	60
Caracterización de Catalizadores de PtSn soportados sobre $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$ utilizados en la Reacción de Deshidrogenación de n-butano	65
Catalisadores a base de cobre para a reação de shift a baixa temperatura.....	71
Catalisadores de Cu/Ni/ Al_2O_3 para geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol.....	76
Catalisadores de Ni/ Al_2O_3 promovidos com Ag para reforma a vapor do CH_4 : o efeito de compensação.....	82
Catalisadores de Níquel para Oxidação Parcial do Etanol.....	88
Catalisadores de Rutênio suportado em CeO_2/Al_2O_3 para Reação de Reforma a Vapor de Etanol.....	94
Catalisadores Ni/Al_2O_3 e $Ni/ZrO_2/Al_2O_3$ para Hidrogenação de Estireno.....	100
Degradação de Nitratos em Água; para o Consumo Humano, por Hidrogenação Catalítica.....	106
Desempenho de catalisadores RuSn suportados em Nb_2O_5 e CeO_2 na hidrogenação do adipato de dimetila.....	112
Desenvolvimento de Protótipo de SOFC: atividade do eletro-catalisador e desempenho da célula.....	117
Desenvolvimento de SOFC a Etanol: Estudo da reforma do etanol e desempenho da célula.	123

Desidro-aromatização do metano em catalisadores Mo/HZSM-5. Efeito da adição de hidrogênio a corrente de metano	130
Efecto del contenido de Germanio sobre las propiedades de las funciones metálica y ácida del catalizador PtReGe/ Al_2O_3 -Cl.....	136
Efeito da Adição de Pd e Ru sobre Catalisadores Mo/H-ZSM-5 na Conversão Direta do Metano a Hidrocarbonetos.....	142
Efeito do conteúdo de CeO_2 nos catalisadores Pt/ CeO_2 - Al_2O_3 para a reação de reforma a vapor do metano.....	148
Efeito do níquel e vanádio sobre a formação de coque em componentes do catalisador de FCC, após oxidação e redução do catalisador.....	154
Efeito do promotor Cu na oxidação seletiva de CO sobre catalisadores Pt/ Al_2O_3 e Pt/ Nb_2O_5	160
Efeito do sal precursor de cério nas propriedades de catalisadores Pt/ $CeZrO_2$ na reação de oxidação parcial do metano.....	165
Efeito do suporte em catalisadores de Ni e Co suportados para a reforma a vapor do etanol.....	172
Estudio comparativo de catalizadores de Ni y Pt aplicados al reformado de metano con dióxido de carbono. Influencia del soporte.....	178
Estudio de catalizadores de PtSn y PtGe soportados sobre carbón activado en la reacción de hidrogenación de citral.....	184
Estudio de la ZrO_2 dopada con lantano como potencial soporte de catalizadores de Rh para la reacción de reformado seco de metano.....	190
Estudo de catalisadores a base de cobre e nióbia na reação de reforma a vapor de etanol.....	196
Estudos de permeabilidade de hidrogênio em filme de Pd/Ag suportado em ubo de vidro poroso.....	202
Hidrodesulfurização de tiofeno sobre cobalto e molibdênio suportados em peneiras moleculares tipo AIMCM-41.....	207
Hidrogenação da tetralina sobre catalisadores de Pd-Pt suportados em zeólitas Y: comparação de resultados em fase líquida e gasosa.....	214
Hidrogenação de misturas Glicose-Frutose na produção de sorbitol a partir de catalisadores à base de rutênio.....	220
Hidrogenação do óleo de soja utilizando Ni/MCM-41 como catalisador.....	225

Hidrogenação Seletiva do Aldeído Cinâmico Sobre Catalisadores Sol-Gel Ru/Al ₂ O ₃ e Ru-Fe/Al ₂ O ₃	230
Hidrogenação seletiva do mirceno catalisada por Pd-SiO ₂ /sol-gel.....	236
Hidrogenación de Aceite de Girasol en Condiciones Trifásicas y Homogéneas con Propano Supercrítico.....	243
Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida sobre catalizadores Pt/Nb ₂ O ₅ , Pt/SiO ₂ , Pt/ZnO y Pt/γ-Al ₂ O ₃	249
Hidrogenación estereoselectiva de terpenos con catalizadores a base de Pt/SiO ₂ modificados con Sn.....	254
Hidrogenación selectiva de acetofenona a 1-feniletanol en fase líquida sobre catalizadores de níquel: influencia del solvente.....	260
Hidrotratamento de Frações de Gasolina de Pirólise Utilizando Catalisadores de Níquel.....	266
Influence of the preparation method on the properties of Pt-Re-Ge/Al ₂ O ₃ and Pt-Ir-Ge/Al ₂ O ₃ naphtha reforming catalysts.....	272
Influência do método de preparação na estrutura dos catalisadores bifuncionais baseados em zeólita HY para a síntese direta do éter dimetilico.....	278
Influência do Suporte na Hidrogenação do Adipato de Dimetila catalisada por Pt.....	284
Isomerização do n-hexano sobre Pt-Ni/FAU com diferentes teores de Al.....	289
Nanotubos de Carbono a Partir da Decomposição do Metano Sobre Níquel Suportado em Sílica.....	295
O efeito da adição de CeO ₂ no comportamento catalítico de Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	300
O efeito do suporte em catalisadores Co/SiO ₂ , Co/Al ₂ O ₃ e Co/Nb ₂ O ₅ na decomposição do metano.....	306
O envolvimento de nanopartículas metálicas em reações de hidrogenação através do uso de óxido de platina.....	312
Obtencion de Canfeno a Partir de α-Pineno Sobre Circonia Sulfatada.....	317
Obtención de Hidrógeno a partir de Etanol utilizando Catalizadores de Óxidos de Hierro.....	323
Perovskitas LaNiO ₃ modificadas com adição de cério para oxidação parcial do metano.....	329

Preparação de Catalisadores de Pd/ZrO ₂ . Obtenção do Suporte e Avaliação Catalítica na Reação de Desidrogenação do Cicloexano.....	335
Preparação de membranas catalíticas - Interação da platina com grupos oxigenados das fibras de carbono.....	339
Produção de gás de síntese por reações combinadas de reforma seca e oxidação parcial do metano sobre solução sólida (CoMg)O.....	345
Produção de hidrogênio a partir da oxidação parcial do etanol - Estudo do mecanismo da reação.....	351
Produção de Hidrogênio a partir do Etanol: Análise Termodinâmica das diferentes Rotas Reacionais.....	357
Producción de hidrógeno por reformado de etanol empleando un catalizador máscico de Ni(II)-Al tipo hidrotalcita. Mecanismo de reacción.....	363
Qualificação Espacial de um Propulsor de 5N e de um Catalisador Nacional para Propulsão de Satélites.....	368
Reator Assistido por Membranas.....	375
Redução da Temperatura de Síntese de Ni ₂ P/SiO ₂ por Adição de Pd.....	381
Reforma a vapor de etanol sobre catalisadores de níquel suportados em espécies de ZrO ₂	387
Reforma autotérmica do propano visando obtenção de hidrogênio em catalisadores Pd/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	393
Reformado de metano con CO ₂ . Efecto del tratamiento térmico y la interacción metal soporte en catalizadores basados en níquel.....	399
Reformado de n-octano sobre catalizadores Pt-Re-Ni/Al ₂ O ₃	406
Síntese de Fischer-Tropsch sobre catalisadores de Co/SiMCM-41.....	410
Síntese e caracterização de catalisadores de Co e/ou Fé suportados na zeólita HZSM-12 para aplicação na conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos.....	416
Síntese e caracterização de nanocompósitos de PtCu/zeólita Y e polímero condutor eletrônico para aplicação em células a combustível do tipo PEM.....	422
Síntesis selectiva de mentol a partir de citral en una sola etapa.....	429
Testes de Seletividade para as Reações de Hidrogenação Competitivas de Compostos Aromáticos Catalisadas por Nanopartículas de Metais de Transição.....	435

Uso de Ciclos CH_4 / H_2 na Desidrogenação e Aromatização do Metano sobre MoMCM-22.....	439
Uso de Óxidos Mistos Derivados de Hidrotalcitas contendo Níquel na Síntese Direta da Metil Isobutil Cetona (MIBK).....	445
CATÁLISE POR COMPLEXOS METÁLICOS	
Atividade Catalítica de um Complexo de Ferro Biomimético a Enzima MMO, Imobilizado em Zeólita Y.....	451
Avaliação catalítica de paladaciclos benzodiazepínicos.....	456
Avaliação do sistema $Ph_2C(Flu)(Cp)ZrCl_2$ suportado em MCM-41/ Me_2PhNH . $B(C_6F_5)_4$ /TIBA na polimerização de etileno sob condições rigorosas de temperatura e pressão.....	462
Caracterização de Catalisadores Metalocênicos Imobilizados sobre Sílica Funcionalizada com Silsesquioxanos.....	467
Caracterização do Sistema $Ni(MeCN)(BF_3) / [Al]-MCM-41 / AlEt_3$ e Propriedades Catalíticas na Dimerização do Eteno.....	473
Caracterização dos catalisadores $Ph_2CCp(Ind)ZrCl_2$ e $Me_2CCp(9-Flu)ZrCl_2$ suportados sobre MAO/ SiO_2	478
Complexo não-metalocênico de zircônio suportado: Avaliação da atividade catalítica na polimerização de etileno.....	483
Complexos de Vanádio: Síntese e Estudos Catalíticos.....	488
Desempenho dos catalisadores Pt/HMordenita na Isomerização do n-Hexano.....	493
Dimerização de buteno catalisada por complexos de níquel em meio bifásico: efeito da composição do líquido iônico no desempenho do sistema.....	498
Donor Solvent as additive in ROMP of Norbornene.....	503
Efeito da trifenilfosfina na hidroformilação dos dienos conjugados isopreno e mirceno.....	507
Estratégia simples de heterogeneização de um catalisador de paládio para a telomerização do isopreno com metanol.....	512
Estratégias para a síntese catalítica de compostos triariletilenos.....	518
Estudo da Eficiência Catalítica Para Uma Série de Metaloporfirinas Per-halogenadas Derivadas da Meso-tetraquis(4-carbometoxifenil) porfirina em Reações de Oxidação de Ciclo-hexano.....	522

Oxidação do cicloexano por metaloporfirinas em dióxido de carbono supercrítico.....	527
Estudo de espécies intermediárias obtidas em reações de catálise homogênea de oxidação de cicloexano por iodossilbenzeno catalisada por diferentes Mn(III) porfirinas de segunda geração.....	533
Hidroformilação do Linalol Catalisada por Complexo de Ródio.....	537
Hidroformilação do mirceno, limoneno e canfeno empregando Rh/TPPTS/CTCA em sistemas bifásicos água-tolueno.....	542
Hidrogenação do hex-1-eno catalisada por $\{(h5-Cp^*)_2Rh_2(\mu_2-Cl)_3\}PF_6$ no sistema de fases n-heptano/MeOH+PEO 3350.....	548
Interação de monoterpenos com o sistema catalítico Wacker.....	552
Obtenção de um catalisador metaloporfirínico, quiral e inédito, derivado da meso-tetraquis(3-carboxifenil)porfirina – H_2T3CPP . Aplicação na oxidação de ciclo-hexano.....	559
Oxidação de ciclo-hexeno catalisada por manganês-porfirinas derivadas da meso-tetraquis(3-piridil)porfirina – H_2T3PyP : estudo comparativo entre os doadores de oxigênio PhIO e $PhI(OAc)_2$ e influência do imidazol.....	563
Oxidação de monoterpenos catalisada por paládio: Síntese de éteres alílicos do limoneno.....	569
Oxidação do Cicloexano Catalisada por Complexo Binuclear de Fe (III) Biomimético a Enzima MMO.....	575
Oxidação do linalol catalisada por $Pd(OAc)_2$ em metanol.....	579
Oxidação Seletiva do Cicloexano Catalisada por Complexos de Ferro(III).....	583
Oxidação "verde" de 2-propanol com H_2O_2 catalisada por Mn-TMTACN-ácido oxálico na ausência de solvente.....	588
Polimerização do Etileno Utilizando $\{TpMs^*\}V(L)Cl_2$ (L = tBu, O) Suportado <i>in situ</i> em Sílica Modificada com MAO.....	592
Produção de Polietileno Linear de Baixa Densidade a Partir do Eteno Utilizando a Combinação de Catalisadores $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2(4\%)$ e $\{Tp^{Ms}\}NiCl$	598
Reação de acoplamento entre haletos de benzilas e ácidos arilborônicos catalisada pelo sistema $Pd(OAc)_2/PPh_3$	604
Reações de epoxidação utilizando como catalisadores complexos de ferro não-heme em meio homogêneo e imobilizados em sílica gel.....	610

Síntese de um complexo diimínico de samário(III) e sua aplicação na polimerização de metacrilato de metila.....	614
Síntese e Avaliação do Metaloceno $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ na Polimerização de Etileno sob Alta Temperatura e Pressão.....	618
Sistemas catalíticos heterogêneos a base de Pt para la hidrogenación enantioselectiva de compuestos carbonílicos proquirales.....	623
Telomerização do isopreno com álcoois empregando-se as superbases de Verkade: efeito da variação da base e da temperatura.....	628
Telomerização do isopreno com metanol catalisada por paládio na presença de carbenos N-heterocíclicos: uma rota para novos produtos.....	633

CINÉTICA, MODELAGEM

Esterificação Heterogênea para Produção De Biodiesel: Estudo Cinético.....	638
Estimação de Parâmetros Cinéticos na Esterificação Homogênea para Produção de Biodiesel.....	643
Estudo da Remoção do Enxofre da Gasolina Utilizando Zeólita Beta como Adsorvente.....	648
Hidrogenación de ácido oleico sobre superficies de paladio: estudio teórico.....	653
Kinetic Study of Vitamin K3 Synthesis Over Ti-MCM-41.....	658
Modelización cinética y simulación de reacciones de Claisen-Schmidt atalizadas por hidrotalcitas.....	664
Modelos Termodinâmicos Aplicados à Catálise: Modelagem da Adsorção de Fenol em Carvão Ativo – Ambiente Salino.....	670
Optimización por Diseño de Experimentos, de la funcionalización de Metano empleando Etano como co-reactante.....	676
Oxidação total do metano: estudo teórico através da conservação da ordem de ligação.....	682

OUTROS

Caracterización EXAFS de catalizadores de carbonilo de cobalto confinados en mesoporosos MCM-41.....	688
Catalisadores de Titânio contendo ligante Tris(pirazolil)borato: Investigação espectroscópica e polimerização do etileno variando solvente e tipo de cocatalisador.....	692

Conversão de β -pineno a α -terpineol por catálise microbiológica (<i>Aspergillus niger</i> ATCC 9642).....	698
Desidrogenação do Etilbenzeno Sobre Carvão Ativado Polimérico Esférico.....	703
Esterificação de ácidos graxos de palma via catálise Heterogênea.....	709
Esterificación de ácido oleico y etanol en medio libre de solvente utilizando lipasa de <i>Candida antarctica B</i> soportada en quitosano.....	713
Estudo de Adsorventes Bimetálicos Zn-Ni/NaY para Remoção de Enxofre na mistura Ciclo hexeno-propanotiol.....	718
Estudo de catalisadores homogêneos na produção de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos.....	723
Estudo Eletroquímico das Espécies Catalíticas de Titânio(IV) contendo o ligante Tris (pirazolil) borato.....	727
Experimentos em catálise heterogênea para o ensino de graduação: um sistema simples utilizando apenas um cromatógrafo a gás.....	732
Homogeneous Catalyst for the Esterification of High Free Fatty Acid Content's Oils.....	737
Inmovilización de lipasa de <i>Pseudomonas fluorescens</i> en quitosano en polvo. Aplicación en reacciones de esterificación.....	742
Mecanismo de Crescimento de Nanofibras de Carbono sobre Ni/C.....	748
Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C pelo método da redução por álcool para aplicação como ânodo na oxidação direta de etanol em células a combustível.....	753
Preparação e Caracterização de Catalisadores TiO_2 e Ag/TiO_2 : Comparação entre o método da impregnação e o método sol-gel.....	758
Síntese de MCM-41 Apresentando Diferentes Tamanhos de Poros e Propriedades Ácidas.....	764
Síntese de Surfactantes Altamente Biodegradáveis pela Transesterificação de Ésteres de Ácidos Graxos com Sacarose.....	769
Síntese enzimática de hexadecanoato de etila utilizando planejamento experimental.....	776
Síntesis y caracterización de catalizadores ácidos obtenidos a partir de CF_3SO_3H soportado sobre titania mesoporosa.....	782

OXIDAÇÕES, CATÁLISE AMBIENTAL

A Estabilidade Térmica de Sistemas CeO ₂ -ZrO ₂	788
Abordagem Molecular na Estimação de Dados Cinéticos no Craqueamento de Hidroperóxidos.....	794
Aplicação da TiO ₂ /Cr-MCM-41 irradiada por luz visível na degradação de poluentes.....	800
Arcillas Pilareadas con Fe en la Oxidación total de Propano.....	806
As condições de preparação e os catalisadores de ouro suportados em óxido de zinco.....	810
Atividade fotocatalítica de nanopartículas de TiO ₂ dispersas em matriz de sílica.....	815
Avaliação da atividade catalítica do Pd suportado em MCM-41 na combustão do metano.....	819
Caracterização de Catalisadores à Base de Níquel Suportado em Óxido de Lantânio para a WGSR.....	825
Caracterização por XANES e EXAFS de magnetitas dopadas com cobalto Co _x Fe _{3-x} O ₄ (0 ≤ x ≤ 0,75) com propriedades catalíticas.....	831
Catalisador de Jacobsen Ocluído em Membranas de PDMS: Um Sistema Eficiente para Oxidação de Alcanos e Alcenos por Diferentes Oxidantes.....	835
Catalisadores de Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ para síntese de metanol. Parte I - Preparo e caracterização.....	841
Catalisadores de Paládio suportados sobre MCM-41 para Decomposição de NO.....	847
Catalisadores de TiO ₂ e Ag/TiO ₂ Aplicados na Redução do Cromo (VI) a Cromo (III).....	852
Catalizadores basados en Manganese y Cobre o Níquel o Hierro para oxidación total: Síntesis y caracterización.....	859
Catalisadores Pd/γ-Al ₂ O ₃ , Pd-Sn/γ-Al ₂ O ₃ y Pd-Cu/γ-Al ₂ O ₃ Aplicados a La Denitrificación de Agua.....	865
Combustão Catalítica do Metano sobre Catalisadores PdO/Al ₂ O ₃ : Efeito da Dispersão do PdO sobre as Propriedades Catalíticas.....	870
Combustão do metano sobre perovskitas contendo cério.....	876
Combustión de alcanos livianos sobre catalizadores de Pt en distintos soportes.....	882
Combustión de hollín usando Co, Ba, K/ZrO ₂ como catalizador.....	888

Decomposição Fotocatalítica do Corante Alimentício Amarelo Crepúsculo na Presença de TiO ₂	893
Degradação de contaminantes orgânicos em meio aquoso utilizado oxigênio molecular em presença de Fe _{3-x} M _x O ₄ (M=Co ou Ni) como catalisadores.....	898
Degradação do Fenol via Fotocatálise Heterogênea.....	903
Degradação Fotocatalítica de Gasolina Sintética em Água.....	909
Degradação Fotocatalítica do Herbicida 2,4-D na Presença de TiO ₂ Promovido com Prata.....	915
Degradação fotocatalítica de um efluente da indústria têxtil.....	921
Degradação fotoeletrocatalítica de soluções aquosas de cânfora.....	927
Desarrollo de monolitos de PdCo/circonia sulfatada para la Reducción Selectiva de NO.....	931
Desativação de Aditivos Redutores de Emissões de SOx em FCC.....	936
Efecto promotor del potasio en catalizadores de cobre soportado sobre zirconio para la combustión catalítica de material particulado.....	942
Efeito da Adição de Césio na Dessorção de Etileno e Oxigênio a Temperatura Programada sobre Catalisadores de Prata.....	948
Efeito da Adição de Nióbio em Catalisadores do Tipo Co/γ-Al ₂ O ₃ Preparados por Sol-Gel na Reação de Combustão do Metano.....	954
Efeito da Composição das Correntes do Conversor das Unidades de FCC no Desempenho Catalítico de Aditivos DESOX.....	960
Efeito da Temperatura de Calcinação da Alumina no Desempenho da Epoxidação Catalítica do Cicloocteno com H ₂ O ₂ Aquoso 70 %.....	966
Eliminación de hollín de motores diesel: desarrollo de catalizadores soportados en monolitos cerámicos.....	972
Epoxidação de <i>cis</i> -cicloocteno com <i>tert</i> -butilidroperóxido, usando Nb-MCM-41 silanizada como catalisador.....	983
Estabilidad de catalizadores Ba, K/CeO ₂ durante la combustión de hollín de diesel.....	988
Esterificação de ácido graxo de palma utilizando catalisadores heterogêneos.....	993
Estudio de la desactivación de Co- y Pt, Co-Mordenita en la RCS de NO _x con CH ₄	999

Estudo cinético da degradação de BTX pelo processo de Fenton.....	1004
Estudo Comparativo entre a Fotocatálise e a Cloração para a Degradação do Corante FD&C Blue 1.....	1008
Estudo da atividade fotocatalítica do Nb ₂ O ₅ puro e combinado ao TiO ₂ na fotodegradação do fenol.....	1013
Estudo da degradação de cânfora por processo de fotocatalise heterogênea utilizando TiO ₂ e ZnO como fotocatalisadores.....	1020
Estudo das condições reacionais para a hidrodesscoloração do pentaclorofenol com catalisadores de paládio.....	1025
Estudo do efeito do suporte e do teor de níquel em catalisadores para a Oxidação Parcial do Metano.....	1031
Estudos cinéticos e mecanismo de oxidação de compostos orgânicos através de um novo sistema Fenton heterogêneo baseado em Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ /H ₂ O ₂	1037
Fotocatalisadores Flutuantes baseados em Compósitos TiO ₂ /PEBD: Uma Nova Tecnologia para o Tratamento de Águas.....	1043
Fotocatálise heterogênea: aplicação para remoção de efluente têxtil sintético com catalisadores de óxidos de titânio obtidos pelo método sol-gel.....	1048
Fotocatálise com AEROXIDE® TiO ₂ P25 e luz solar na remediação de solos do norte do Paraná contaminados com petróleo.....	1053
Imobilização do Catalisador de Jacobsen em Matriz de Alumina e Estudo Catalítico na Oxidação de Hidrocarbonetos.....	1059
Cloração Oxidativa Regiosseletiva do Eugenol Catalisada pelo CuCl ₂	1064
Influência da acidez do suporte na redução de NO _x com etanol.....	1069
Influência das condições analíticas na avaliação da performance do catalisador Mo/Al ₂ O ₃ na oxidação de material particulado diesel.....	1075
Infrared study of the thermal decomposition of methanol over a Pd/α,β-Ga ₂ O ₃ catalyst.....	1081
Investigação das causas de desativação de catalisadores automotivos comerciais envelhecidos em banco de provas.....	1088
Novos materiais baseados em nióbia e óxidos de ferro para degradação catalítica de corantes em meio aquoso.....	1094
Oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso com peróxido de hidrogênio utilizando bases como catalisadores.....	1099

Oxidação parcial do etanol sobre catalisadores à base de Fe e Mo.....	1103
Oxidação Seletiva de Benzeno a Fenol Utilizando Catalisadores Metaloporfirínicos.....	1109
Oxidação total do tolueno em catalisadores de metais nobres e óxidos de cobre e de vanádio.....	1114
Oxidación catalítica de α-Pineno con Ti MCM41.....	1119
Oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles (COV) usando perovskitas La _{1-x} Ca _x FeO ₃	1124
Oxidación de alcoholes, con peróxido de hidrógeno, usando eteropolícompuestos tipo Keggin.....	1130
Oxido mixto de Ce/Zr como catalizador en la oxidación de metano.....	1136
Óxidos do tipo Perovskitas para reação de redução de NO com CO.....	1141
Preparação de Perovskitas LaMnO ₃ Suportadas para a Oxidação do Metano.....	1147
Redução de NO a N ₂ com propano sobre catalisadores de V ₂ O ₅ /TiO ₂ obtidos pelo método sol-gel.....	1153
Redução de Óxido Nítrico com Coques de Turfa Impregnados com Metais.....	1158
Redução Fotocatalítica do Hg (II) na Presença de TiO ₂ e Ag/TiO ₂	1163
Remoção Catalítica de Nitratos Utilizando Catalisadores Suportados em Nióbia e em Alumina.....	1169
Remoção de CO de mistura de gases e acoplamento de uma célula a combustível do tipo PEM.....	1175
Síntese, Caracterização e Estudos Fotocatalíticos de Compósitos SnS/TiO ₂ e SnO ₂ /TiO ₂	1180
Síntese, Caracterização e Propriedades Fotocatalíticas do Compósito Sulfeto de Cádmio/Dióxido de Titânio (CdS/TiO ₂).....	1184
Síntesis hidrotérmica de mordenita sobre soportes metálicos: Caracterización.....	1189
Sistema Catalítico Inovador Fe _{3-x} Co _x O ₄ para a Oxidação Seletiva do 3-careno com dióxigênio.....	1193

ÓXIDOS, CARBETOS, SULFETOS

Acoplamento oxidativo do metano sobre La-Mg. Influência da preparação do catalisador e das condições de reação.....	1198
---	------

Atividade de Catalisadores NiW e NiMo/alumina em Reações de Hidrotratamento em Fase Gasosa e em Fase Líquida.....	1203
Avaliação de Catalisadores do Tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ na Reação de WGS	1209
Avaliação de Catalisadores Sulfatados na Transalquilação do Trimetilbenzeno com Benzeno.....	1215
Caracterização de Óxidos Mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Obtidos pelo Método Sol-Gel: Efeito do Teor de CeO_2 , Temperatura e Atmosfera de Tratamento Térmico.....	1221
Caracterização e Propriedades Catalíticas de $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ na Reação de Decomposição do Isopropanol.....	1227
Caracterização por XANES e EXAFS de óxidos mistos de titânia-alumina.....	1233
Carbeto de Molibdênio em Zeólita Y como Catalisador na Reação de Acoplamento Não-Oxidativo de Metano.....	1239
Catalisadores bifuncionais a base de platina suportada em óxidos do tipo $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$: síntese e determinação das propriedades superficiais.....	1245
Conversão de Moléculas Nitrogenadas sobre Nanopartículas de RuS_2 encapsuladas em Zeólita Y: Distribuição de Produtos e Atividade Catalítica.....	1251
Desenvolvimento de um novo e versátil método de obtenção de macroesferas mesoporosas de Al_2O_3 e $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ com potenciais aplicações catalíticas.....	1257
Efecto del hidrógeno spillover en la selectividad y sinergismo entre CoS_x y MoS_2 o WS_2 en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.....	1263
Efeito do Método de Incorporação de Metais de Transição (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} e Cr^{3+}) nas Características dos Compostos Tipo Hidrotalcita.....	1269
Estudio Comparativo de Hidróxidos de Doble Capa de Mg-Cu-Al y Mg-Cu-Cr	1275
Efeitos do Suporte e dos Precursores de Cromo e Potássio em Catalisadores de Cromo para Desidrogenação de Propano.....	1281
Estudio sobre la conveniencia del agregado de Ni o Pt a $\text{WO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ en reacciones de hidroisomerización-craqueo de parafinas pesadas.....	1287
Estudo das condições operacionais nas reações do etanol sobre catalisador Zn-Mg-Fe.....	1293
Influência da temperatura e do agente precipitante na atividade catalítica de óxidos de ferro na desidrogenação do etilbenzeno.....	1299
Influência do teor de neodímio nas propriedades catalíticas da hematita na produção de estireno.....	1305

Influências do CuO sobre o Nb_2O_5 nos Catalisadores Contendo $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	1311
O Na e as propriedades físico-químicas do sistema Mo/SnO_2	1316
Oxcarbeto bimetalicos Mo-W com altas áreas específicas-avaliação catalítica na reação de hidrogenação do benzeno.....	1322
Oxcarbeto bimetalicos Mo-W com altas áreas específicas – influência do método de preparação do óxido precursor e do agente carburante.....	1328
Preparação de catalisadores WO_x/ZrO_2 por espalhamento térmico na presença de vapor d'água.....	1344
Preparação de Magnetita, Ativa na Reação de HTS, a partir de Precursores Impregnados com Acetato de Cobre.....	1340
Preparação e Caracterização de Catalisadores $\text{VO}_x/\text{Mg}_y\text{AlO}_x$: Influência da Composição Química na Reação de Decomposição do Isopropanol.	1345
Produção de H_2 para Células a Combustível a partir da Oxidação Parcial do Metano em Catalisadores $\text{Mo}_2\text{C/CeO}_2$	1351
Síntese de metilaminas catalisada por óxidos mistos de Cu, Mg e Al derivados de hidrotalcitas.....	1357
Síntesis de precursores de catalizadores cobre-cerio usados en la oxidación selectiva de CO en presencia de H_2	1363
Uso de compostos heterogêneos metálicos como catalisadores na reação de transesterificação de óleos vegetais.....	1368
Utilização de XAS e RMN de ^{27}Al na caracterização de espécies carburadas de molibdênio suportadas em NaH-USY.....	1373

PENEIRAS MOLECULARES, ARGILAS, HETEROPOLIÁCIDOS, CATÁLISE ÁCIDO-BASE

A Formação de $[\text{H}^+]$ -Magadiita: Um Potencial Catalisador Lamelar Ácido.....	1380
Acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético na presença de ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica.....	1386
Al-MCM-41 como Suporte de Cp_2ZrCl_2 para Reações de Polimerização.....	1390
Alquilação de Friedel-Crafts do Tolueno com haletos de tert-Butila utilizando a Zeólita FeY: Efeito do tipo de halogênio no mecanismo da reação.....	1396
Análises Térmica e Espectroscópica de Zeólitas Y Modificadas Utilizando Piridina como Molécula Prova.....	1400

Avaliação do sistema Na/Nb ₂ O ₅ na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel.....	1406
Benziilação e Benzoilação de Friedel-Crafts do etil-benzeno catalisada pela zeólita FeY.....	1412
Carbono poroso preparado por moldagem de nanoesferas com estrutura MCM-41 ou MCM-48.....	1416
Catalizadores Bifuncionales de Acidez Regulada a base de WO _x -SO ₄ -ZrO ₂ para Isomerización de Cortes Pesados de Refinería.....	1422
Comprehensive experimental and DFT study of benzene partial oxidation by N ₂ O over H-ZSM5 : an electrophilic aromatic substitution?.....	1428
Conversão do etanol em hidrocarbonetos sobre diferentes zeólitas.....	1434
Degradação Catalítica de Polietileno de Alta Densidade Sobre Peneiras Moleculares Tipo HAIMCM-41.....	1439
Degradação Catalítica de Polipropileno sobre Zeólitas ZSM-12 e ZSM-5 para Produção de Petroquímicos e de Gasolina Isenta de Enxofre.....	1444
Efeito da acidez da zeólita HZSM5 na desidratação do etanol a eteno.....	1450
Efeito da adição de mesitileno na síntese da Si-MCM-41.....	1456
Efeito da modificação da acidez da zeólita HZSM5 na hidroconversão do n-heptano e do n-decano.....	1462
Efeito da troca iônica com lítio em zeólitas HZSM5, HBeta e HUSY na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano.....	1468
Efeito das Condições de Síntese em Argilas Pilarizadas com Zircônio.....	1474
Efeito do teor de níquel no desempenho de catalisadores à base de mordenita na transalquilação do trimetilbenzeno.....	1480
Estudio de la influencia de distintas variables de síntesis sobre las propiedades estructurales y catalíticas de materiales mesoporosos que contienen Ti.....	1486
Estudio del mecanismo de desactivación de los catalizadores sólidos ácidos en la reacción de acilación de fenol con ácido acético.....	1492
Estudo da Acidez do H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ Suportado em Nióbia.....	1498
Estudo da Atividade de Argilas Montmorilonita Modificadas na Abertura de Epóxidos Derivados de Óleos Vegetais.....	1504

Síntese das Zeólitas X, A, Sodalita, P e Analcima a partir de um caulim natural.....	1508
Estudo do efeito do hidróxido, fonte de sílica, fonte de nióbio e temperatura na síntese da Nb-MCM-41.....	1514
Estudo Teórico da Reação de Clorometano em Zeólita Y Trocada com Íons Metálicos: Efeito do Cátion de Compensação.....	1519
Estudos Espectroscópicos e Térmicos de Zeólita ZSM-5 Suportada com Nióbio.....	1525
Funcionalización de metano utilizando gasolina natural como co-reactante.....	1531
H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ·24H ₂ O. Un catalizador ácido sólido eficiente para la preparación de difenilmetiléteres de alcoholes y fenoles.....	1536
Hidrogenação de Tolueno sobre Zeólitas Y contendo Ni e Pd.....	1541
Hidroisomerização do n-heptano e do n-decano sobre misturas mecânicas de Pt/Al ₂ O ₃ e zeólitas HZSM5 e HBeta modificadas com fósforo.....	1547
Hidroisomerização-craqueamento de n-Decano Sobre Zeólitas Bifuncionais.....	1553
Influência da composição da mistura reagente na síntese de zeólitas a partir de xisto retortado.....	1559
Influência da fonte de Ti nas amostras de Ti-MOR com Si/Al=5,25 e 3%Ti.....	1566
Influencia del soporte en catalizadores basados en heteropoliácidos Keggin usados para la obtención de metanetol.....	1572
Interação vanádio/cério em sistemas V-Ce-HUSY preparados mediante diferentes métodos de introdução de cério.....	1578
Isomerização do Óxido do α-Pineno ao Aldeído Canfolênico Catalisada por Heteropoliácido.....	1584
Isomerización de n-pentano sobre intercrecimientos FAU/EMT.....	1590
Mesostructuration of Mordenite Zeolite Nanoparticles.....	1596
Obtenção de heteroestruturas porosas a partir de CTA ⁺ -magadiita.....	1602
Obtenção de hidrocarbonetos líquidos a partir de etanol usando zeólitas [Fe,Al]ZSM-5 obtidas por síntese direta.....	1607
Obtenção do (-)-Isopulegol pela Ciclização do (+)-Citronelal Catalisada por Heteropoliácido.....	1612
Óxidos Metálicos (Cu, Co, Fe)/HZSM-5 para a Redução Seletiva de NO a N ₂ com Propano.....	1618

Peneiras moleculares de carbono: novas rotas de síntese e estudo espectroscópico.....	1624
Preparação da Zeólita Beta e Troca Iônica com Ferro: caracterização.....	1630
Preparação e caracterização de catalisadores de molibdênio suportado em peneiras moleculares do tipo Al-SBA-15.....	1636
Preparação e Caracterização de um Adsorvente Zeolítico Para Remoção de H ₂ S do Gás Natural.....	1642
Preparação, caracterização e estudo da atividade catalítica de catalisadores de cobalto e níquel suportados na zeólita HZSM-12 na isomerização de n-hexano.....	1647
Preparation and characterization of Na-AMCM-41 catalytic material as a polyaniline host.....	1653
Processamento de derivados minerais para aplicações na reforma a seco do metano.....	1659
Producción de biodiesel a partir de materias primas alternativas: combinación de catálisis ácida y alcalina.....	1665
Propriedades ácidas da peneira molecular HAIMCM-41 obtida com diferentes razões Si/Al.....	1670
Estudo Teórico da Reação de Halogenetos de Butila sobre um Modelo Finito da Zeólita NaY: Efeito do Átomo de Halogênio.....	1674
Retroaldolização do Diacetona Álcool como Reação Modelo para Caracterização da Basicidade de Óxidos.....	1680
Sílica Mesoporosa Contendo Cátion Tensoativo: um Eficiente Catalisador Básico.....	1686
Silicalita-1 mesoporosa preparada por nano-moldagem seqüencial.....	1692
Síntese "One-pot" do Éter Di-isobornílico a partir do Canfeno Catalisada por Heteropoliácido.....	1698
Síntese da Nb-MCM-41 com nova fonte de nióbio e aplicação em epoxidação catalítica.....	1704
Síntese da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 a temperatura ambiente.....	1710
Síntese da Si- e Ti-MCM-41 e aplicação à epoxidação do ciclo-hexeno.....	1714
Síntese de Mordenita empregando argila como fonte de Al e Si.....	1720

Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas do Tipo Al-MCM-41 com Agente Direcionador de Baixo Impacto Ambiental.....	1725
Síntese de zeólitas a partir de uma sodalita nacional.....	1730
Síntese, caracterização e avaliação da estabilidade hidrotérmica de materiais mesoporosos com estrutura MCM-41 contendo terras raras.....	1735
Síntesis de azlactonas catalizada por heteropoliácidos soportados sobre sílice-alúmina.....	1741
Síntesis de hidrotalcitas en presencia de microondas de potencia variable.....	1747
Síntesis de valiosas cetonas α,β -insaturadas sobre catalizadores basados en MgO promovido con Li.....	1751
Sólidos micro-mesoestruturados ZSM-5/SBA-15 obtidos por cristalização secundária.....	1757
Sólidos micro-mesoporosos preparados por mesoestruturação de sementes de zeólitas ZSM-5.....	1763
The Transformation of n-butane Over Iron Modified Modernite.....	1769
Transesterificação do Óleo de Soja com Metanol Catalisada por Óxidos Básicos.....	1775
Transformações em Interfaces Sólido-solução para Produção de Peneiras Moleculares: o SAPO-44.....	1781
Troca Iônica de Faujasitas com Cátions Orgânicos: a Zeólita NaY.....	1787

RECENTES RESULTADOS DE PESQUISA

Aplicação da matriz 10% V ₂ O ₅ /TiO ₂ na imobilização dos microrganismos <i>Serratia rubidaea</i> CCT 5732 e <i>Klebsiella marcescens</i>	1794
Avaliação de catalisadores do tipo Fe/Nb ₂ O ₅ na reação de Fischer-Tropsch usando TPSR.....	1796
Caracterização de Catalisadores de Níquel Promovidos com Niobia para a Reforma do Metano com Vapor.....	1798
Catalisadores suportados em CeZrO ₂ para veículos movidos a gás natural.....	1800
Catalisadores tipo perovskita para a redução de NO a N ₂ com CO.....	1802
Correlação entre Conversão Catalítica e Parâmetros de Acidez de Catalisadores Heterogêneos.....	1804

Efeito do alumínio nas propriedades catalíticas de nanopartículas de platina suportadas em zircônia na geração de hidrogênio.....	1806
Efeitos do cloro sobre a atividade do catalisador $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$	1808
Eliminação de CO em mistura de gases para alimentação de células a combustível.....	1810
Epoxidação biomimética de propenil benzenos naturais com $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Cl}]$	1812
Estudio de catalizadores de Pd-MeO_x (Me=Cu,Co,In) para la eliminación de nitratos en agua.....	1816
Estudo da influência da quantidade de água e da hidratação do ALPO-kanemita precursor na síntese de SAPO-35.....	1818
Estudo do perfil de temperatura do processo de reforma autotérmica do metano sobre $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1820
Glicólise do PET-Poli(tereftalato de etileno) catalisada por fosfato de níbio.....	1822
Influência dos parâmetros de síntese nas propriedades físico-químicas de SnO_2	1824
Investigação sobre as interações entre hidrotalcitas e vanádio.....	1826
Modelagem cinética da reação de isomerização do n-hexano sobre o catalisador 1% Pt/HMOR.....	1828
Oxidação Seletiva do Cicloexano Catalisada por Complexos de Ferro(III) Livres e Encapsulados em Zeolita Y.....	1830
Oxidación de dibenzotiofeno sobre catalizadores heteropoliácidos (HPA).....	1832
Papel do coque na desativação de um catalisador automotivo empregado na indústria automobilística brasileira.....	1837
Preparação de catalisadores de nanopartículas de maghemita suportadas em γ -alumina a partir de fluidos magnéticos.....	1839
Preparação de Catalisadores de Paládio e Cobre suportados em TiO_2	1841
Produção de etilbenzeno sobre catalisadores do tipo Pt/KY.....	1843
Produção de Hidrogênio Através de Reforma a Vapor de Etanol: Utilização de Catalisador de Ni-Cu Suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1846
Síntese e Estudo Catalítico de um Novo Complexo Mononuclear de Cu (II).....	1848
Zirconia estabilizada com ítria pelo método dos precursores polimericos: Caracterização.....	1850

TRABALHOS CIENTÍFICOS

CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS

Catalytic oxidation of NO to NO_2 in three post combustion treatments of engine emissions.....	1891
Nanotechnology and Heterogeneous Catalysis.....	1897
Deactivation of Fe Fischer-Tropsch Catalysts and Implications for Design.....	1899
Towards Rational Ligand Design for Catalysis: Experimental and Theoretical Studies.....	1900
Fine Chemical Transformation Using Heterogeneous Catalysis : on the Examples of Fragrances and Flavours.....	1901
Hydrogen production for fuel Cells	1902

TRABALHOS CONVIDADOS

Catálisis básica por óxidos - Caracterización y aplicaciones.....	1911
Structural Characterization of the M1 and M2 Phases in the Mo-V-Nb-Te-O Propane (Amm)Oxidation System - Unraveling the Role of Nb.....	1913
Uso de Co/Soportes Mesoporosos para la Transformación de Gas de Síntesis a Combustible Diesel.....	1914
Influência dos aditivos titânio e lantanídeos na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de rutênio.....	1920
Avaliação do sistema $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ suportado em MCM-41/ $\text{Me}_2\text{PhNH.B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ / TIBA na polimerização de etileno sob condições rigorosas de temperatura e pressão.....	1926

CATALISADORES METÁLICOS, HIDROGENAÇÕES, REFORMA/ GTL

Acoplamento da oxidação parcial e reforma do metano em catalisadores suportados de platina.....	1
Aplicação de carbetos mistos de Mo/W na reação de reforma a vapor de metano.....	7
Aplicação de catalisadores de cobalto obtidos a partir de precursores do tipo hidrotalcita na reforma a vapor do metano com baixa razão de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	12
Ativação de Metano: Efeito da Presença de Cátions Alcalinos nas Propriedades Superbásicas do MgO	18



Acoplamento da oxidação parcial e reforma do metano em catalisadores suportados de platina

Mariana de Mattos V. M. Souza^{1,2*}, Octávio R. de Macedo Neto¹ e Martin Schmal¹

¹NUCAT/PEQ/COPPE- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco G, sala 128, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

²Escola de Química- UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco E, sala 206, CEP 21940-900 Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

* E-mail: mmattos@eq.ufrj.br.

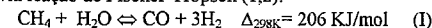
Resumo-Abstract

A reforma autotérmica do metano, combinando-se as reações de oxidação parcial e reforma do metano com CO₂ ou vapor, foi conduzida utilizando-se catalisadores de Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ e Pt/CeO₂, no intervalo de temperatura entre 300 e 900°C. A reforma autotérmica se processa em duas etapas que ocorrem simultaneamente: combustão total do metano e reforma do metano não-convertido com vapor e CO₂, sendo a conversão de O₂ 100% a partir de 450°C. Para o acoplamento com reforma com CO₂, o catalisador Pt/CeO₂ apresentou menor atividade inicial a 800°C, mas com a maior estabilidade em 40h de reação. Esse catalisador apresentou também o melhor desempenho na reação de acoplamento com reforma a vapor, a 800°C. A maior resistência à formação de coque do catalisador suportado em céria é devido às interações metal-suporte e a maior mobilidade do oxigênio na rede desse óxido.

Autothermal reforming of methane, combining partial oxidation and reforming of methane with CO₂ or steam, was carried out with Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ and Pt/CeO₂ catalysts, in temperature range of 300-900°C. The autothermal reforming occurs in two simultaneous stages: total combustion of methane and reforming of the unconverted methane with steam and CO₂, with the O₂ conversion of 100% starting from 450°C. For combination with CO₂ reforming, the Pt/CeO₂ catalyst showed the lowest initial activity at 800°C, but the highest stability over 40h onstream. This catalyst presented also the best performance for the reaction with steam at 800°C. The higher resistance to coke formation of the catalyst supported on ceria is due to the metal-support interactions and the higher mobility of oxygen in the oxide lattice.

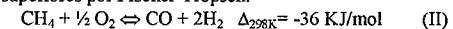
Introdução

Nos últimos anos tem-se buscado rotas alternativas para a conversão do gás natural (cujo principal constituinte é o metano) em gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, que pode ser utilizada industrialmente para a síntese de produtos químicos de alto valor agregado, como hidrocarbonetos e compostos oxigenados. A rota mais empregada para a produção de gás de síntese é a reforma do metano com vapor d'água, que apresenta altos custos operacionais devido à demanda energética e a razão H₂/CO produzida (cerca de 3) é muito alta para a síntese de combustíveis via reação de Fischer-Tropsch (1,2).

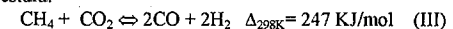


A oxidação parcial do metano apresenta-se como uma alternativa vantajosa do ponto de vista técnico e econômico: por sua natureza exotérmica requer menor esforço energético e a razão H₂/CO (cerca de 2) é mais

adequada à síntese de metanol e hidrocarbonetos superiores por Fischer-Tropsch:



A reforma com CO₂ também mostra-se vantajosa a algumas aplicações, pois a razão H₂/CO (em torno de 1) é mais adequada para certos processos industriais, como hidroformilação e síntese de ácido acético e éter dimetilico (3), além de suas vantagens ambientais, pois reduz as emissões de CO₂, principal causador do efeito estufa:



O acoplamento da reforma do metano com a oxidação parcial apresenta-se como uma alternativa vantajosa do ponto de vista técnico e econômico: redução da quantidade de energia requerida pelo processo devido à contribuição exotérmica da oxidação do metano (o processo é assim denominado autotérmico), menor consumo específico de reagentes e produção de gás de

sinthese com maior flexibilidade na razão H₂/CO (4,5). Com o processo autotérmico é possível obter uma maior flexibilidade na relação H₂/CO através da manipulação das quantidades relativas de O₂ e CO₂/H₂O presentes na alimentação (6). Além disso, a combinação das reações de reforma e oxidação permite um melhor controle da temperatura do reator e evita a formação de pontos quentes no catalisador, reduzindo assim a desativação catalítica (1,7). O processo autotérmico tem sido também apontado como o mais adequado para a geração de H₂ para células combustíveis automotivas, devido à maior compactidade e eficiência energética (8,9).

Embora o desenvolvimento de catalisadores a base de metais não-nobres, como Ni, Co e Fe, seja interessante do ponto de vista industrial, devido ao menor custo, numerosos estudos têm demonstrado que catalisadores de metais nobres (Pt, Ru, Rh, Pd) exibem maior atividade para estas reações e sofrem menor deposição de carbono residual (10-12). O suporte desempenha um papel fundamental no comportamento catalítico e a utilização de óxidos redutíveis, como ZrO₂ ou CeO₂, parece ser vantajosa em relação aos óxidos irredutíveis, como Al₂O₃ e SiO₂, pois são capazes de atuar como armazenadores de oxigênio (12,13). O papel desses óxidos está intimamente relacionado ao mecanismo bifuncional envolvido nessas reações: o oxigênio da rede dos óxidos reage com as espécies carbonáceas adsorvidas na fase metálica enquanto o óxido parcialmente reduzido é reoxidado pelo oxidante gasoso (O₂ ou H₂O/CO₂). A reação estaria ocorrendo portanto na interface metal-suporte (13,14).

No presente trabalho será investigado o papel dos óxidos redutíveis ZrO₂ e CeO₂ sobre a atividade e estabilidade dos catalisadores de platina suportados, durante combinação das reações de oxidação parcial e reforma do metano com CO₂ ou vapor. O desempenho desses catalisadores será comparado com o catalisador padrão Pt/Al₂O₃.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Foram empregados como suportes a alumina HARSHAW (200 m²/g), a zircônia (62 m²/g), obtida da calcinação ao ar, a 550°C por 2 horas, do hidróxido de zircônio (MEL Chemicals) e o óxido de cério (40 m²/g), obtido da calcinação ao ar, a 500°C por 2 horas, do nitrato amoniacal de cério-(NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (ALDRICH).

Os catalisadores metálicos foram preparados por impregnação seca dos suportes com solução aquosa de H₂PtCl₆.6H₂O (ALDRICH), seguido de secagem a 100°C por 16 horas em estufa e calcinação a 550°C por 2 horas, sob fluxo de ar. O teor nominal de platina foi de 1% em peso em todos os catalisadores.

Os catalisadores assim preparados serão referidos neste trabalho como PtAl para Pt/Al₂O₃, PtZr para Pt/ZrO₂ e PtCe para Pt/CeO₂.

Esses catalisadores foram caracterizados quanto à dispersão por quimissorção de H₂ e CO e quanto à redutibilidade por redução à temperatura programada (TPR), conforme apresentado em trabalho anterior (15). Os resultados de quimissorção encontram-se reproduzidos na Tabela 1, em que todos os catalisadores foram reduzidos a 500°C.

Tabela 1. Valores de quimissorção de H₂ e CO (em μmol/gram) (15).

Catalisador	Consumo de H ₂	H/Pt	Consumo de CO	CO:Pt
Pt/Al ₂ O ₃	22,3	0,87	35,7	0,70
Pt/ZrO ₂	8,8	0,34	60,9	1,19
Pt/CeO ₂	15,1	0,59	15,7	0,31

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica, com temperatura entre 300 e 900°C, em um micro-reator de quartzo de leito fixo. A massa de catalisador em todos os testes foi de 20 mg e a vazão total dos reagentes de 200 ml/min (WHSV= 160 h⁻¹). A água era introduzida mediante saturador com controle de temperatura por banho criostático.

Todas as amostras sofreram um pré-tratamento de secagem, que consistia em um aquecimento até 150°C (10°C/min), sob fluxo de N₂ (30 ml/min), mantendo-se esta temperatura durante 30 minutos. Foi utilizado para análise um cromatógrafo a gás em série com a unidade experimental, modelo CHROMPACK CP9001, equipado com coluna Haysep D e um detector de condutividade térmica. O gás de arraste utilizado foi o He.

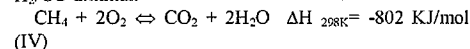
A quantidade de coque formada sobre os catalisadores após os testes de desativação a 800°C foi determinada através de análise termogravimétrica (TGA), usando o termoanalisador RIGAKU modelo TAS 100. As amostras eram pré-tratadas a 150°C em fluxo de nitrogênio e depois aquecidas até 800°C, na taxa de 10°C/min, sob fluxo de 15%O₂/N₂ (50 ml/min).

Resultados e Discussão

Acoplamento da oxidação parcial com reforma do metano com CO₂

As Figuras 1A e 1B apresentam uma comparação entre as atividades catalíticas para a reação de reforma autotérmica (oxidação parcial acoplada com reforma com CO₂), em termos de conversão de metano e razão H₂/CO nos produtos, respectivamente. Os catalisadores apresentaram atividades similares, sendo que o PtZr é o menos ativo a baixas temperaturas e o mais ativo em temperaturas superiores a 700°C. A atividade permanece praticamente constante no intervalo de temperatura entre 450 e 600°C, sobretudo para os catalisadores PtAl e PtZr, o que está relacionado com a combustão do metano a CO₂

e H₂O (reação IV). Com o aumento da temperatura, as conversões de CH₄ e CO₂ aumentam, enquanto a razão H₂/CO diminui.



A baixas temperaturas a razão H₂/CO é determinada basicamente pela oxidação parcial do metano e pela reação de deslocamento gás-água (shift- reação V):



A altas temperaturas, a razão H₂/CO está relacionada apenas à reforma com CO₂ (reação II). Usando a mesma razão de alimentação, Ruckenstein e Hu (16) obtiveram uma razão H₂/CO de 1,3 utilizando catalisadores de níquel, a 790°C. Esses catalisadores provavelmente têm maior atividade para a oxidação do metano que os catalisadores de platina descritos nesse trabalho.

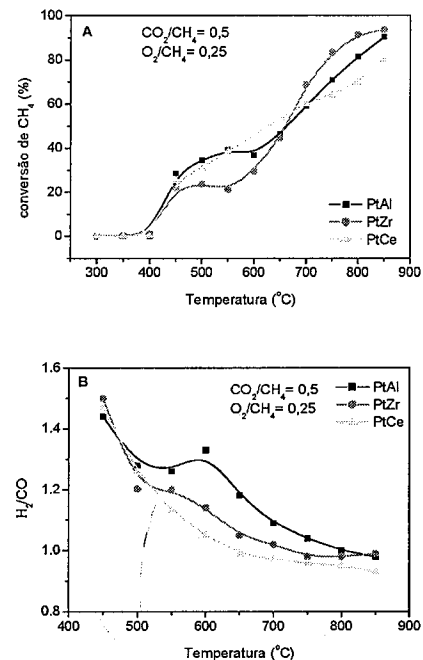


Figura 1. Atividade catalítica em termos de conversão de CH₄ (A) e razão H₂/CO (B) para a reação combinada de reforma com CO₂ e oxidação parcial, em função da temperatura (cada ponto foi tomado após 30 min de reação).

Diversos estudos na literatura apontam que a oxidação parcial do metano ocorre por um mecanismo indireto, em que o metano sofre inicialmente combustão total, seguido da reforma do metano não-convertido com H₂O e CO₂ formado previamente (17,18). A ocorrência desse mesmo

mecanismo para a reforma autotérmica do metano torna-se clara ao se analisar os perfis de composição em função da temperatura, para o catalisador PtCe, que são apresentados na Figura 2. A conversão de oxigênio é 100% a partir de 450°C. A produção de vapor inicia-se em 450°C e começa a diminuir a partir de 550°C, permanecendo constante até 800°C. Estes perfis confirmam que a combustão do metano é favorecida a baixas temperaturas, justificando assim a produção de H₂O e a menor conversão de CO₂.

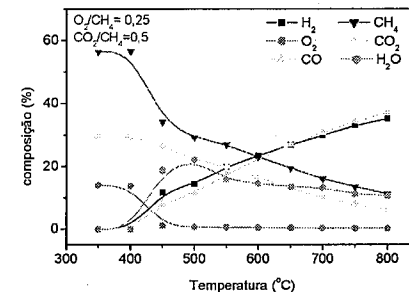


Figura 2. Perfil de composição para a reação combinada de reforma com CO₂ e oxidação parcial, como função da temperatura, para o catalisador PtCe.

Acoplamento da oxidação parcial com reforma do metano com vapor

As Figuras 3A e 3B apresentam uma comparação entre as atividades catalíticas para a reação de reforma autotérmica (oxidação parcial acoplada com reforma com vapor), em termos de conversão de metano e razão H₂/CO nos produtos, respectivamente. O catalisador PtZr apresentou a maior atividade a 400°C, com 20% de conversão de metano, mantendo esta conversão até 550°C. O catalisador PtCe se mostrou o mais ativo no intervalo de temperatura 450-650°C, enquanto a altas temperaturas o PtZr é ligeiramente mais ativo que o PtAl e PtCe. O patamar de conversão existente em temperaturas intermediárias (até 650°C) também pode ser associado à ocorrência da combustão total do metano (reação IV).

A alta razão H₂/CO observada a baixas temperaturas, sobretudo para o catalisador PtZr, sugere que a reação de shift ocorre paralelamente com a reforma do metano, como já havia sido observado na literatura (5,19). Ao mesmo tempo, o decréscimo da razão H₂/CO com o aumento de temperatura é consistente com o fato da reação de shift ser termodinamicamente desfavorável a maiores temperaturas.

A altas temperaturas a razão H₂/CO inferior a 2 (a 800°C essa razão é 1,4 para o PtZr e 1,6 para o PtCe)

indica que o reverso da reação de shift ocorre paralelamente com a oxidação parcial do metano.

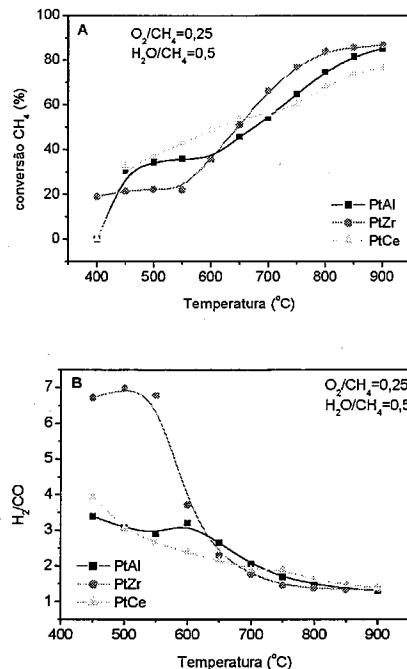


Figura 3. Atividade catalítica em termos de conversão de CH₄ (A) e razão H₂/CO (B) para a reação combinada de reforma com vapor e oxidação parcial, em função da temperatura (cada ponto foi tomado após 30 min de reação).

Testes de desativação

A comparação das estabilidades catalíticas para a reação combinada de reforma com CO₂ e oxidação parcial a 800°C é apresentada na Figura 4A. O catalisador PtCe apresentou a menor atividade inicial (73% de conversão) mas com a maior estabilidade ao longo de 40 h de reação (63% de conversão). Os catalisadores PtAl e PtZr desativaram rapidamente durante 40 h de reação, com taxa de desativação de 0,9 e 1,0%/h, respectivamente, enquanto o PtCe desativa apenas nas primeiras 6h de reação, permanecendo estável posteriormente. A quantidade de coque formada nestes catalisadores durante o teste de desativação foi determinada por análise termogravimétrica em atmosfera oxidante (Fig. 4B). A maior estabilidade do catalisador PtCe está realmente associada à menor formação de coque sobre esse sistema. Já para os catalisadores PtAl e PtZr houve uma perda de peso de cerca de 7 e 9%,

respectivamente, indicando uma significativa formação de coque sobre esses catalisadores (aproximadamente 2,2 mg coque/gcat.h).

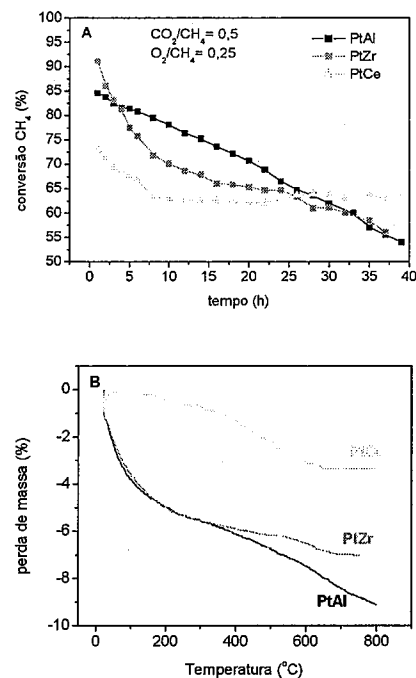


Figura 4. (A) Estabilidades catalíticas para a reforma autotérmica (oxidação parcial acoplada com reforma com CO₂) a 800°C. (B) Análise termogravimétrica dos catalisadores após o teste de desativação a 800°C (condições: 50 ml/min de 15%O₂/N₂).

A comparação das estabilidades catalíticas para a reação combinada de reforma com vapor e oxidação parcial a 800°C é apresentada na Figura 5A. Os catalisadores apresentaram atividades iniciais distintas, sendo o PtZr mais ativo, porém com maior taxa de desativação: 0,86%/h durante 28h de reação. O PtAl apresentou menor atividade inicial e taxa de desativação de 0,42%/h. O catalisador PtCe apresentou a melhor performance, com a conversão de metano diminuindo de 77 para 71% durante 30h de reação (taxa de desativação de 0,27%/h).

A desativação neste caso, também está basicamente associada à deposição de coque sobre a superfície ativa, sendo que a quantidade de coque formado foi determinada por análise termogravimétrica (Figura 5B). A maior estabilidade do catalisador PtCe está associada à

pequena formação de coque (cerca de 0,5 mg coque/gcat.h). Por outro lado, para os catalisadores PtAl e PtZr houve um decréscimo de peso de cerca de 15% e 19%, respectivamente, durante o tratamento oxidativo, o que indica que houve significativa formação de coque durante 30h de reação (5,1 e 6,6 mg coque/gcat.h). Além disso, observa-se que nesses catalisadores houve a formação de um coque altamente refratário, que só queima a partir de 550°C.

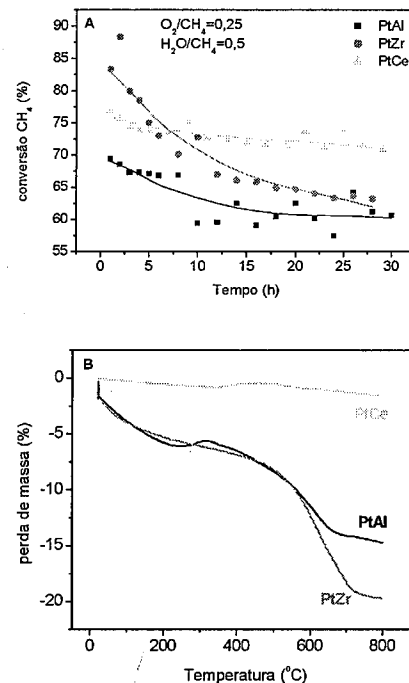
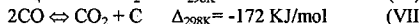
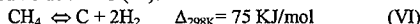


Figura 5. (A) Estabilidades catalíticas para a reforma autotérmica (oxidação parcial acoplada com reforma com vapor) a 800°C. (B) Análise termogravimétrica dos catalisadores após o teste de desativação a 800°C (condições: 50 ml/min de 15%O₂/N₂).

A deposição de carbono residual durante a reforma do metano pode ser proveniente tanto da decomposição do metano, quanto do desproporcionamento de CO (reação de Boudouard), que são termodinamicamente favoráveis abaixo de 900°C (20):



Cálculos termodinâmicos (20) mostraram que a extensão da deposição de carbono durante a reação de reforma diminui com o aumento da temperatura, em acordo com

numerosas observações experimentais (1,21). Esses resultados sugerem que o desproporcionamento de CO é o principal responsável pela geração de coque, pois como a reação é exotérmica, a constante de equilíbrio diminui se a temperatura aumenta.

A maior estabilidade do sistema Pt/CeO₂ na reforma autotérmica do metano pode ser atribuída à forte interação da platina com os centros cationicos Ce³⁺ presentes na superfície do suporte. Os sítios interfaciais Pt-suporte são capazes de promover a dissociação do CO₂, melhorando a estabilidade pelo deslocamento da reação de Boudouard (reação VII). Esse efeito havia sido verificado em nossos trabalhos anteriores para o sistema Pt/ZrO₂ na reforma do metano com CO₂ (22,23). Porém, o catalisador Pt/CeO₂ apresenta maior grau de redução e maior dispersão que o catalisador Pt/ZrO₂, conforme demonstrado por análises de TPR e quimissorção (15). Assim, a formação desses sítios interfaciais Pt-suporte seria favorecida neste catalisador. Além disso, sabe-se que a mobilidade do oxigênio na rede do CeO₂ é maior que no ZrO₂. A capacidade de troca de oxigênio da céria está associada ao mecanismo de armazenamento/liberação de O₂ devido ao par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ (24,25). Esse oxigênio seria também responsável pela remoção dos depósitos de carbono residual da superfície catalítica.

Conclusões

O suporte exerce grande influência sobre o desempenho catalítico durante a reforma autotérmica do metano. O catalisador Pt/ZrO₂ apresenta maior atividade inicial a altas temperaturas, mas desativa rapidamente devido à deposição de carbono residual. O catalisador Pt/CeO₂ é o mais estável para a reação de reforma autotérmica do metano, seja acoplado a oxidação parcial com a reforma com CO₂ ou vapor. Quanto ao mecanismo reacional, os perfis de composição mostraram claramente que a combustão do metano é a reação preferencial a baixas temperaturas, ocorrendo a reforma do metano restante com vapor e CO₂ na medida em que a temperatura aumenta.

A maior estabilidade do sistema suportado em CeO₂ é devido à interação Pt-suporte, formando sítios interfaciais que promovem a dissociação do CO₂, inibindo a formação de coque pelo deslocamento da reação de Boudouard, e também pela maior mobilidade do oxigênio na rede desse óxido.

Referências Bibliográficas

1. A.N.J. Van Keulen, M.E.S. Hegarty, J.R.H. Ross e P.F. van den Oosterkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, 107, 537.
2. J.R. Rostrop-Nielsen, *Catal. Today* 1994, 2, 257.
3. L.M. Aparicio, *J. Catal.* 1997, 165, 262.

4. S. Liu; G. Xiong; H.Dong; W. Yang, *Appl. Catal. A* **2000**, *202*, 141.
5. Z-W. Liu; K-W. Jun; H-S.Roh; S-E. Park, *J. Power Sources* **2002**, *111*, 283.
6. D.J. Wilhelm; D.R. Simbeck; A.D. Karp; R.L. Dickenson, *Fuel Proc. Tech.* **2001**, *71*, 139.
7. S. Ayabe; H.Omoto; T.Utaka; R.Kikuchi; K. Sasaki; Y. Teraoka; K. Eguchi, *Appl. Catal. A* **2003**, *241*, 261.
8. S.H. Chan; H.M.Wang; *Int. J. Hydrogen Energy* **2000**, *25*, 441.
9. S. Ahmed; M.Krumpelt; *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 291.
10. P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham, A.T. Ashcroft, *Catal. Today* **1992**, *13*, 417.
11. A. Erdöhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, *J. Catal.* **1993**, *141*, 287.
12. J.R. Rostrup-Nielsen, J.H. Bak Hansen, *J. Catal.* **1993**, *144*, 38.
13. R. Craciun, B. Shereck, R.J. Gorte, *Catal. Lett.* **1998**, *51*, 149.
14. J.H. Bitter, K. Seshan e J.A. Lercher, *J. Catal.* **1997**, *171*, 279.
15. M.M.V.M. Souza; M. Schmal, *Catal. Lett.* **2003**, *91*, 11.
16. E. Ruckenstein, Y.H. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 1744.
17. D. Dissanayaki; M.P. Rosynek; J. H. J. Lunsford, *Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3644.
18. E.P.J. Mallens; J.H.B. Hoebink; G.B. Martin, *Catal. Lett.* **1995**, *33*, 291.
19. M.E.S. Hegarty; A.M. O'Connor; J.R.H. Ross, *Catal. Today* **1998**, *42*, 225.
20. A.M. Gadalla, B. Bower, *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43*, 3049.
21. J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar, *Appl. Catal.* **1990**, *61*, 29.
22. M.M.V.M. Souza, D.A.G. Aranda, M. Schmal, *J. Catal.* **2001**, *204*, 498.
23. M.M.V.M. Souza, D.A.G. Aranda, M. Schmal, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4681.
24. M.H. Yao, R.J. Baird, F.W. Kunz, T.E. Hoost, *J. Catal.* **1997**, *166*, 67.
25. L.V. Mattos, E.R. de Oliveira, P.D. Resende, F.B. Noronha, F.B. Passos, *Catal. Today* **2002**, *77*, 245.



Aplicação de carbetos mistos de Mo/W na reação de reforma a vapor de metano

Thiago Christofoletti¹, José Mansur Assaf², Elisabete Moreira Assaf^{1*}

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Av. Trabalhador São-carlense, 400, São Carlos-SP, CEP 13560-970, * e-mail: eassaf@iqsc.usp.br

² Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Rod. W. Luiz, km. 235, São Carlos-SP, CEP 13565-905.

Resumo-Abstract

Carbetos mistos de molibdênio e tungstênio foram preparados através de carburização a 800°C. Os sólidos foram caracterizados por espectrometria por plasma induzido, difração de raios-X pelo método do pó, fisissorção de nitrogênio, reação na superfície a temperatura programada e foram testados na reação de reforma a vapor do metano. A análise de difração de raios-X indicou a presença de mistura das fases carbídicas de molibdênio e tungstênio β -Mo₂C, WC e α -W₂C. Análises de RSTP mostraram a presença de carbonos carbídico e livres. Os carbetos mistos mostraram-se ativos e estáveis na reação de reforma do metano. Os suportados apresentaram conversão de metano em produtos e rendimento em hidrogênio superiores aos não suportados.

Palavras Chave: carbetos mistos; reforma do metano; hidrogênio.

Molybdenum/tungsten mixed carbides were prepared by carburization at 800°C. The solids were characterized by plasma spectrometry, X-ray diffraction, nitrogen adsorption and temperature programmed surface reaction and applied to methane steam reforming. The X-ray diffraction showed a mixture of carbide phases of molybdenum and tungsten β -Mo₂C, WC and α -W₂C. The TPSR showed the presence of carbide and free carbons. The mixed carbides were actives and stables in methane reforming. The supported carbides presented methane conversion levels and hydrogen yield higher than the non-supported.

Key words: mixed carbides; methane reforming; hydrogen

Introdução

A reação de reforma a vapor de metano é uma das rotas mais usadas para a produção de hidrogênio (1). Esta reação é realizada a partir de hidrocarbonetos leves com vapor de água levando à formação do hidrogênio (H₂) como produto principal e monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO₂) como produtos secundários. O catalisador industrial, comumente utilizado, é o níquel suportado em alumina.

O gás hidrogênio encontra aplicação na síntese de metanol e amônia, na redução de compostos orgânicos (aldeídos e ácidos carboxílicos) e no uso complementar nas refinarias em reatores de craqueamento. Além disso, vários estudos têm sido realizados para aplicação de hidrogênio em células eletroquímicas, como fonte alternativa de energia.

A dificuldade no uso do catalisador de níquel está na sua desativação por reações de coqueificação. Por isso,

inúmeros trabalhos têm sido realizados visando melhorar a performance deste catalisador. Outras linhas de pesquisa têm optado pela busca de outros catalisadores que sejam ativos e se apresentem mais estáveis para esta reação. Uma das alternativas é a utilização de carbetos de metais de transição do grupo VI, como molibdênio e tungstênio. Carbetos de metais de transição são formados quando átomos de carbono, produzidos pela decomposição de hidrocarbonetos ou outras moléculas contendo carbono, são incorporadas aos sítios intersticiais do metal (2). Trabalhos anteriores (3,4) mostraram que os carbetos de molibdênio suportados e não-suportados mostraram-se estáveis e apresentaram conversões de metano em produtos superiores a 90% e rendimento em hidrogênio de 70%. Carbetos de tungstênio suportados também foram ativos e estáveis para esta reação, com conversão de metano da ordem de 80% e rendimento em hidrogênio de 60%. Tendo em vista que os carbetos apresentam, para uma série de

reações de interesse industrial, propriedades catalíticas atrativas no que se refere à atividade, seletividade, estabilidade e resistência ao envenenamento, este trabalho tem por objetivo preparar, caracterizar e avaliar, na reação de reforma a vapor de metano, catalisadores de carbeto misto de molibdênio e tungstênio, não-suportado e suportado em γ -alumina.

Experimental

Preparação dos catalisadores

O carbeto não suportado foi preparado a partir do processo de reação a temperatura programada, denominada carburização, com a passagem de fluxo de 4L/h de CH_4/H_2 (20%/80%, v/v) diretamente sobre a mistura dos óxidos de molibdênio (MoO_3) e de tungstênio (WO_3). A temperatura usada na carburização foi de 800°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min e o tempo de carburização foi 180 min.

Para obtenção do carbeto suportado, partiu-se de um suporte previamente preparado (γ -alumina - Degussa, 65-80 mesh), sobre o qual depositou-se o precursor da fase ativa. Foram utilizadas soluções de heptamolíbdat de amônio e meta-tungstato de amônio para a etapa de impregnação dos sais de Mo e W ao suporte, utilizando rotoevaporador a 65°C. Em seguida, realizou-se a secagem a 60°C por 24 h e pré-calcinação a 500°C por 3 h, obtendo-se os óxidos suportados na alumina. A carburização foi realizada nas mesmas condições aplicadas aos carbeto não-suportados.

Após a preparação, todas as amostras foram passivadas antes de serem submetidas aos diversos ensaios de caracterização descritos a seguir.

Caracterização dos catalisadores

Os sólidos foram caracterizados através das seguintes técnicas:

- espectrometria de emissão atômica por plasma induzido (ICP), para quantificar os metais presentes, utilizando-se um equipamento Atom Scan 25 Thermo Jarrel Ash;

- difração de raios-X (DRX), pelo método do pó, em difratômetro URD-6 Carl Zeiss-Jena, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, potência de 40kV, velocidade do goniômetro de 3°min⁻¹ no intervalo de 3 a 80°. A identificação das fases foi realizada utilizando-se dados da literatura (4);

- fisissorção de nitrogênio, para determinação da área superficial específica, utilizando-se o equipamento Nova Data Analysis 2.0;

- reação na superfície a temperatura programada com H_2 (RSTP), para avaliar a formação de carbonos superficiais. Este ensaio foi realizado, por quantificação do CH_4 formado, utilizando cromatógrafo a gás, com coluna peneira molecular 13X.

- análise elementar, para quantificar o carbono depositado na superfície dos carbeto. Foi realizada em

um analisador CE Instruments EA1110 CHNS-O, usando 3 mg de amostra e temperatura de até 1200°C.

Ensaio Catalítico

A reação de reforma a vapor do metano foi realizada a 700°C em reator tubular de leito fixo, confeccionado em quartzo, alimentado com 6,5 mL/h de H_2O e com 40 mL/min de CH_4 . Os produtos gasosos foram analisados em linha, por meio de um cromatógrafo para análise de gases com dois detectores de condutividade térmica. A amostra era dividida em duas alíquotas, sendo a primeira dirigida para análise de hidrogênio, através de uma coluna empacotada com peneira molecular 13X, utilizando nitrogênio como gás de arraste e a outra para análise de CO , CO_2 e CH_4 , com uma coluna empacotada com Porapaq N, utilizando hélio como gás de arraste.

Resultados e Discussão

Análise Química

A Tabela 1 mostra os teores mássicos dos metais, em porcentagem, contidos nos catalisadores preparados.

Tabela 1: Composição química dos carbeto bimetalícos.

Catalisador	Teor de Mo (%)	Teor de W (%)
Mo/W (800°C)	3,6	3,6
Mo/W/Al ₂ O ₃ (800°C)	2,0	2,0

Fisissorção de Nitrogênio

Na Tabela 2 são apresentados os dados da caracterização textural dos catalisadores mistos preparados. O catalisador não-suportado apresentou valores de área superficial específicos intermediários em relação ao carbeto de molibdênio Mo_2C (800°C), que mostrou uma área de 12 m²/g (3) e carbeto de tungstênio, WC (800°C) com área de 7 m²/g (4). O mesmo fato ocorreu para o catalisador suportado. Neste caso, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (800°C) apresentou área de 101 m²/g e WC/Al₂O₃ (800°C), de 135 m²/g.

Tabela 2. Propriedades texturais dos carbeto mistos.

Catalisador	Área superficial (m ² /g)
γ -alumina	198
Mo/W (800°C)	10
Mo/W/Al ₂ O ₃ (800°C)	116

Difração de Raios-X

Na Figuras 1 e 2 são apresentados os difratogramas dos catalisadores Mo/W (800°C) não suportados e Mo/W-C/Al₂O₃ (800°C) suportados, respectivamente. Nestas figuras também são apresentados os difratogramas dos carbeto puros de molibdênio e de tungstênio, para efeito de comparação (3,4). A identificação das fases cristalinas foi realizada por

comparação com os dados da literatura (5). Pode-se verificar que no carbeto de molibdênio e tungstênio ocorre uma mistura de fases carbídicas de molibdênio e de tungstênio: β - Mo_2C , WC e α - W_2C . Como pode ser visto, o difratograma do carbeto bimetalíco não-suportado (Figura 1) apresenta picos em $2\theta = 31,55^\circ$; $34,90^\circ$; $48,10^\circ$; $58,15^\circ$; $63,30^\circ$; $73,70^\circ$ que podem ser atribuídos às fases carbídicas de tungstênio (WC). Estes picos mostram-se intensos, indicando a cristalinidade da amostra. O pico em $2\theta = 39,50^\circ$ pode ser atribuído a duas fases que podem estar sobrepostas: α - W_2C e β - Mo_2C . Na literatura este pico apresenta intensidade relativa de 100% para ambas fases. Os sinais em $2\theta = 34,00^\circ$; $36,95^\circ$; $49,70^\circ$; $67,10^\circ$ são característicos da fase β - Mo_2C . Estes picos não são tão intensos quanto os da fase tungstênio. Mesmo assim, é perceptível a contribuição do molibdênio para a formação das fases carbídicas.

Para o catalisador misto suportado, como visto na Figura 2, a análise é dificultada devido ao fato de haver sobreposições de picos de fases carbídicas com picos que são característicos do suporte. Neste caso, o catalisador misto apresenta alguns picos que podem ser assim atribuídos: em $2\theta = 20,80^\circ$, fase α - MoC_{1-x} ; em $2\theta = 31,40^\circ$ e $58,20^\circ$, fase WC. Novamente, deve ser lembrado que esse sinais também correspondem à fase γ -alumina e que pode ter ocorrido sobreposição de picos.

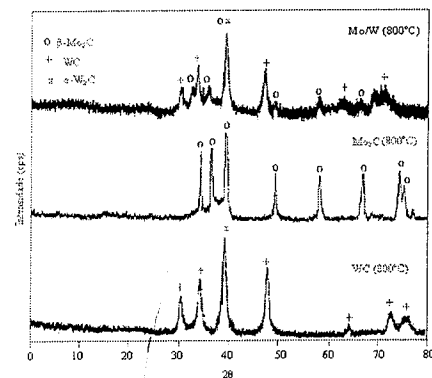


Figura 1. Difratogramas dos catalisadores carbeto não-suportados.

Reação na Superfície a Temperatura Programada

A análise de RSTP foi realizada com o objetivo de retirar todo o carbono livre possivelmente existente na superfície, aumentando o contato entre os reagentes e os centros ativos. As possíveis fases de carbono formadas incluem carbono carbídico, carbono pirolítico e carbono gráfico.

As curvas de RSTP dos carbeto misto suportados e não-suportados, apresentadas na Figura 3, mostram a formação de quatro picos. As temperaturas de cada pico encontram-se indicadas nas próprias figuras. De acordo

com Miyao et al. (6), estes podem ser atribuídos às fases de carbono da seguinte maneira:

- Pico I (200°C–300°C): desorção do CH_4 adsorvido na superfície.
- Pico II (400°C–500°C): formação de CH_4 a partir do carbono carbídico (WC).
- Pico III (650°C–700°C): formação de CH_4 a partir do carbono pirolítico.
- Pico IV (800°C–850°C): formação de CH_4 a partir do carbono gráfico.

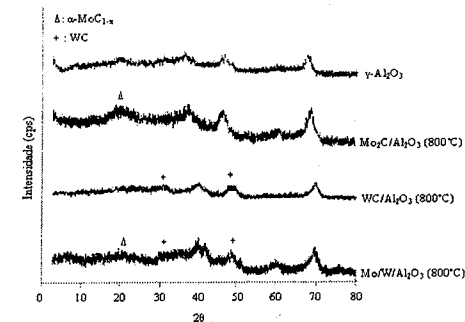


Figura 2. Difratogramas dos catalisadores carbeto suportados.

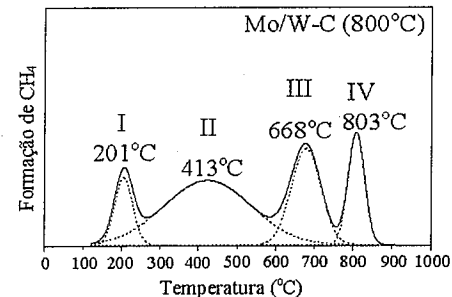
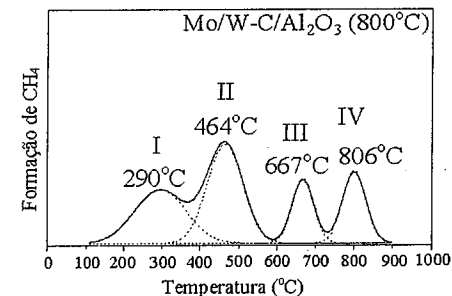


Figura 3. Curvas de RSTP dos carbeto mistos.

Análise de Carbono

Foram realizadas análises elementares de carbono em três etapas do trabalho: após a carburização, após o RSTP e após o ensaio catalítico. Na Tabela 3 estão apresentados os resultados obtidos, podendo-se verificar a quantidade de carbono formada em cada etapa.

Tabela 3: Teor de carbono (% mássica) nos catalisadores mistos.

Catalisador	Carburização	RSTP	Ensaio Catalítico
Mo/W (800°C)	4,57	1,58	3,28
Mo/W/Al ₂ O ₃ (800°C)	3,54	1,76	3,14

A maior concentração de carbono foi encontrada logo após a etapa de carburização, sendo provavelmente formada por carbono carbídico e carbonos livres na superfície (carbono pirolítico e grafítico). Em seguida, após a etapa de RSTP, observa-se que a quantidade de carbono diminui consideravelmente, devido à retirada dos carbonos livres presentes. Esta etapa é fundamental e segundo Lee et al. (7) é por meio desta reação que se pode "limpar" a superfície do sólido. Após o ensaio catalítico a quantidade de carbono aumenta, devido aos depósitos carbonáceos, mas este aumento não chega a ser superior a composição inicial após a carburização. Na amostra não-suportada a diminuição foi da ordem de 65%, enquanto que no suportado foi de 50%. Este último apresenta menor teor de carbono devido à estabilidade da superfície (6).

Comparando-se a quantidade de carbono obtida após a RSTP com a obtida após os ensaios catalíticos, observa-se um aumento de 48% para o sólido não-suportado e 56% para o suportado. Portanto, nos dois casos o aumento na quantidade de carbono foi acentuado. Segundo Xiao et al (8), que trabalharam com carbetos mistos, este acréscimo na quantidade de carbono pode ser devido à interação entre os dois metais que formam o carbeto. Este sólido facilita a decomposição do CH₄, podendo formar o carbono grafítico, por exemplo.

Na Tabela 4 são mostradas as razões C/(Mo+W) para os dois sólidos, nas duas etapas do trabalho. Os valores obtidos são inferiores a 1,0 sendo que após a carburização, é detectada a maior quantidade de carbono livre. Nota-se um fato interessante: as relações teóricas C/Mo e C/W são 0,5 e 1,0 respectivamente. Após a carburização, os valores obtidos com C/(Mo+W) resultaram em 0,64 e 0,89 que são valores intermediários aos teóricos. Em seguida, após a RSTP, os valores C/(Mo+W) obtidos foram 0,22 e 0,44 que representam números inferiores a relação C/Mo teórico, indicando

que parte dos metais não se encontra na forma carbídica, mas provavelmente sob a forma óxida. Além disso, foram calculadas as massas de carbono referentes a cada pico do RSTP para comparar com os resultados obtidos pela análise elementar, realizada após as etapas de carburização e RSTP. Esses dados estão nas Tabelas 5 e 6. Pela análise da quantidade das massas de carbono retiradas pela RSTP, chega-se a valores bem próximos dos calculados e apresentados na Tabela 6.

Tabela 4: Razão molar C/(Mo+W) para os carbetos mistos após carburização e RSTP.

Catalisador	C/(Mo+W) (Carburização)	C/(Mo+W) (RSTP)
Mo/WC (800°C)	0,64	0,22
Mo/W/Al ₂ O ₃ (800°C)	0,89	0,44

Tabela 5: Massa de carbono para cada pico do RSTP para os carbetos mistos.

Catalisador (m _{amostra} =3mg)	Massa de C Pico I (mg)	Massa de C Pico II (mg)	Massa de C Pico III (mg)	Massa de C Pico IV (mg)	Σmassa (mg)
Mo/WC	0,014	0,064	0,020	0,019	0,117
Mo/W/Al ₂ O ₃	0,026	0,058	0,021	0,022	0,127

Tabela 6: Massa de carbono, obtida pela diferença das massas após carburização e RSTP, para os carbetos mistos realizada por análise elementar.

Catalisador (massa _{amostra} = 3 mg)	m(mg) = m(C)carb - m(C)RSTP
Mo/WC	0,126
Mo/W/Al ₂ O ₃	0,135

Ensaio Catalítico

Com os catalisadores mistos de Mo e W, inicialmente foi verificada a atividade frente à reação de reforma a vapor de metano. Na Figura 3, pode-se observar as conversões totais do CH₄ em produtos. A conversão obtida sobre o carbeto misto suportado, da ordem de 80%, foi superior à obtida sobre o não-suportado, que se situa na faixa de 30%.

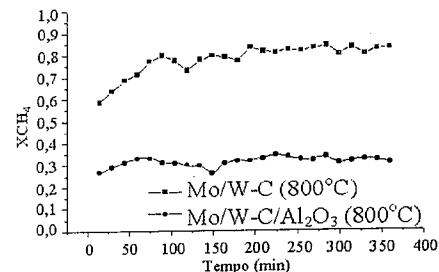


Figura 3: Ensaio catalítico, a 700°C, sobre os carbetos mistos.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- O método de preparação (carburização) utilizado para a formação de carbetos mistos de molibdênio e tungstênio levou a materiais que puderam ser caracterizados como tal;
- Na temperatura utilizada para carburização (800°C), ocorreu a formação de pelo menos uma fase carbídica;
- Os carbetos mistos (Mo-W) apresentaram-se estáveis e ativos, sendo que o composto suportado apresentou conversões pelo menos 2,5 vezes maiores que a apresentada pelo não suportado, mostrando assim a importância da presença do suporte.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. D.L. Trimm C. *Today* 1999, 49, 3.
2. J. G. Chen et al. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 131, 285-299, 1998.
3. T. Christofolletti et al. *Chem. Eng. J.*, 106, 97-103, 2005.
4. T. Christofolletti, et al. XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Anais CD-Rom, Mérida, Yucatán, México, 2004.
5. JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Internacional Center of Diffraction Data, Pensilvania USA, 1994 (CD-Rom).
6. T. Myiao; I. Shishikura; M. Matsuoka; M. Nagai; S.T. Oyama Ap. *Cat. A: General* 1997, 165, 419
7. J. S. Lee et al. *J. Catalysis*, 106, 125-133, 1987.
8. T. C. Xiao et al. *J. Catalysis*, 209, 318-330, 2002.



Aplicação de catalisadores de cobalto obtidos a partir de precursores do tipo hidrotalcita na reforma a vapor do metano com baixa razão de alimentação H_2O/CH_4

Alessandra Fonseca Lucrédio; Elisabete Moreira Assaf*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São Carlense, 400 CEP 13560-970 São Carlos - SP - Brasil e-mail: eassaf@iqsc.usp.br

Resumo-Abstract

O presente trabalho apresenta a síntese e a caracterização de óxidos mistos obtidos a partir de precursores do tipo hidrotalcita. O estudo do precursor hidrotalcita se deve à sua estrutura de camadas que proporcionam, após calcinação, uma distribuição mais homogênea do metal no catalisador. O precursor contendo cobalto foi sintetizado por três métodos: tradicional que consiste na precipitação dos nitratos de Co, Mg e Al com carbonato; co-precipitação dos nitratos de Mg e Al com quelato de cobalto pré-sintetizado; e troca aniônica do NO_3^- da estrutura da hidrotalcita com quelato de cobalto pré-sintetizado. Os óxidos foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica, difração de raios-X pelo método pó, redução à temperatura programada, ensaios catalíticos e análise elementar de carbono. Palavras chave: Reforma a Vapor; Metano; Hidrotalcita; Catalisador; Cobalto.

The present work shows the synthesis and characterization of mixed oxides prepared by hydrotalcite precursors. The precursor was synthesized by: a. traditional technique with co-precipitation of Co, Mg and Al nitrates with carbonate; b. co-precipitation of Mg and Al nitrates with presynthesized cobalt chelate; c. anion-exchange of NO_3^- of hydrotalcite with cobalt chelate. The oxides were analyzed by: atomic absorption spectrophotometry; X-ray diffraction; temperature programmed reduction; catalytic tests and elemental composition of carbon. Key words: Steam Reforming; Methane; Hydrotalcite; Catalyst; Cobalt.

Introdução

Reforma a vapor de hidrocarbonetos, mais precisamente de metano, é um processo amplamente utilizado para a produção de hidrogênio. Industrialmente o catalisador utilizado consiste de níquel suportado em alumina, porém estes catalisadores requerem uma alta razão de alimentação $H_2O/CH_4 > 4$ para que não ocorra a desativação pela formação de depósitos carbonáceos que ocorrem no domínio metal-suporte. (1) Outros metais como Rh, Ru, Pd, Pt e Co também são ativos para a reforma a vapor do metano (2).

Catalisadores de metais suportados são convencionalmente preparados por impregnação em diferentes suportes. Todavia, este método apresenta heterogeneidade na distribuição do metal na superfície, o que leva a uma baixa dispersão das espécies metálicas, favorecendo a formação dos depósitos carbonáceos. O uso de precursores contendo metais distribuídos

homogeneamente na estrutura pode, após calcinação e redução, resultar na formação de partículas estáveis de metal altamente dispersas na superfície. Estudos mostram que o uso de precursores do tipo hidrotalcita reduz a formação de coque, já que todos os cátions estão distribuídos homogeneamente dentro da estrutura da hidrotalcita (3).

Fonseca e Assaf (4) estudaram a aplicação de hidrotalcitas de níquel preparadas por diferentes métodos na reforma a vapor do metano para diferentes razões molares de alimentação vapor/carbono (4/1; 2/1; 0,5/1), onde obtiveram, alta atividade, sem desativação durante o tempo de reação.

Makoa *et al.* (2) estudaram catalisadores $Co/Mg/Al_2O_3$ na reação de oxidação parcial do metano em alta pressão, onde houve desativação do catalisador com o tempo, devido à formação de depósitos carbonáceos.

Ruckenstein e Wang (5) estudaram catalisadores de cobalto em diferentes suportes (MgO , CaO e SiO_2) para a reforma oxidativa de CH_4 com CO_2 , onde o catalisador reduzido Co/MgO apresentou alta eficiência e estabilidade, sem desativação em um período de 110 horas de reação, porém altas temperaturas de calcinação levaram a formação de solução sólida com fortes interações metal-suporte que apresentou difícil redutibilidade.

Com base nas considerações acima o presente trabalho tem por objetivo preparar e caracterizar catalisadores de cobalto, obtidos de precursores do tipo hidrotalcita, e avaliá-los na reação de reforma a vapor do metano com razão molar de alimentação estequiométrica ($H_2O/CH_4=2$). Também serão realizados testes na razão molar $H_2O/CH_4=0,5$, condição extrema de alimentação, com a finalidade de verificar a estabilidade do catalisador quanto à formação de carbono.

Experimental

Síntese

O precursor do tipo hidrotalcita parcialmente substituído por cobalto foi obtido por três métodos diferentes. As condições utilizadas na precipitação foram temperatura de $63^\circ C$ e pH 10 controlado pela adição de solução de $NaOH$ 1M:

a. Método tradicional (tr- $CoMgAl-CO_3$): a formação de hidróxidos de dupla camada foi feita a partir de precipitação simultânea de uma solução de sais de nitratos $Co(II)$, $Mg(II)$ e $Al(III)$ (5, 25 e 10 mmol) com solução de Na_2CO_3 (30mmol) sob agitação constante. A suspensão obtida foi mantida em agitação por uma hora e depois sem agitação por 18 horas, na mesma temperatura. O precipitado rosa claro obtido foi separado por filtração e lavado com água destilada até remoção completa de sódio. Depois foi seco em estufa por 24 horas a $80^\circ C$ e reservado.

Para as outras sínteses foi utilizado um complexo de quelato de cobalto, que foi preparado pela adição de solução de nitrato de cobalto (50 mmol) a uma solução de sal tetrassódico de EDTA (50 mmol) a $63^\circ C$, sendo denominado $(CoY)^{-2}$.

b. Método de co-precipitação (cp- $MgAl-CoY$): consiste na adição de uma solução aquosa de sais de nitrato de $Mg(II)$ e $Al(III)$ (30mmol e 10mmol) à solução de $(CoY)^{-2}$ a pH 10 sob agitação. A suspensão recebeu o mesmo tratamento feito para o método tradicional.

c. Método de troca aniônica (ae- $MgAl-CoY$): para a troca aniônica primeiramente foi obtida a hidrotalcita $MgAl-LDH$, a partir da precipitação de uma solução aquosa dos nitratos de $Mg(II)$ e $Al(III)$ (30 mmol e 10 mmol) com $NaOH$ 1M sob agitação. A suspensão foi agitada por uma hora e mantida a $63^\circ C$ por 18 horas. Para a troca aniônica adicionou-se a essa suspensão,

lentamente sob agitação, a solução $(CoY)^{-2}$ em temperatura ambiente. A suspensão obtida foi agitada por 24 horas à temperatura ambiente, sendo que o precipitado recebeu o mesmo tratamento já citado.

A mistura de óxidos foi obtida pela calcinação das amostras a $500^\circ C$ com passagem de ar sintético por 15 horas.

Caracterização

A composição elementar das misturas de óxidos foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica realizada em aparelho Hitachi Z-8100 operando com corrente de lâmpada 12,5 mA, comprimento de onda 240,7 nm e chama de Ar/C_2H_2 com fluxo de 2,2 L/min.

A difração de raios-X (DRX), pelo método do pó, para a identificação das estruturas cristalinas, foi realizada à temperatura ambiente em um Difrátômetro Universal de raios-X, URD-6 Carl Zeiss, com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) no intervalo de 3 a 80° .

Os ensaios de redução à temperatura programada (RTP) para a determinação das fases redutíveis foram realizados em um aparelho Micromeritics Chemisorb 2705 com rampa de aquecimento $10^\circ C/min$ utilizando mistura gasosa 5% H_2/N_2 com fluxo de 30 mL/min.

A quantificação da formação de coque no catalisador, após reação, foi feita por análise elementar em um aparelho Elemental Analysis CE1110, modelo CHNS-0, contendo uma cápsula de estanho com 3 mg de amostra e temperatura de $1200^\circ C$.

Testes Catalíticos

Foram realizados testes em micro-reator de quartzo de leito fixo, a fim de analisar a atividade para geração de hidrogênio, distribuição de produtos e estabilidade frente à formação de carbono. A ativação do catalisador foi feita com fluxo de hidrogênio (50 mL/min) a $550^\circ C$ por 1 hora. O catalisador foi aquecido à temperatura de reação com passagem de N_2 . A reação foi realizada a $750^\circ C$ com fluxo de CH_4 igual a 40mL/min, razão molar de alimentação H_2O/CH_4 2/1 e 100 mg de catalisador.

A estabilidade dos catalisadores foi verificada através de ensaios com razão molar de alimentação H_2O/CH_4 0,5/1 durante 6h e de um teste de 30 horas na razão H_2O/CH_4 2/1, para o catalisador ae- $MgAl-CoY$.

A análise dos produtos de reação foi feita por cromatografia gasosa em um cromatógrafo CG-3800 Varian com dois detectores de condutividade térmica usando coluna Porapak N e Peneira molecular 13X.

Resultados e Discussão

De acordo com os resultados da análise química conclui-se que os óxidos de cobalto contêm a composição apresentada na tabela 1.

Tabela 1: Composição química dos óxidos

Amostra	Composição
Método tradicional - Tr	Co ₁ Mg _{11,8} Al _{1,4} O _{15,5}
Método co-precipitado - Cp	Co ₁ Mg ₈ Al ₁ O _{10,8}
Método troca-aniônica - Ae	Co ₁ Mg ₈ Al ₁ O _{10,8}

Na figura 1 estão apresentados os difratogramas de raios-X para os precursores, onde se observou a formação da estrutura do tipo hidrotalcita. Também na figura 1 estão apresentados os difratogramas dos óxidos mistos, obtidos pela decomposição térmica da hidrotalcita em atmosfera oxidante. Pelos difratogramas dos óxidos observam-se ainda picos referentes à estrutura hidrotalcita e o aparecimento de novos picos em $2\theta = 36,8^\circ$, que pode ser atribuído a CoAl_2O_4 e/ou MgCo_2O_4 e/ou Co_3O_4 ; $2\theta = 44,5^\circ$, que pode ser referente a MgCo_2O_4 e/ou Co_3O_4 e finalmente um pico em $2\theta = 63,49^\circ$, referente a $(\text{Co,Mg})\text{O}$ e/ou MgO (6).

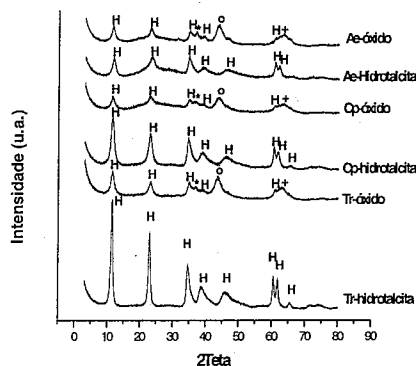


Figura 1. Difratogramas de raios-X para os precursores e óxidos. (H=hidrotalcita; * = CoAl_2O_4 e/ou MgCo_2O_4 e/ou Co_3O_4 ; ° = MgCo_2O_4 e/ou Co_3O_4 ; + = $(\text{Co,Mg})\text{O}$ e/ou MgO)

Na figura 2 estão apresentados os perfis de RTP, onde se pode observar cinco regiões de redução.

A região 1, com pico em 145°C , presente somente no catalisador Ae, pode ser atribuída a decomposição de NO_3^- remanescente na superfície da hidrotalcita.

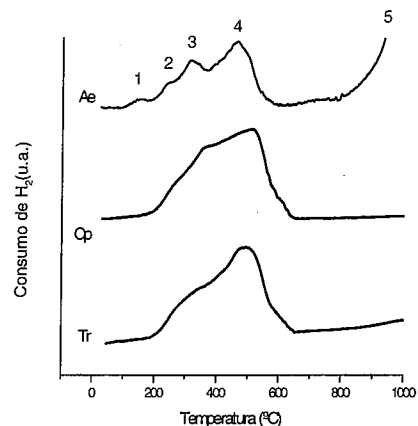


Figura 2. Perfis de RTP para os catalisadores na forma de óxidos.

As regiões 2 e 3, com picos em 240°C e 315°C , são referentes à decomposição do Co_3O_4 , que segundo Khassin *et al.* (7) pode se reduzir em duas etapas, em 250°C e 350°C , formando CoO e Co^0 , respectivamente.

A região 4, com pico em 460°C , pode ser atribuída à redução de cátions $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ dissolvidos na fase MgO e/ou Al_2O_3 , o que está de acordo com os difratogramas de raios-X e com os dados apresentados por Chmielarz *et al.* (8).

A região 5, presente somente para o óxido Ae, com o pico iniciando em torno de 820°C , é referente à redução da solução sólida $(\text{Co,Mg})\text{O}$, que se formou devido à difusão de espécies CoO na matriz MgO . Este resultado concorda com o apresentado por Wang e Ruckenstein (9).

Na figura 3 estão apresentadas as conversões do metano para razão de alimentação 2/1 e temperatura de reação de 750°C . Como pode ser visto na figura, os catalisadores mostraram-se ativos para a reação apresentando conversões em torno de 80%, exceto o Cp que apresentou uma queda inicial na conversão e se manteve em torno de 40%.

Nas figuras 4, 5 e 6 estão apresentados os rendimentos em produtos, para a razão molar de 2/1, calculados conforme a equação 1 e reações 1 e 2.

$$R_i = n^\circ \text{ mols produzidos} / n^\circ \text{ mols } \text{CH}_4 \text{ alimentados} \quad [1]$$

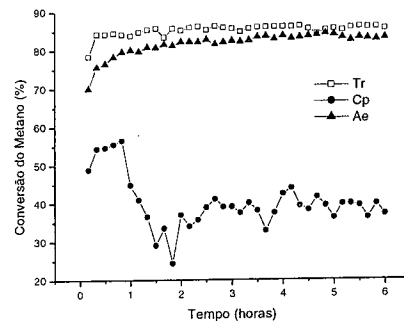
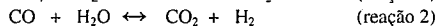
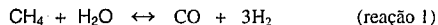


Figura 3. Conversão do CH_4 para razão molar de alimentação 2/1

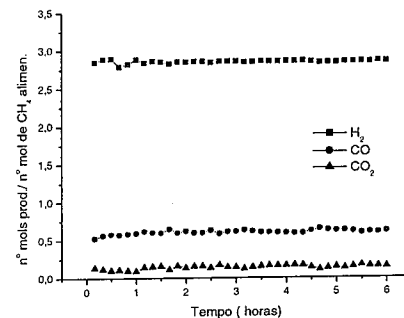


Figura 4. Rendimento em produtos para o catalisador Tr na razão molar de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=2$.

Os catalisadores apresentaram uma relação H_2/CO de $\text{Tr}=4,8$; $\text{Cp}=9,5$ e $\text{Ae}=5,1$; evidenciando um favorecimento da reação shift no catalisador Cp.

Na tabela 2 estão apresentadas as porcentagens de formação de carbono para os catalisadores após 6 horas de reação na razão molar de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=2$.

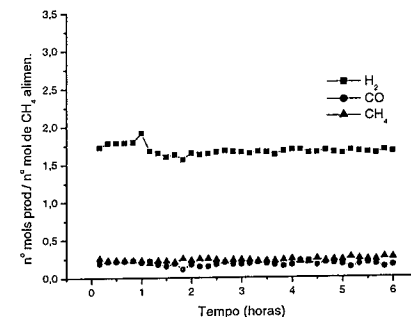


Figura 5. Rendimento em produtos para o catalisador Cp na razão molar de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=2$.

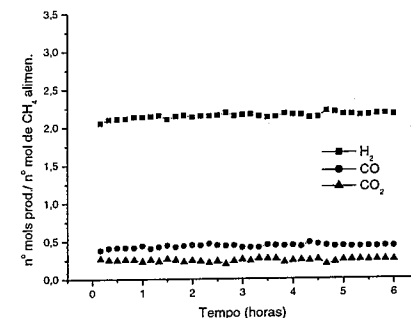


Figura 6. Rendimento em produtos para o catalisador Ae na razão molar de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=2$.

Tabela 2. Formação de carbono para os catalisadores na razão molar de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=2$.

Catalisador	% de Carbono (após 6 horas)
Tr	6,4
Cp	4,4
Ae	2,2

Fazendo uma comparação entre os catalisadores Tr e Ae que apresentaram conversões próximas, tem-se que o catalisador Ae levou a uma menor formação de carbono, porém o catalisador Tr se mostrou mais seletivo para a produção de H_2 . O catalisador Cp apresentou uma queda

na conversão nas primeiras duas horas e baixa formação de carbono, que pode estar relacionada com a oxidação de parte dos sítios ativos de cobalto.

Na figura 7 estão apresentadas as curvas de conversão dos catalisadores na razão molar de alimentação $H_2O/CH_4=0,5$. Este teste teve a finalidade de testar a estabilidade dos catalisadores frente à formação de carbono, para uma condição extrema de alimentação H_2O/CH_4 . Como pode ser visto, os catalisadores não desativaram durante as 6 horas de reação, mostrando assim serem catalisadores promissores para este tipo de reação.

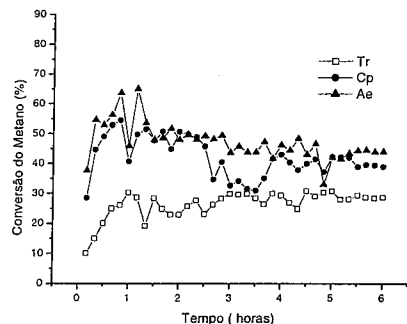


Figura 7. Conversão do CH_4 para razão molar de alimentação $H_2O/CH_4=0,5$.

Nas figuras 8, 9 e 10 estão apresentados os rendimentos em produtos na razão molar de alimentação $H_2O/CH_4=0,5$.

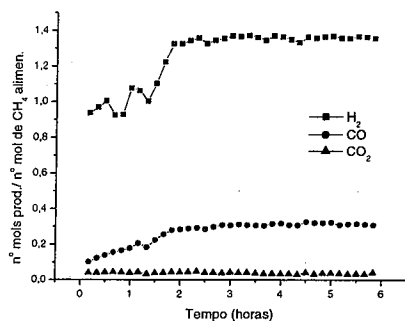


Figura 8. Rendimento em produtos para o catalisador Tr na razão molar de alimentação $H_2O/CH_4=0,5$.

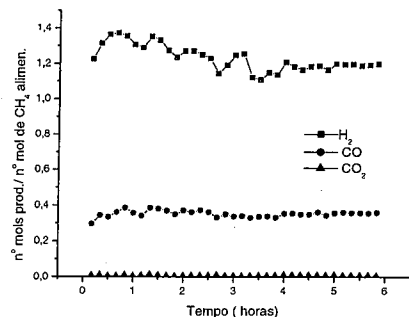


Figura 9. Rendimento em produtos do catalisador Cp para razão molar de alimentação 0,5/1

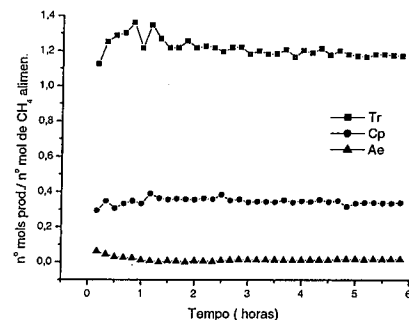


Figura 10. Rendimento em produtos do catalisador Ae para razão molar de alimentação 0,5/1

O catalisador Tr inicialmente apresentou seletividade menor para o H_2 , porém após 2 horas de reação apresentou um rendimento maior que Cp e Ae.

Como esperado observa-se um desfavorecimento da formação de CO_2 devido à baixa quantidade de H_2O alimentada, levando a uma razão de H_2/CO para o Tr =4,5; Cp =4,6 e Ae =3,6.

O catalisador Cp apresentou conversões comparáveis aos catalisadores Tr e Ae, evidenciando a possibilidade da oxidação de parte dos sítios ativos de cobalto na reação com razão de alimentação $H_2O/CH_4=2$.

Ainda, com respeito à estabilidade do catalisador foi feito um teste para o catalisador Ae com razão de alimentação $H_2O/CH_4=2$ por um período de 30 horas, com mostra a figura 11. Como pode ser visto o catalisador não apresentou desativação nas 30 horas de reação.

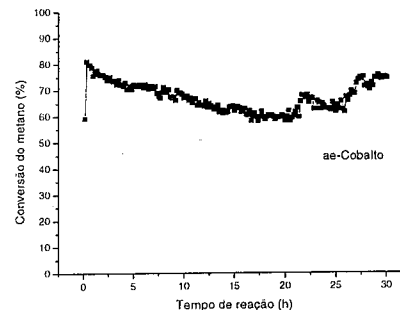


Figura 11. Conversão do CH_4 para razão molar de alimentação $H_2O/CH_4=2$.

Conclusões

Pelos resultados de difração de raios-X pode-se concluir que ocorreu formação da estrutura hidrotalcita como precursor.

Os ensaios de redução à temperatura programada e difração de raios-X indicam que os óxidos são compostos basicamente de mistura de Co_3O_4 , Co_2MgO_4 e $CoAl_2O_4$.

Na reação de reforma a vapor de metano, os catalisadores se mostraram ativos e estáveis para baixa razão de alimentação H_2O/CH_4 , sendo o catalisador Tr o mais seletivo para produção de H_2 .

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida e ao DEQ-UFSCar pelas análises de RTP.

Referências Bibliográficas

1. Yamazaki, K. Tomishige, K. Fujimoto; Appl. Catal., (1996), 49, 136.
2. P. Makoa; N.J. Coville; V. D. Sokolovskii; Catalysis Today (1999) 11, 49.
3. T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, R. Furukawa, Shirahase, K. Takehira, Cat. Lett., (2001) 21, 73.
4. A. Fonseca; E. M. Assaf; J. Power Sources, (2004) 142, 154.
5. E. Ruckenstein; H.Y. Wang; Cat.Lett. (2001) 99, 73.

6. JCPDS – Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data, Pensilvânia USA, 1994 (CD-ROM).
7. A.A Khassin, T.A. Yurieva, G. N. Kustova, I.S. Itenberg, M.P. Demeshkina, T.A. Krieger, L.M. Plyasova, G.K. Chermashentseva, V.N. Parmon J. Molecular Catalysts A (2001), 193, 168.
8. L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, A. Rafalska-Łasocha, R. Dziembaj, Thermchimica Acta (2003) 395, 225.
9. H.Y. Wang, E. Ruckenstein Applied Catalysis A (2001), 207, 209.



Ativação de Metano: Efeito da Presença de Cátions Alcalinos nas Propriedades Superbásicas do MgO

Ruth L. Martins¹, Cláudia de O. Veloso^{2*}, Martin Schmal^{1,3}

¹NUCAT/COPPE, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, Brasil

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier 524, Rio de Janeiro, Brasil, *e-mail: veloso@peq.coppe.ufrj.br

³Escola de Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Bloco E, Ilha do Fundão, 21949-900, Rio de Janeiro, Brasil

Resumo-Abstract

As propriedades superbásicas e a ativação de metano foram estudadas utilizando-se MgO puro e dopado com cátions alcalinos. A ordem de reatividade obedeceu à seqüência: MgO-Li >>> MgO-Na > MgO-K > MgO-Cs > MgO e dependendo do cátion dopante, os produtos de reação foram etano, eteno e propano. O efeito do teor de Li na reatividade ao metano também foi investigado. Medidas de difração de raios X da magnésia pura e dopada com diferentes teores de Li permitiram concluir que o agente dopante não substitui o magnésio na rede, porém mostraram evidências de sua localização nos interstícios da rede. Os catalisadores superbásicos são desativados por formação de espécies carbonatadas na superfície, que competem, com o metano, pelos sítios de adsorção.

The superbasic properties and the methane activation were studied on MgO as such and alkaline metal doped MgO. The reactivities to methane conversion obeyed the following order: MgO-Li >>> MgO-Na > MgO-K > MgO-Cs > MgO and ethane, ethylene and propane were the products evolved, depending on the alkaline cation promoter. The effect of Li content was also investigated. Although the incorporation of Li into the MgO lattice was not confirmed by XRD measurements, its presence in the lattice interstices was evident. The superbasic catalysts were deactivated by carbonated species formed on the same sites used for the methane activation during the catalytic cycle.

Introdução

Acidez e basicidade são conceitos usados, entre outros, para explicar as propriedades catalíticas dos óxidos metálicos. Devido à grande importância na química do petróleo, os catalisadores ácidos foram exaustivamente estudados, enquanto as pesquisas devotadas aos sítios básicos, particularmente oxigênios da superfície e hidroxilas, sofreram avanços bem menores. Para estimar as propriedadesceptoras de prótons (propriedades básicas), técnicas de titulações com ácidos (ácido benzóico) e espectroscópicas, utilizando moléculas sonda, são geralmente utilizadas. Destas, citam-se como as indicadas na literatura (1): CO, CO₂, SO₂, pirrol, derivados halogenados do metano, acetonitrila, álcoois, tióis, trimetil éter do ácido bórico, amônia, piridina, metilacetileno e CS₂.

O MgO, por sua estrutura cristalina cúbica, com estequiometria 1:1, e distribuição eletrônica com somente elétrons s e p, constitui um sistema ideal para o estudo das propriedades catalíticas. Estas estão

relacionadas principalmente com a forte basicidade de Lewis dos anions O²⁻ da superfície. Acredita-se que muitas das reações catalíticas, de interesse passam-se através da ruptura heterolítica de uma ligação, onde o caráter básico dos anions O²⁻ combina-se com o caráter ácido dos cátions Mg²⁺. Este comportamento pode ser observado nas reações de dissociação do H₂ e na desidrogenação do CH₄ (2) e ainda em reações mais complexas como hidrogenação de olefinas (3). Quando se trata de adsorção molecular, o caráter ácido do cátion Mg²⁺ predomina, sendo o cátion, o sítio onde a molécula adsorve (4). Entretanto, é fato documentado que as propriedades catalíticas da magnésia ocorrem nos defeitos do cristal como terraços, degraus, cantos e vacâncias iônicas. Os trabalhos de Soave e Pacchioni (5) e Nakajima e Doren (6) sintetizam os aspectos essenciais deste conceito. Como resultado destes defeitos, a superfície da magnésia é caracterizada por famílias de sítios bem definidos de baixa coordenação (LC), íons (Mg²⁺_{LC} e O²⁻_{LC}). Estes pares de íons promovem a

dissociação heterolítica da ligação H-X, X = H, C, O, N, e S, enquanto a superfície planar (001), com seus pares de íons (Mg²⁺_s e O²⁻_s), é inerte. Por outro lado, sabe-se também que, o óxido de magnésio tem sua força básica promovida quando dopado com cátions alcalinos. Acredita-se que o cátion seja incorporado à rede cristalina da magnésia gerando novos defeitos. A presença do cátion estranho faz com que os elétrons se localizem no átomo de oxigênio mais próximo. Para que isto aconteça o raio do cátion não deve exceder de muito o raio do Mg²⁺, o que dificultaria a sua incorporação na rede da magnésia e atenuaria o efeito da localização dos elétrons no átomo de oxigênio vizinho. Considerando os raios iônicos dos cátions alcalinos, Li < Na < K < Cs, ou seja, 0,76 < 1,16 < 1,60 < 1,88, e comparando-os com o do magnésio, 0,72, podemos estimar que a força básica do óxido dopado pode ser ordenada segundo a seqüência: MgO-Li > MgO-Na > MgO-K > MgO-Cs. Neste trabalho foram estudadas as propriedades superbásicas e a ativação do metano em MgO e MgO dopado com cátions alcalinos, bem como o efeito do teor de Li nesta reação no catalisador Li-MgO.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores de magnésia e magnésia modificada por cátions alcalinos (Li, Na, K, Cs) foram preparados a partir de Mg(OH)₂, obtido pela hidratação de MgO comercial. Para a obtenção do hidróxido, seguiu-se o seguinte procedimento: cerca de 5g do óxido foram suspensas em 50 cm³ de H₂O deionizada, a suspensão foi mantida sob agitação por 24h a temperatura ambiente, e evaporada e seca em estufa a 373K por uma noite. Porções deste hidróxido foram dopadas com soluções 0,05 molar, por mol de magnésio, dos cátions Li, Na, K, na forma de nitratos, e Cs, na forma de acetato. A introdução dos cátions no precursor do óxido foi feita através de impregnação úmida usando rotavapor, seguindo-se de secagem das amostras em estufa a 373K, por uma noite. Paralelamente preparou-se magnésia dopada com 0,10, 0,15 e 0,2 molar de LiNO₃ por mol de magnésio, para o estudo da influência do teor do cátion na reatividade do óxido. A calcinação do hidróxido para a obtenção do MgO foi efetuada em vácuo a 773K e nos óxidos dopados com cátions, foi efetuada no próprio reator, antes do experimento, em atmosfera de ar sintético.

Caracterização dos catalisadores

As amostras preparadas foram analisadas por fluorescência de raios X - FRX - (RIGAKU RIX 3100) e por absorção atômica (PERKIN ELMER-AAS 1100B) na avaliação da sua composição química, por adsorção de nitrogênio (MICROMERITICS-ASAP 2000) na determinação de suas propriedades texturais, e por difração de raios X, (RIGAKU-Xray Diffractometer),

utilizando-se radiação Cu K α com voltagem de 35KV e corrente de 30mA, na determinação de suas propriedades estruturais.

Medidas de basicidade

As propriedades básicas foram avaliadas por espectroscopia ao infravermelho, observando-se o espectro resultante da adsorção do nitrometano, como molécula sonda. Para tal, pastilhas auto-suportadas com 0,98 cm².g⁻¹ de "espessura" foram pré-tratadas em vácuo de 10⁻⁵ Torr a 773K e a seguir, expostas ao nitrometano, a 353K por 30 minutos, seguida de vácuo de 10⁻⁵ Torr a mesma temperatura.

Testes catalíticos

A quimissorção ativada em fluxo de metano (10% CH₄/He) foi conduzida à pressão atmosférica, em um micro-reator de Pyrex, de leito fixo, parte integrante da unidade de teste catalítico. A aparelhagem usada permitiu alimentar o catalisador com He e CH₄ (10% CH₄/He) sendo os gases purificados, por uma mistura refrigerante etanol absoluto-N₂ líquido, ao ponto de congelamento do álcool. Os catalisadores (cerca de 500 mg) foram pré-tratados "in situ" com ar sintético a uma vazão de 50 cm³.min⁻¹ até 773K, com taxa de aquecimento 5K min⁻¹, por 2 h., seguidos de tratamento por He, nas mesmas vazão e temperatura por 1 h., levando-se, a seguir, à temperatura de reação. A quimissorção ativada do metano foi efetuada, expondo-se os catalisadores a 30 cm³.min⁻¹ de metano, em diferentes temperaturas por 1 min.. Após deixar o reator, o fluxo de gás foi enviado a um cromatógrafo em fase gás dotado de detectores de ionização de chama e condutividade térmica, e os produtos de reação analisados em uma coluna CP Poraplot Q de 10m de comprimento.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

As Tabelas 1 e 2 mostram respectivamente as propriedades texturais e químicas do MgO e MgO dopado com cátions alcalinos.

As propriedades texturais da magnésia são, fortemente, influenciadas pela atmosfera e temperatura de desidratação do hidróxido precursor. Kús et al. (7) descreveram a influência da atmosfera gasosa usada na calcinação do MgO e MgO-dopado com cálcio e sódio. Os autores verificaram que, a calcinação, em presença de oxigênio ou ar, forneceu óxidos com menor basicidade do que os obtidos pela calcinação em presença de nitrogênio ou hélio. Magnésia de área superficial específica de 200 m².g⁻¹ foi obtida por calcinação do precursor hidróxido, em vácuo, a 773K por 2 h. (8). Pelos resultados apresentados na Tabela 1, observamos que a área superficial específica obtida para o Mg(OH)₂ decomposto a vácuo, foi maior do que as obtidas para os hidróxidos dopados com cátions alcalinos e que foram

decompostos "in situ", em atmosfera de ar sintético. Dos hidróxidos dopados, as áreas superficiais específicas obtidas obedeceram à seqüência: Cs > Li > K > Na.

Tabela 1. Propriedades texturais da MgO e MgO dopada com 0.05 mol dos cátions alcalinos (Li, Na, K e Cs) / mol de MgO

Catalisadores	Área BET (m ² g ⁻¹)	Vol.poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâm. médio de poros (Å) ^a
MgO	226	0.41	72
MgO-0.05Li	138	0.25	73
MgO-0.05Na	89	0.25	110
MgO-0.05K	103	0.34	131
MgO-0.05Cs	141	0.18	52

^a considerando-se o poro cilíndrico (D=4V/A)

Tabela 2. Composição química (% em peso) dos catalisadores de MgO dopados com 0,05mol de Na, K, e Cs por mol de MgO, determinada por FRX e dos catalisadores de MgO dopados com 0,05, 0,10, 0,15 e 0,20 mol de Li por mol de MgO, determinada por absorção atômica

Catalisador	Na	K	Cs	Li
MgO-0.05Na	1.76			
MgO-0.05K		9,15		
MgO-0.05Cs			3,44	
MgO-0.05Li				0,43
MgO-0,10Li				0,95
MgO-0,20Li				1,30
MgO-0,20Li				1,60

Propriedades superbásicas do MgO e MgO-dopado

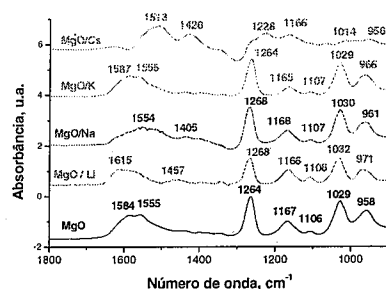


Figura 1. Espectros na região do infravermelho do nitrometano adsorvido a 353K em catalisadores de MgO e MgO-dopado com cátions alcalinos

Na Figura 1 são mostrados os espectros do nitrometano quimissorvido nos catalisadores de MgO e MgO- dopados com cátions alcalinos.

As propriedades básicas dos sólidos têm despertado bastante interesse, embora ainda não tenha sido apresentada, na literatura, nenhuma molécula que represente, como no caso da piridina e lutidina, para os sólidos ácidos, a sonda adequada para a classificação das propriedades básicas dos sólidos. Veloso et al. (9) sugeriram o uso do nitrometano para distinguir a basicidade das zeólitas X trocadas com cátions alcalinos. Os autores observaram uma correlação linear entre o número de onda da vibração de deformação angular em balanço do CH₃ do nitrometano quimissorvido na zeólita trocada com cátions alcalinos e o raio iônico do cátion.

O nitrometano apresenta-se em duas formas ressonantes, aci-anions, podendo reagir com solução metanólica de NaOH fornecendo o sal de sódio do aci-anion do nitrometano [2] ou o sal de sódio do ácido metazônico [3], conforme mostrado na Figura 2. Em recente trabalho na literatura, Lima et al. (10) sugerem o uso de nitrometano como molécula sonda para determinação de basicidade de sólidos por RMN. Os autores usaram a reação do nitrometano com NaOH, em meio homogêneo para sintetizar os produtos e tê-los como padrões para a análise. De acordo com os espectros obtidos, se semelhantes ao do aci-ânion [1], ou do sal de sódio do aci-ânion [2] ou ainda do sal de sódio do ácido metazônico [3] (Figura 2), os autores classificaram os sólidos segundo sua basicidade. Os produtos de reação do nitrometano com NaOH metanólica foram então sintetizados para que os espectros obtidos por espectroscopia ao infravermelho pudessem ser comparados.

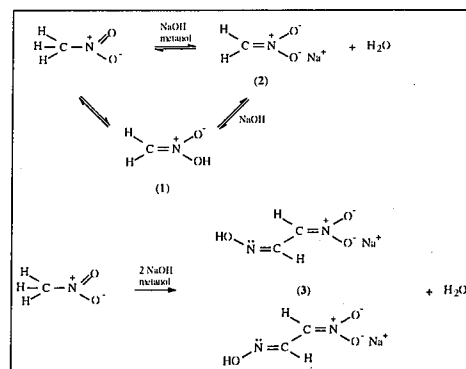


Figura 2. Reação do nitrometano com NaOH em meio homogêneo segundo (10)

Conforme verificado através das Figuras 1 e 3, tanto a magnésia pura como a dopada com cátions alcalinos,

podem ser classificadas como sólidos superbásicos, por fornecerem espectros correspondentes ao sal de Na do ácido metazônico; a comparação do sal de sódio do ácido metazônico (Figura 3) com o produto resultante da interação do nitrometano com a MgO, mostra que ambos os espectros diferem apenas com relação às intensidades relativas das bandas, o que é explicado, através da assimetria criada pela adsorção do mesmo na magnésia. Para ambos os espectros, as duas bandas de absorção, na região de estiramento das ligações =C-H, em ambientes químicos diferentes, refletem a estrutura [3] da Figura 2.

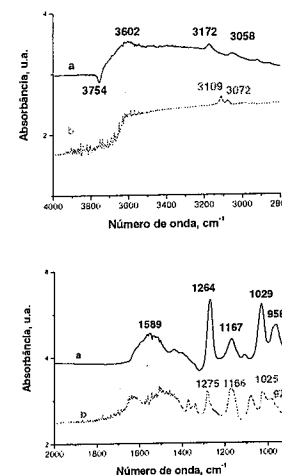


Figura 3. a: Espectro do nitrometano adsorvido em MgO; **b:** Espectro do sal de sódio do ácido metazônico

Testes catalíticos

Nas Figuras 4 a 6 são mostrados os produtos de reação do metano sobre os catalisadores estudados.

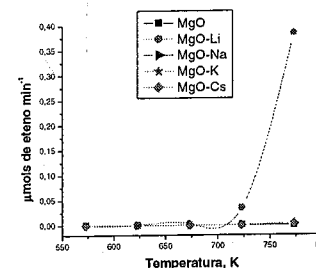


Figura 4. Fluxo de eteno evoluído durante a quimissorção de metano (10% CH₄/He)

Conforme observado através das curvas de fluxo dos gases evoluídos quando metano foi quimissorvido a diferentes temperaturas o catalisador dopado com Li foi o mais ativo, e a temperatura de 773K a mais favorável, considerando a faixa de temperaturas estudada (573-773K). Os gases evoluídos foram: eteno, etano, e propano, sendo a evolução de etano em muito maior proporção. Eteno e propano, só foram produzidos pelo catalisador dopado com Li. A evolução de etano ocorreu em todos os catalisadores, obedecendo à seqüência, segundo as atividades: MgO-Li >>> MgO-Na > MgO-K > MgO-Cs > MgO.

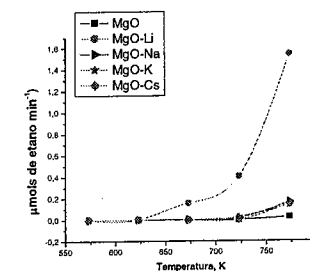


Figura 5. Fluxo de etano evoluído durante a quimissorção de metano (10% CH₄/He)

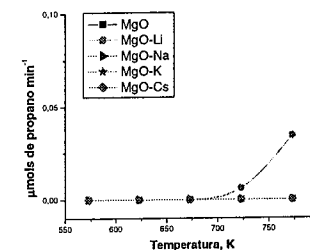


Figura 6. Fluxo de propano evoluído durante a quimissorção de metano (10% CH₄/He)

Amostras do catalisador dopado com Li, em diferentes composições molares, foram também testadas, com relação à atividade e resistência à desativação. Os resultados são mostrados na Figura 7. O catalisador dopado com 5 mols de Li para 100 mols de magnésio apresentou, após 60 segundos de exposição ao metano, o seu máximo em conversão a C₂₊, decaindo rapidamente até os 600 segundos e depois mais lentamente. Os catalisadores com maiores teores de Li comportaram-se de maneira diferente. A conversão inicial foi baixa e evoluiu para valores maiores com o tempo de exposição



Ativação do Metano em Catalisadores de Pt, Pd, Rh e Ru Suportados em Al₂O₃: Efeito da Presença de MoO₃

Ruth L. Martins^{*1}, Maria A. S. Baldanza¹, Mariana M.V.M. Souza^{1,2}, Martin Schmal^{1,2}

¹NUCAT/COPPE/UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco G, sala 128, Ilha do Fundão, 21945-970, Rio de Janeiro, Brasil;

²Escola de Química, Centro de Tecnologia, Bloco E, Ilha do Fundão, 21945-970, Rio de Janeiro, Brasil;

*Ruth@peq.coppe.ufrj.br

Resumo-Abstract

A ativação do metano foi conduzida em catalisadores metálicos, suportados em alumina, objetivando-se avaliar a influência da natureza do metal (Pt, Pd, Ru, Rh). Todos os catalisadores foram investigados como tal e, em mistura mecânica com MoO₃. A quimissorção ativada em fluxo de metano resultou, para todos os catalisadores, na evolução de H₂ na fase gasosa e, dependendo do metal, também na evolução de etano, em maior proporção, eteno, propeno e propano. A ordem de reatividade com relação à produção de C₂₊ foi: Pt > Pd > Rh e, em presença de MoO₃: Pd ≈ Pt > Rh > Ru. A ordem de reatividade dos catalisadores à hidrogenação dos resíduos carbonáceos, formados na etapa de quimissorção do metano, foi: Rh > Ru > Pt > Pd e em presença de MoO₃: Ru > Rh ≈ Pt > Pd. A presença de MoO₃ mostrou efeitos notáveis na atenuação da propriedade de hidrogenólise do Ru e preservou as espécies carbídica e amorfa de carbono, suscetíveis à hidrogenação, para todos os metais, de um modo geral.

Methane activation was studied on supported metal catalysts, aiming to investigate the effect of the presence of different metals (Pt, Pd, Ru and Rh) by using alumina as the support. All catalysts were used as such or in physical mixture with MoO₃. The H₂ evolution was observed for all catalysts and ethane, ethylene, propylene and propane were evolved in the gas phase depending on the nature of the metal. The reactivities in producing C₂₊ hydrocarbons followed the order: Pt > Pd > Rh, and in the presence of MoO₃: Pd ≈ Pt > Rh > Ru. The reactivities to hydrogenating carbon residues, provided during methane chemisorption, followed the order: Rh > Ru > Pt > Pd and, in the presence of MoO₃: Ru > Rh ≈ Pt > Pd. MoO₃ showed the unique property in diminishing the hydrogenolysis ability of Ru catalyst. As a matter of fact, MoO₃ also prevent the formation of bad carbon, unsuitable for further hydrogenation.

Introdução

A propriedade de vários metais em adsorver metano a temperaturas moderadas bem como em decompô-lo a C e H₂, a temperaturas mais altas, são processos já conhecidos da literatura e a homologação do metano, em duas etapas, tem sido estudada por vários pesquisadores [1-7]. A maioria dos trabalhos foi conduzida por dois grupos independentes, o da França, liderado por Van Santen, e o da Holanda, liderado por Van Santen. Ambos usaram o procedimento em duas etapas, nas quais, o catalisador metálico é exposto primeiramente ao metano, em condições não oxidativas, e após, ao hidrogênio, para gerar hidrocarbonetos superiores, além de metano. Entretanto, os procedimentos dos dois grupos diferem, em dois pontos principais: a temperatura da primeira etapa e a pressão de metano. O grupo holandês, sempre usou dois ciclos de temperatura, decompondo o metano diluído, a uma temperatura elevada, e

conduzindo a hidrogenação dos resíduos de carbono à temperatura mais baixa. O grupo francês, ao contrário, mostrou que a homologação do metano pode ser conduzida isotermicamente, e a temperaturas moderadas. Como consequência, as espécies geradas ao final da exposição do metano devem ser diferentes. Quando uma superfície metálica é exposta ao metano, dependendo das condições experimentais, pode ocorrer quimissorção dissociativa, com formação de CH_{3,ads} e H_{ads}, quimissorção dissociativa com evolução de produtos, e formação de espécies de carbono deficientes em hidrogênio (CH_{x,ads}, x=0-3). A remoção contínua do H₂ evoluído na fase gasosa deve proporcionar as condições termodinâmicas necessárias à cobertura da superfície metálica com as espécies CH_x, provenientes da quimissorção dissociativa e facilitar a nucleação destas espécies. Também, deve-se considerar o fato de que as espécies CH_{x,ads} e H_{ads} que recobrem a superfície, não

são capazes de desorver espontaneamente e que, para que haja nucleação, espécies CH_x necessitam ter vizinhanças próximas. Amariglio et al [5,6] utilizaram vazões de metano elevadas para remover as espécies H_{ads}. Garnier et al. [8] utilizaram membrana de Pd-Ag para retirar H₂ do meio reacional e aumentar, conseqüentemente, a conversão do metano. Paréja et al [9] utilizaram ligas formadoras de hidretos para remover o H₂ liberado na fase gasosa, durante a quimissorção do metano e obtiveram os melhores resultados com a liga de NiZr₂. Em trabalho anterior [10] estudou-se a quimissorção do metano em catalisadores metálicos suportados, utilizando-se para tal, pulsos do gás em fluxo de He, seguida da reação das espécies CH_x formadas, utilizando-se também pulsos de H₂ em fluxo de He. Neste trabalho objetivou-se estudar a influência da natureza do metal de transição na reatividade ao metano, utilizando-se para tal, a homologação isotérmica em duas etapas e fluxo de metano com vazões da ordem de 300 cm³min⁻¹. É fato conhecido que, mesmo à temperatura ambiente, MoO₃ pode dissolver hidrogênio atômico proveniente da dissociação de H₂ por um ativador metálico, com formação de bronzes de molibdênio [11]. Baseado neste conhecimento e na expectativa de retirar o H₂ do meio reacional, optou-se por utilizar MoO₃, em mistura mecânica 1:1 com os catalisadores metálicos, e observar o efeito do óxido nos resultados obtidos.

Experimental

Catalisadores

Os catalisadores com 5% Pt / Al₂O₃, 5% Pd / Al₂O₃, 5% Ru / Al₂O₃ foram adquiridos através da Acros Organics, lotes A014707101, A013341801, A001218701, respectivamente e foram utilizados como tal.

O catalisador com 5% Rh / Al₂O₃ foi preparado por impregnação seca da γ Al₂O₃ da Harshaw com solução aquosa de RhCl₃ x H₂O da Acros, lote A014423401. Após secagem a 373K por 16 horas, o catalisador foi calcinado a 673K, em presença de ar (50 cm³ min⁻¹) por 3 horas.

Testes catalíticos

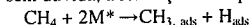
A quimissorção ativada em fluxo de metano, bem como os experimentos de reação com H₂ das espécies de carbono formadas na superfície do metal, foram conduzidos à pressão atmosférica, em um micro-reator de Pyrex, de leito fixo, parte integrante de uma unidade de teste catalítico. Após deixar o reator, o fluxo de gás foi mandado a um cromatógrafo operando em fase gasosa, dotado de detectores de ionização de chama e condutividade térmica, e os produtos de reação analisados em uma coluna CP Poraplot Q de 10m de comprimento. A aparelhagem usada permitiu alimentar o catalisador com H₂, He e CH₄, sendo os gases purificados, pela mistura refrigerante etanol absoluto-N₂

líquido, ao ponto de congelamento do álcool. Os catalisadores, (cerca de 100 mg quando em ausência de MoO₃ e cerca de 200 mg quando em mistura mecânica de 5% M^o / Al₂O₃; MoO₃, 1:1), foram reduzidos "in situ" com H₂ a uma vazão de 50 cm³ min⁻¹ até 673K, com taxa de aquecimento de 1K min⁻¹, por 16 horas. Após redução, o H₂ foi varrido da superfície por fluxo de He, 50 cm³ min⁻¹ por 1 hora, a 673K, levando-se, a seguir, à temperatura de reação.

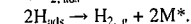
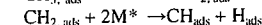
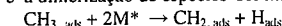
Resultados e Discussão

Diferentemente do observado quando os experimentos foram realizados com pulsos de metano em fluxo de He [10], os experimentos em fluxo de metano, conduziram a resultados bem distintos. Ao invés de H₂, CO e CO₂, hidrocarbonetos superiores, juntamente com H₂ (embora este último não tenha sido quantificado) foram evoluídos durante o processo de quimissorção. Também, durante a hidrogenação das espécies de carbono, deficientes em hidrogênio, além de metano, hidrocarbonetos superiores foram evoluídos na fase gasosa, enquanto no experimento em pulsos, somente metano fora obtido na hidrogenação das espécies CH_x.

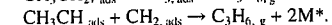
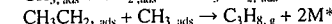
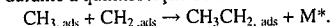
Durante a etapa de quimissorção, o metano é decomposto na superfície metálica em fragmentos de CH_x, enquanto H₂ evolui na fase gasosa, sendo carregado pelo fluxo do gás. A primeira etapa de decomposição é, sem dúvida, a formação de espécies CH_{3,ads}:



Estas espécies podem sofrer dimerização, fornecendo C₂H₆ ou decompor dando espécies CH_x mais deficientes em hidrogênio. A dimerização de outros fragmentos de CH_x, como CH₂, por exemplo ocorre em menor extensão e a dimerização de espécies CH não foi observada.



As evoluções de C₂H₆ e, em menor extensão, de C₂H₄, na fase gasosa não necessariamente significam as formações de ligações C-C na superfície metálica, mas as evoluções de C₃H₈ e C₃H₆, observadas, na fase gasosa, envolvem o processo de nucleação de átomos de C na superfície, que embora termodinamicamente desfavorecido, é catalisado pela presença de metais durante a quimissorção do metano:



A reatividade ao H₂ das espécies de carbono, formadas pela decomposição exaustiva do metano, vai depender da temperatura em que foram formadas e do tempo, durante o qual, foram submetidas à temperatura da reação. Espécies mais reativas podem ser transformadas em menos reativas, por ação de "envelhecimento" à temperatura de sua formação. Os produtos decorrentes da hidrogenação das espécies de carbono vão, portanto,

refletir as condições em que estas espécies foram geradas. Metano é o principal produto decorrente da hidrogenação dos resíduos de carbono. Etano e, em menor proporção, propano, também foram detectados, em função das condições operacionais. A menor produção de hidrocarbonetos em C₃ pode ser atribuída à maior facilidade de hidrogenólise deste, em relação ao etano, catalisada pelo metal.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados relativamente às quimissorções de H₂ e CO, sendo a dispersão do metal no suporte calculada usando-se os valores obtidos com H₂. Devido ao alto teor de metal, os valores encontrados, embora baixos, são normais, para esta faixa de concentração. A Tabela 1 representa os resultados obtidos.

Tabela 1- Medidas de quimissorção irreversível de H₂ e CO (em $\mu\text{mol/g cat}^{-1}$) após redução a 673K

Catalisador	H ₂	Dispersão %	CO	CO/H ₂	ν_d
5%Pt/Al ₂ O ₃	19,3	15	38,5	1,99	7,5
5%Pd/Al ₂ O ₃	67,6	19	62,3	0,99	3,9
5%Ru/Al ₂ O ₃	28,2	11,4	220	7,79	9,9
5%Rh/Al ₂ O ₃	54,3	22,34	161	2,96	5,0

^a calculada com base no teor real do metal

^b calculada pela fórmula $d_p (\text{nm}) = 113/D(\%)$, admitindo-as partículas esféricas

Os altos consumos de CO observados nas quimissorções do gás nos catalisadores de Ru e Rh, devem-se à facilidade com que estes metais formam carbonilas metálicas.

Quimissorção em fluxo de metano e reação com H₂ das espécies CH_x (x=0-3)

As Figuras 1-4 representam as evoluções de eteno, etano, propeno e propano, nos diversos catalisadores metálicos suportados em Al₂O₃, após exposição a 1 minuto de metano em uma vazão de 300 cm³ min⁻¹. O eteno, (Figura 1) só foi detectado a partir de 599K para os catalisadores de Pt, Pd, e Rh, não sendo, entretanto, observado para o catalisador de Ru, em quaisquer das temperaturas testadas. O etano (Figura 2) foi observado no catalisador de Pt, mesmo a baixas temperaturas, com um pequeno máximo em 513K. A partir de 599K este catalisador mostrou um crescimento linear, com a temperatura, para a evolução deste gás. No catalisador de Pd, etano só foi detectado na fase gasosa, a partir de 599K, e a 633K exibiu um máximo para a produção deste gás. Rh foi pouco seletivo para etano, com pequena produção a 599K, e no catalisador de Ru, não foi

detectada evolução de etano. Relativamente às evoluções de propeno e propano, (Figuras 3 e 4), somente a partir de 599K estes gases evoluíram na fase gasosa para os catalisadores de Pt e Pd. Nos catalisadores de Ru e Rh não foram observadas evoluções de propeno e propano na fase gasosa.

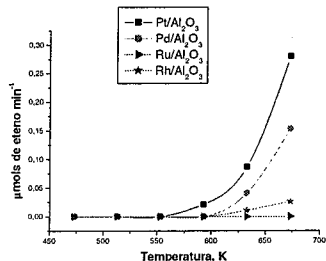


Figura 1. fluxo molar de eteno evoluído durante a exposição de metano em função da temperatura.

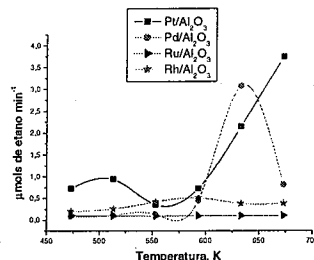


Figura 2. fluxo molar de etano evoluído durante a exposição de metano em função da temperatura.

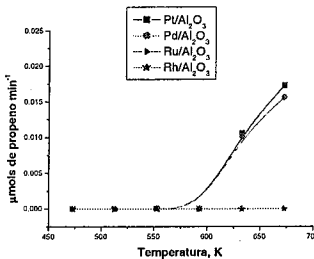


Figura 3. fluxo molar de propeno evoluído durante a exposição de metano em função da temperatura

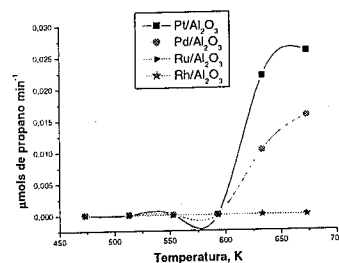


Figura 4. fluxo molar de propano evoluído durante a exposição de metano em função da temperatura.

Nas Figuras 5 a 7 estão representados os hidrocarbonetos formados após reação do hidrogênio com os resíduos carbonáceos e que permaneceram quimissorvidos nas partículas metálicas.

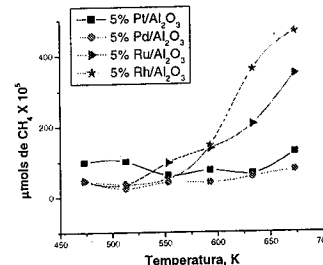


Figura 5. metano produzido pela reação dos resíduos carbonáceos formados durante a quimissorção do gás em função da temperatura.

O catalisador de Pt apresentou, conforme demonstra a Figura 5, pequenos máximos de produção de metano às temperaturas de 533 e 599K. A partir de 633K, a curva exibe um discreto aumento, para temperaturas maiores de hidrogenação. O catalisador de Pd exibiu um pequeno máximo para a temperatura de 553K e a partir de 599K, observa-se um ligeiro acréscimo na produção de metano com a temperatura. Os catalisadores de Ru e Rh exibiram um crescimento na produção de metano, com a temperatura, a partir de 533K, sendo Rh mais eficiente na hidrogenação a temperaturas mais altas. As formações de resíduos carbonáceos hidrogenáveis, ao metano, obedeceu a seguinte seqüência: Rh > Ru > Pt ≈ Pd.

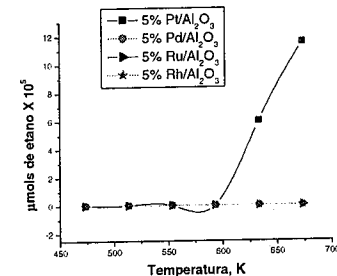


Figura 6. etano produzido pela reação dos resíduos carbonáceos formados durante a quimissorção do gás em função da temperatura.

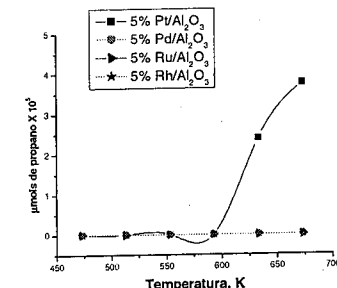


Figura 7. propano produzido pela reação dos resíduos carbonáceos formados durante a quimissorção do gás em função da temperatura.

Conforme depreende-se das Figuras 6 e 7 somente o catalisador de Pt foi eficiente na nucleação dos átomos de carbono para formar hidrocarbonetos superiores. As produções de etano e propano cresceram linearmente com a temperatura a partir de 599K.

O desempenho dos diferentes catalisadores metálicos, quando em mistura mecânica com MoO₃, representados nas Figuras 8 a 11, serão analisados a seguir.

A evolução de eteno (Figura 8) foi detectada no catalisador de Pt à temperatura de 599K e nos catalisadores de Pd e Rh, a partir de 633K. Pt e Pd mostraram seletividades ao eteno, similares, (embora, no catalisador de Pt, como tal, a seletividade ao eteno fosse um pouco maior), e Rh foi menos seletivo. Diferentemente do catalisador de Ru, como tal, a presença de MoO₃, em mistura mecânica 1:1, modificou o desempenho do metal, sendo observada evolução de eteno neste catalisador a 673K. A ordem de seletividades ao eteno obedeceu à seqüência: Pt ≈ Pd >> Rh > Ru. A evolução de etano (Figura 9) mostrou um comportamento distinto para os catalisadores de Pt e Pd. Para baixas

temperaturas, no catalisador de Pt, observou-se uma evolução discreta e constante de etano e, a partir de 599K, a evolução deste gás cresceu linearmente com a temperatura, como no catalisador sem a mistura de MoO₃, porém com valores ligeiramente menores. O catalisador de Pd, só produziu etano às temperaturas de 599K e 633K, quando apresentou um máximo para a evolução do gás. O catalisador de Rh foi pouco seletivo para o etano, sendo sua evolução ao longo das temperaturas, praticamente constante. O catalisador de Ru, quando em presença de MoO₃ produziu pequena quantidade de etano às temperaturas de 513 e 673K.

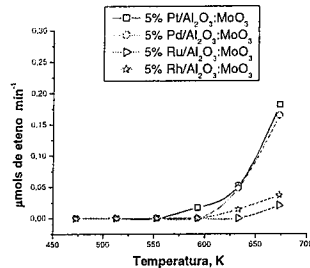


Figura 8. fluxo molar de etano evoluído durante a exposição de metano em função da temperatura (5% Mⁿ/Al₂O₃ : MoO₃, 1:1)

Propano só foi observado no catalisador de Pt para a temperatura de 673K (Figura 10), enquanto em ausência de MoO₃, observou-se propano à 633K. Os demais catalisadores, não apresentaram evolução deste gás para nenhuma das temperaturas estudadas. O propano foi observado no catalisador de Pt a 599K (Figura 11), e a partir de 633K a evolução deste gás foi constante com a temperatura. O Pd somente apresentou evolução deste gás para a temperatura de 633K, sendo sua seletividade aproximadamente cinco vezes menor do que a apresentada para o catalisador de Pt, às mesmas temperaturas.

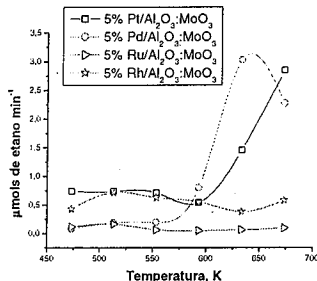


Figura 9. fluxo molar de etano evoluído durante a exposição de metano em função da temperatura (5% Mⁿ/Al₂O₃ : MoO₃, 1:1)

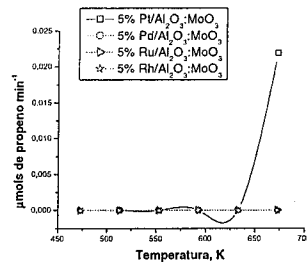


Figura 10. fluxo molar de propano evoluído durante a exposição de metano em função da temperatura (5% Mⁿ/Al₂O₃ : MoO₃, 1:1).

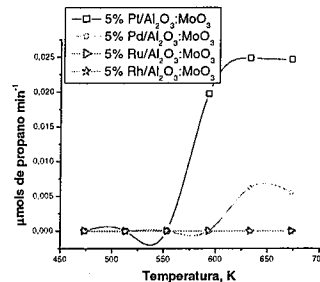


Figura 11. fluxo molar de propano evoluído durante a exposição de metano em função da temperatura (5% Mⁿ/Al₂O₃ : MoO₃, 1:1)

Nas Figuras 12 a 14 estão representados os hidrocarbonetos formados após reação do hidrogênio com os resíduos carbonáceos e que permaneceram quimissorvidos nas partículas metálicas, quando os diversos catalisadores estavam em mistura mecânica com MoO₃, 1:1. O catalisador de Pd foi o que menos estabilizou as formas carbídicas e amorfas de carbono. O catalisador de Ru, quando em presença da molibdênio, mostrou uma capacidade de estabilização dos resíduos de carbono hidrogenáveis, uma unidade de grandeza superior, ao análogo, como tal, ao longo de todas as temperaturas estudadas. Os catalisadores de Pt e Rh tiveram um desempenho superior ao de Pd, mas inferior ao Ru, na estabilização dos carbonos hidrogenáveis. Relativamente ao catalisador sem a molibdênio, o desempenho foi melhor para as altas temperaturas. O catalisador de Pd, quando em presença de MoO₃ não promoveu a nucleação dos carbonos para formar hidrocarbonetos superiores (Figuras 13 e 14). O catalisador de Pt promoveu a nucleação de carbonos somente à temperatura de 673K, quando etano e propano foram produzidos. Os catalisadores de Ru e Rh produziram o primeiro, etano e propano, e o segundo somente etano, a temperaturas de até 553K. A partir desta temperatura, prevaleceu a reação de hidrogenólise e, somente metano foi produzido nestes catalisadores.

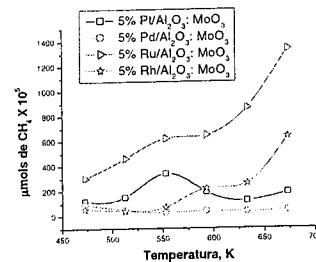


Figura 12. - metano produzido pela reação dos resíduos carbonáceos formados durante a quimissorção do gás em função da temperatura (5% Mⁿ/Al₂O₃ : MoO₃, 1:1)

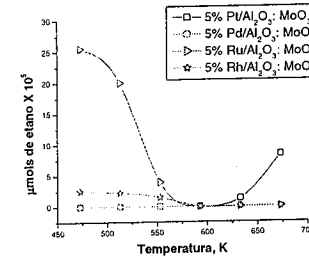


Figura 13. - etano produzido pela reação dos resíduos carbonáceos formados durante a quimissorção do gás em função da temperatura (5% Mⁿ/Al₂O₃ : MoO₃, 1:1)

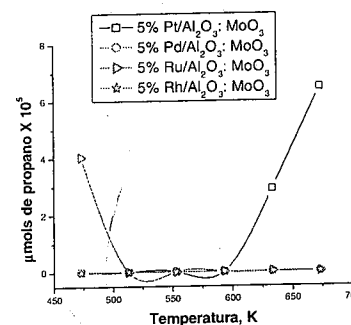


Figura 14. - propano produzido pela reação dos resíduos carbonáceos formados durante a quimissorção do gás em função da temperatura (5% Mⁿ/Al₂O₃ : MoO₃, 1:1)

Conclusões

Apesar da baixa reatividade, metano mostrou reagir com catalisadores contendo 5% de Pt, Pd, Rh e Ru suportados em Al₂O₃, a temperaturas moderadas. A quimissorção, em fluxo, de metano é acompanhada de evolução, na fase gasosa, de H₂ e, dependendo do metal, etano, etano, propano e propano. Não necessariamente as

evoluções de etano e etano requerem a formação de uma ligação C-C entre espécies vizinhas de carbono. Da mesma maneira que H₂ resulta da dessorção associativa de dois átomos de H quimissorvidos, etano e etano podem resultar da dessorção associativa de dois CH₂ ou CH₃ quimissorvidos. A evolução de propano já requer a nucleação de átomos de carbono. Etano, propano podem também resultar da desidrogenação do etano e propano. Dos metais testados, Ru pela sua propriedade de hidrogenólise, só forneceu H₂ na fase gasosa. Quando, em mistura mecânica com MoO₃, a propriedade de hidrogenólise do Ru foi atenuada e etano e etano foram observados. Durante a etapa de quimissorção do metano, a ordem de reatividade dos metais com relação à produção de C₂₊ foi: Pt > Pd > Rh e em presença de MoO₃ foi: Pd ≈ Pt > Rh > Ru. Durante a etapa de quimissorção do metano formam-se espécies de carbono deficientes em hidrogênio que podem ser hidrogenadas liberando além do metano, em maior proporção, também hidrocarbonetos superiores. A ordem de reatividade dos catalisadores à hidrogenação dos resíduos carbonáceos foi: Rh > Ru > Pt > Pd e em presença de MoO₃ foi: Ru > Rh ≈ Pt > Pd. A presença de MoO₃ mostrou dois efeitos notáveis: atenuou a propriedade de hidrogenólise do Ru e preservou as espécies carbídica e amorfa de carbono, suscetíveis à hidrogenação, para todos os metais, de um modo geral.

Referências Bibliográficas

1. T. Koerts, M.J. Deelan, R.A. van Santen, *Journal of Catalysis*, **1992**, 138, 101.
2. M.M.Koranne, D.W. Goodman, *Catalysis Letters*, **1995**, 30, 219.
3. J.M.Zadeh, K.J. Smith, *Journal of Catalysis*, **1995**, 183, 232.
4. M. Belgued, P. Paréja, A. Amariglio et al., *Nature*, **1991**, 352, 789.
5. M. Belgued, A. Amariglio, P. Paréja et al. *Journal of Catalysis*, **1996**, 159, 44.
6. M. Belgued, P. Paréja, A. Amariglio, et al. *Journal of Catalysis*, **1996**, 159, 449.
7. M. belgued, A. Amariglio, L. Lefort, *Journal of Catalysis*, **1996**, 161, 282.
8. O. Garnier, J. Shu, B.P.A. Grandjean, *Industrial Engineering Chemical Research*, **1997**, 36, 553.
9. P. Paréja, M. Mercy, J.C. Gachon et al., *Industrial Engineering Chemical Research*, **1999**, 38, p1163-1165.
10. R. L. Martins, M.A.S. Baldanza, M.M.V.M. Souza, M. Schmal. in Anais do XIX Simpósio Iberoamericano de Catalisis, Mérida, México, 2004, 35.
11. G.C.Bond, in Studies in Surface Science and Catalysis, G.M. Pajonk, S.J. teichner, J.E. German, Ed, **1983**, Vol.17, 1-16



ATIVIDADE E SELETIVIDADE DA ZEÓLITA HZSM-5 MODIFICADA COM GÁLIO NA AROMATIZAÇÃO DO 1BUTENO

Renata F. Silva, Leonardo Nogueira, Arnaldo C. Faro Jr*.

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ, Ilha do Fundão, CT, bloco A, Rio de Janeiro, RJ, CEP: 21949-900, Brasil. E-mail: farojr@iq.ufjf.br

Resumo-Abstract

Foram preparadas zeólitas tipo HZSM-5 modificadas com 3 % p/p de gálio por impregnação da zeólita com solução aquosa de nitrato de gálio III e submetidas a diferentes tratamentos de ativação, incluindo decomposição sob He a 573 K, redução em H₂ a 893 K seguida de reoxidação em ar seco a 823 K. Os materiais tiveram sua atividade e seletividade medida na conversão do 1-buteno em sistema tipo batelada com recirculação da fase gasosa a 593 K e 643 K. Observou-se que, embora a simples decomposição térmica do precursor impregnado com Ga já conduza a catalisador com melhor atividade de aromatização do que a HZSM-5, atividade substancialmente maior foi obtida com o tratamento de redução seguida de reoxidação. A espectroscopia de IV não indicou incorporação de Ga na rede. A TPD de NH₃ mostrou diminuição da acidez forte e aumento de acidez fraca devido à incorporação de Ga. A análise do curso de reação sugere que o principal papel do Ga é fornecer sítios com atividade de desidrogenação, enquanto sítios ácidos da zeólita produzem hidrocarbonetos aromáticos principalmente via reações de transferência de hidreto.

Gallium modified HZSM-5 zeolites were prepared by incipient wetness impregnation of the parent zeolite with aqueous gallium III nitrate and were subjected to different activation treatments, including decomposition under He at 573 K, reduction in H₂ at 893 K followed or not by reoxidation with dry air at 823 K. Catalytic activity and selectivity were measured in the conversion of 1-butene at 593 K and 643 K in a batch-recirculating apparatus. Although a simple thermal decomposition of the Ga-impregnated precursor led to a catalyst with substantially higher aromatization activity than HZSM-5, the highest activity was obtained with reduction followed by reoxidation. FTIR spectroscopy did not reveal any Ga incorporation to the zeolite framework. TPD of ammonia showed a decrease in strong acidity and an increase in weak acidity due to Ga incorporation. Analysis of the course of reaction indicated that the main role of Ga is to provide sites with dehydrogenation activity, while acidic sites promote production of aromatic hydrocarbons mainly by hydride transfer reactions.

Introdução

Zeólitas modificadas com gálio, especialmente a zeólita ZSM-5, formam a base de importante processo industrial, processo Cyclar, desenvolvido conjuntamente pela Universal Oil Products (UOP) e pela British Petroleum (BP) [1]. Este processo permite a conversão de hidrocarbonetos na faixa do gás liquefeito de petróleo (GLP), ou seja, essencialmente compostos saturados e

olefínicos com 3 e 4 átomos de carbono, em hidrocarbonetos aromáticos na faixa C₆ a C₉, de grande importância para a indústria petroquímica. Trabalhos da literatura também indicam atividade destes catalisadores na aromatização do metano, reação de grande relevância no que concerne à transformação química do gás natural [2]. Apesar de o processo ter sido desenvolvido no início da década de 80, muitas dúvidas persistem a respeito da

natureza da espécie ativa e dos mecanismos de reação [3,4] Mais especificamente, discute-se até que ponto a espécie ativa é gálio como substituinte isomórfico na rede da zeólita, como cátion de compensação ou como agregados de óxido de gálio extra-rede.

O presente trabalho faz parte de um projeto que visa contribuir para a elucidação desta questão. A aromatização de alcanos envolve em geral duas etapas principais: (i) formação de intermediários olefínicos e (ii) ciclização / desidrogenação destes intermediários para produzir hidrocarbonetos aromáticos. Neste trabalho, abordamos apenas a segunda destas etapas, já que o reagente empregado foi uma olefina, o 1-buteno.

Diversos trabalhos publicados na literatura (ver ref. 4 para uma revisão recente) estudam a aromatização de olefinas sobre zeólitas ZSM-5 modificadas com Ga e os efeitos dos tratamentos de ativação sobre a atividade catalítica. No entanto, não temos conhecimento de medidas efetuadas em sistema tipo batelada, que permitem acompanhamento detalhado do curso da reação, numa ampla faixa de conversões, fornecendo desta forma importantes informações sobre o mecanismo de reação.

Experimental

Preparo dos materiais

A zeólita tipo ZSM-5 foi fornecida pelo CENPES/PETROBRAS e tem as características mostradas a seguir:

% SiO₂ p/p - 94,2

% Na₂O p/p - 0,49

% Al₂O₃ p/p - 4,20

Relação Si/Al - 19,0

Cristalinidade - >90 % (medida por DRX em relação a um padrão tomado como 100 %).

Os dados de caracterização textural são mostrados na tabela I, juntamente com os dos catalisadores modificados com gálio.

A zeólita foi submetida a um processo de troca iônica com solução de cloreto de amônio para a redução do teor de sódio, seguida de calcinação na mesma para transformação à forma ácida.

O gálio foi incorporado através de impregnação ao ponto úmido com uma solução aquosa de nitrato de gálio III. Foram preparados materiais com 3% em peso de Ga.

O material modificado com gálio foi submetido a três tipos de ativação, dando origem aos seguintes catalisadores:

3Ga/HZSM-5 - Zeólita com 3% em peso de Ga preparada por impregnação, seca a temperatura de 573K sob He por 1h.

3GaR/HZSM-5 - Mesmo tratamento da 3Ga/HZSM-5, seguido de redução a 893K sob H₂ por 2h.

3GaIRO/HZSM-5 - Mesmo tratamento da 3GaR/HZSM-5, seguido de reoxidação sob ar seco a 823K por 4h.

Caracterização

As áreas específicas pelo método t-plot e volumes de poros foram determinados por adsorção de nitrogênio a temperatura de 77 K, em equipamento ASAP2010. Antes da determinação as amostras foram submetidas a um processo de secagem a vácuo a 573K.

A quantidade e força dos sítios ácidos presentes nas amostras foram determinadas por termodesorção programada de amônia (TPD de NH₃) numa aparelhagem de caracterização dinâmica Zeton-Altamira AMI-90. Inicialmente as amostras eram secadas *in-situ* sob fluxo de He a 773 K. Pulsos de amônia eram injetados à temperatura de 448K. A termodesorção programada era feita sob fluxo de hélio entre 448 e 773 K, a uma taxa de 10 K.min⁻¹.

Possíveis modificações de cristalinidade da HZSM-5 em função da incorporação de gálio e tratamentos de ativação foram investigadas por espectroscopia na região do infravermelho, a partir das bandas de vibrações estruturais características da zeólita na faixa de 400-900 cm⁻¹. As amostras foram analisadas sob forma de pastilhas diluídas em KBr.

Testes catalíticos

Testes catalíticos de conversão do 1-buteno foram conduzidos em um sistema tipo batelada com recirculação externa da fase gasosa nas temperaturas de 593 K e 643 K.

Nos testes abordados no presente trabalho, a pressão parcial inicial do 1-buteno era de 15,5 mmHg (2,07 kPa). Adicionava-se ao sistema reacional uma quantidade conhecida de nitrogênio como padrão interno e a pressão era completada à atmosférica com hélio. A análise da mistura reacional era feita retirando-se periodicamente alíquotas da fase gasosa, que eram injetadas em coluna capilar de metilsiloxano (100 m x 0,25 mm, espessura de 0,5 µm) instalada em cromatógrafo Agilent 6890 equipado com detector seletivo de massa (espectrômetro de massas tipo quadrupolo) modelo 5973. A conversão das áreas cromatográficas em concentrações era feita mediante o uso de fatores de resposta determinados por calibração em nosso laboratório.

Os tratamentos de ativação descritos no item *Preparo das Amostras* eram conduzidos *in-situ* a partir de zeólita impregnada com gálio. Os testes foram realizados com massa de 50mg de catalisador.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os resultados de caracterização textural da zeólita de partida, HZSM-5, e dos

catalisadores modificados com Ga e submetidos a diferentes tratamentos de ativação.

Tabela 1. Áreas específicas e volumes de poros dos catalisadores

Amostra	$S_{BET}(\text{m}^2/\text{g})^a$	$V_m(\text{cm}^3/\text{g})^b$	$V_{mm}(\text{cm}^3/\text{g})^c$
HZSM-5	386	0,17	0,046
3Ga/HZSM-5	380	0,12	0,040
3GaIR/HZSM-5	347	0,11	0,053
3GaIRO/HZSM-5	323	0,17	0,055

^aÁrea específica; ^bVolume de microporos; ^cVolume de meso e macroporos.

Observa-se alguma perda de área após a incorporação do gálio, principalmente após os tratamentos de redução e reoxidação. O decréscimo de área específica acompanhado de decréscimo no volume de microporos após a redução sugere bloqueio dos poros da zeólita pelas espécies de gálio. O aumento de volume de poros após a reoxidação, acompanhado de decréscimo adicional da área em relação ao tratamento de redução sugere algum grau de colapso do sistema de poros.

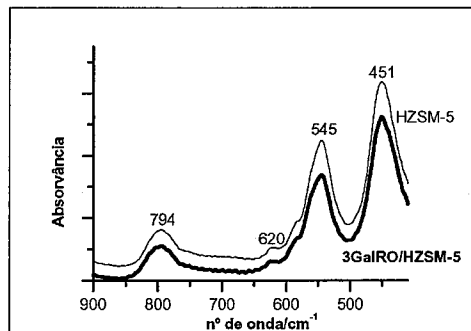


Figura 1. Espectros de IV da zeólita HZSM-5 original e após incorporação com Ga e tratamento de redução/reoxidação.

A Figura 1 mostra os espectros de infravermelho na região de 400-900 cm^{-1} da HZSM-5 de partida e após incorporação de gálio, redução e reoxidação (catalisador 3GaIRO/HZSM-5). Destacam-se nesta região uma banda a 450 cm^{-1} , atribuída a deformações angulares dos tetraedros TO_4 , e outra a 550 cm^{-1} característica da vibração do duplo anel de cinco membros da ZSM-5 [5]. A relação entre estas bandas pode ser tomada como indicativa do grau de cristalinidade da ZSM-5 [4] e pode-se verificar da Fig. 1 que esta não é significativamente

afetada pela incorporação de gálio e tratamentos de ativação. Os espectros obtidos para os demais tipos de tratamento são idênticos aos mostrados na Fig. 1 e não foram incluídos apenas por questão de clareza da figura.

Na aromatização do 1-buteno sobre todos os catalisadores são obtidos, como produtos, hidrocarbonetos saturados, olefinicos e aromáticos na faixa de C_2 a C_9 . A Fig. 2 mostra a fração de 1-buteno inicialmente presente no sistema convertida a hidrocarbonetos aromáticos para os diferentes catalisadores. Claramente, a simples introdução do gálio por impregnação com solução de nitrato de gálio III, seguida de decomposição a 573 K, é suficiente para promover o aumento da atividade de aromatização da zeólita HZSM-5. Esta atividade é ainda mais aumentada após os tratamentos de redução e, principalmente, redução seguida de reoxidação.

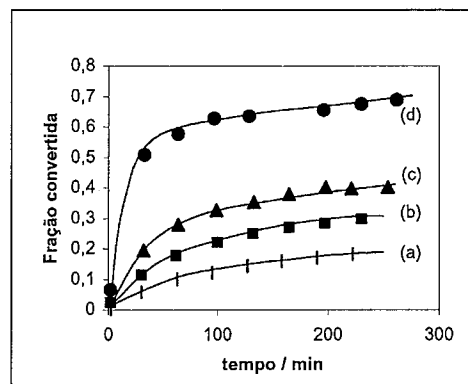


Figura 2. Fração de 1-buteno convertida em hidrocarbonetos aromáticos a 643 K. (a) HZSM-5; (b) 3Ga/HZSM-5; (c) 3GaIR/HZSM-5; (d) 3GaIRO/HZSM-5.

A tabela 2 mostra as quantidades de amônia desorvidas durante os experimentos de TPD de NH_3 .

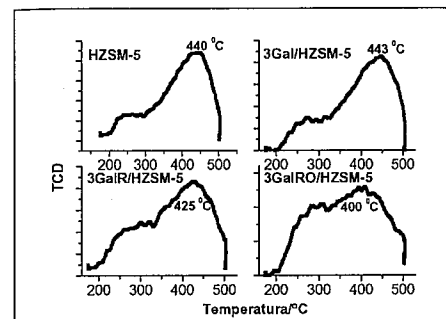
Tabela 2. Quantidades de amônia desorvidas nos experimentos de TPD de NH_3 .

Catalisador	HZSM-5	GaI /HZSM-5	GaIR /HZSM-5	GaIRO /HZSM-5
NH_3 , dess. mmol.g^{-1}	0,72	0,85	0,85	0,76

Verifica-se que os efeitos da adição de gálio e dos tratamentos de ativação sobre a acidez total da ZSM-5 são modestos e não explicam por si mesmos as variações de atividade observadas. Os valores constantes da tabela 2 correspondem, dentro de uma precisão de ca. 10 %, à quantidade de alumínio por grama de catalisador para um material contendo 4,2 % p/p de Al (0,82 mmol.g^{-1}). Isto

indica que, pelo menos no caso da HZSM-5 (*vide infra*), a TPD de NH_3 está medindo essencialmente os sítios ácidos protônicos associados aos átomos de alumínio da rede da zeólita.

A Fig. 3 mostra os perfis de TPD de NH_3 para os diferentes catalisadores. A partir destes perfis, é possível obter-se informação a respeito da distribuição de força ácida dos catalisadores. Para a zeólita ZSM-5, observa-se forte predominância de um pico de desorção com máximo a 440 $^\circ\text{C}$ (713 K), correspondente aos sítios ácidos protônicos. A introdução de gálio implica em aumento na proporção de sítios ácidos mais fracos, após o tratamento de redução e principalmente depois da reoxidação. Além disso, a Fig. 3 mostra um deslocamento para menor temperatura do máximo do pico de alta



temperatura.

Figura 3. Perfis de desorção termoprogramada de amônia.

É bem sabido que os sítios ácidos de Brønsted associados a gálio presente como substituinte isomórfico do silício na rede da zeólita são mais fracos do que os sítios associados ao alumínio [6]. No entanto, não se pode associar as modificações observadas na TPD de NH_3 à incorporação de gálio à rede da zeólita. Se este fosse o caso, um deslocamento da banda no espectro de IV associada ao estiramento assimétrico das ligações T-O nos tetraedros TO_4 situada em torno de 1100 cm^{-1} , ou o aparecimento de uma nova banda nesta região, deveria ter sido observado [7], o que não foi o caso no presente trabalho. Provavelmente o que está ocorrendo é a criação de sítios ácidos de Lewis fracos devido à incorporação do gálio, ao mesmo tempo em que ocorre diminuição da acidez de Brønsted da zeólita devido à substituição de prótons por íons galil (GaO^+) como cátions de compensação.

Admite-se em geral que íons Ga^{3+} em solução aquosa não penetram nos canais da ZSM-5 devido ao tamanho excessivo dos cátions solvatados [4,8]. Portanto, na impregnação com solução aquosa de Ga^{3+} , a posterior decomposição térmica conduz a espécies tipo Ga_2O_3 depositadas externamente aos cristais da ZSM-5. A

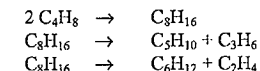
redução em hidrogênio produz espécies móveis de Ga_2O [6], que então penetram no sistema de poros da zeólita para ocupar posição em sítios de troca-iônica sob a forma de íons Ga^+ [9]. A reoxidação transforma estas espécies em íons GaO^+ . Nossos resultados de TPD de NH_3 sugerem que a dispersão do gálio no interior do sistema de poros não ocorre somente na etapa de redução, mas também na de reoxidação, uma vez que foi após este tratamento que se observou o maior efeito sobre as propriedades ácidas da zeólita. Possivelmente, no tratamento de redução parte do gálio encontra-se na forma de agregados ("clusters") de Ga_2O nos poros da zeólita, que somente se desagregam para formar as espécies galil durante a reoxidação.

Portanto, o aumento de atividade para aromatização do 1-buteno devido à incorporação de gálio e subsequentes tratamentos de ativação não está relacionado ao aumento do número ou força dos sítios ácidos, mas sim à formação de espécies capazes de facilitar reações de desidrogenação como mostrado na literatura para outro hidrocarboneto [6].

Dado o fato de que o tratamento de reoxidação após redução conduziu a catalisadores de maior atividade, os demais dados constantes deste trabalho referem-se apenas a este tipo de tratamento de ativação. Além disso, a elevada atividade do catalisador 3GaIRO/HZSM-5 dificulta o acompanhamento do curso de reação a 643 K. Portanto, estes testes catalíticos subsequentes foram conduzidos a 593 K.

Inicialmente, deve-se notar que, mesmo a esta menor temperatura, a conversão de 1-buteno alcançou 72% ou 78% nos dois primeiros minutos de reação, com os catalisadores HZSM-5 e 3GaIRO/ZSM-5, respectivamente. Isto resultou, não somente da rápida isomerização do 1-buteno a outras olefinas C_4 , mas também à produção de olefinas com diferentes números de átomos de carbono, conforme mostrado nas Figs. 4 e 5. Observe-se que os pontos mais à esquerda dos gráficos correspondem a dois minutos de reação. As distribuições de produtos são semelhantes em ambos casos, na medida em que predominam as olefinas C_2 (etileno) e C_3 (propeno), cujas concentrações ultrapassam as das olefinas C_4 após alguns minutos de reação. Verifica-se, também, que as concentrações destes compostos são maiores no caso da HZSM-5 do que no da zeólita modificada com gálio, uma vez que, na segunda, as olefinas são mais rapidamente aromatzadas.

A formação de olefinas com número de átomos de carbono diferente de 4 pode ser explicada pela ocorrência de reações de dimerização ou oligomerização seguidas de craqueamento, catalisadas por sítios ácidos das zeólitas, já que não dependem da presença de Ga:



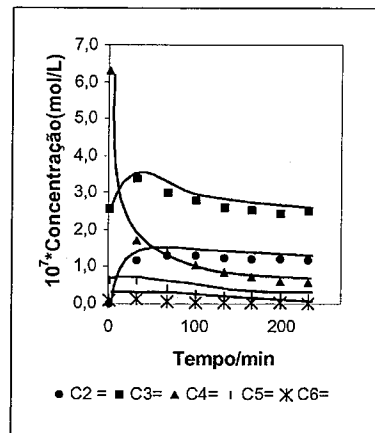
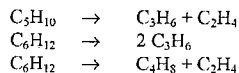


Figura 4. Formação de olefinas na conversão do 1-buteno sobre HZSM-5 a 593 K.

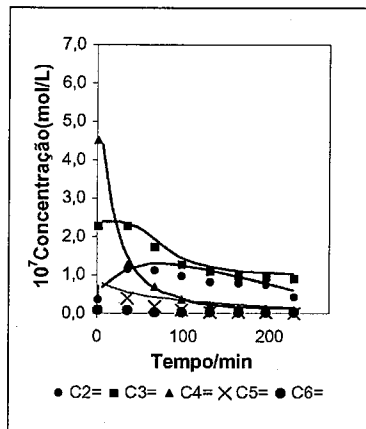


Figura 5. Formação de olefinas na conversão do 1-buteno sobre 3GalRO/HZSM-5 a 593 K.

As Figs. 6 e 7 mostram a formação de hidrocarbonetos saturados nos dois catalisadores. A produção destes hidrocarbonetos é semelhante nos dois catalisadores no início da reação porém, após algum tempo, ela é substancialmente menor com a zeólita contendo gálio, devido à conversão secundária dos hidrocarbonetos saturados em aromáticos. Portanto, a formação de

hidrocarbonetos saturados pode ser atribuída à atuação de sítios ácidos das zeólitas, envolvendo reações de transferência de hidreto entre espécies tipo carbênio e olefinas presentes no sistema, conforme exemplificado no esquema a seguir:



Estas reações de transferência de hidreto podem ter importante papel na produção de hidrocarbonetos aromáticos sobre a zeólita HZSM-5.

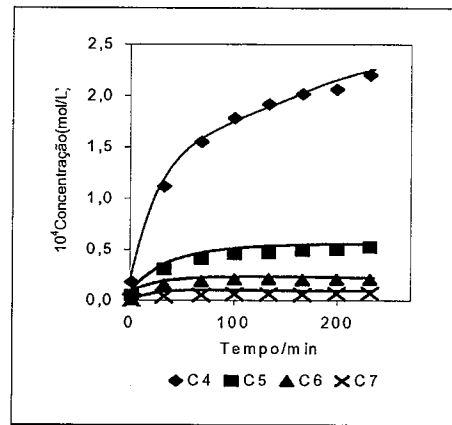


Figura 6. Formação de hidrocarbonetos saturados na conversão do 1-buteno sobre HZSM-5 a 593 K.

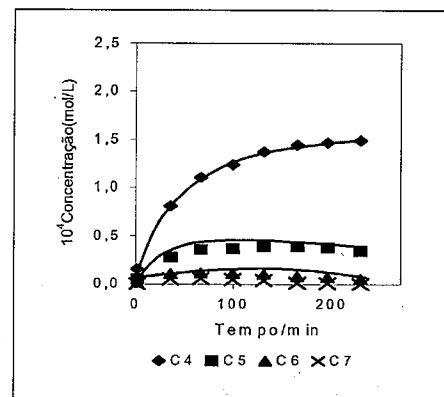


Figura 7. Formação de hidrocarbonetos saturados na conversão do 1-buteno sobre 3GalRO/HZSM-5 a 593 K.

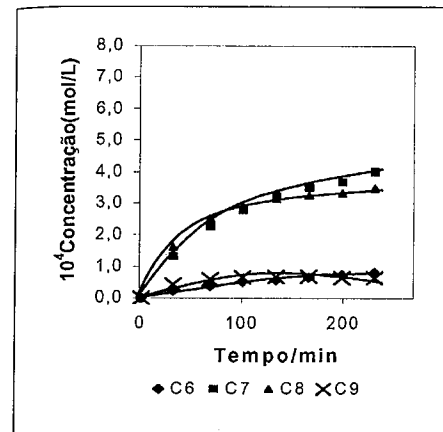


Figura 8. Formação de hidrocarbonetos aromáticos na conversão do 1-buteno sobre HZSM-5 a 593 K.

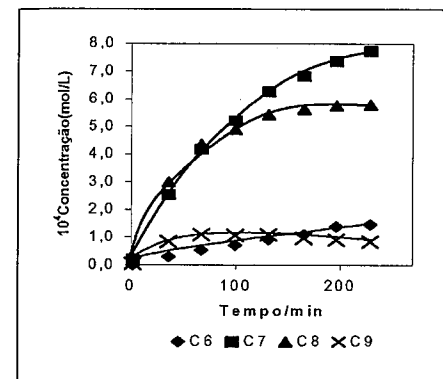


Figura 9. Formação de hidrocarbonetos aromáticos na conversão do 1-buteno sobre 3GalRO/HZSM-5 a 593 K.

A formação de hidrocarbonetos aromáticos na conversão do 1-buteno é mostrada nas Figs. 8 e 9. Verifica-se que a formação destes compostos é favorecida na zeólita modificada com gálio. As distribuições de produto são semelhantes em ambos os casos, com os hidrocarbonetos C_8 (principalmente xilenos), predominando no início da reação, porém sendo ultrapassados pelo tolueno com o progresso da reação. Isto deve ser resultado, em parte, do rápido consumo das olefinas C_4 para produzir moléculas com outros números de átomos de carbono, principalmente o propeno, resultando em que reações entre hidrocarbonetos C_3 e C_4 passem a ser mais prováveis do que reações entre hidrocarbonetos C_4 . Paralelamente, reações secundárias de transalquilação e desalquilação de aromáticos, catalisadas por sítios ácidos, também alteram a distribuição inicial de produtos, conduzindo ao aumento da

produção de benzeno e tolueno, em detrimento dos hidrocarbonetos em C_8 e C_9 .

Conclusões

O método de preparo empregado, envolvendo impregnação da zeólita de partida com solução de nitrato de gálio III seguindo-se decomposição térmica do precursor, redução em hidrogênio ou redução seguida de reoxidação sob ar seco conduziu a catalisadores com maior atividade na aromatização do 1-buteno do que a HZSM-5, principalmente com o tratamento de reoxidação. Não houve evidência de que este tratamento envolva incorporação de gálio na rede da zeólita, porém ele causou decréscimo da zidez forte e aumento da zidez fraca em relação à zeólita original.

A análise efetuada a respeito do curso de reação indica que o principal papel do gálio na aromatização de olefinas consiste em fornecer sítios capazes de promover reações de hidrogenação / desidrogenação de hidrocarbonetos, enquanto os sítios ácidos, via formação de carbênios, são capazes de produzir hidrocarbonetos aromáticos principalmente através de reações de transferência de hidreto, o que necessariamente conduz a maior produção de hidrocarbonetos saturados paralelamente aos hidrocarbonetos aromáticos.

Estudos de caracterização por RMN de Ga e espectroscopia IV na região de OH estão em andamento para melhor elucidar o estado do Ga nestes catalisadores.

Agradecimentos

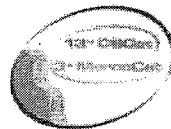
Os autores agradecem ao PRONEX *Ativação de Alcanos* pelo auxílio financeiro e ao Dr. Yiu Lau Lam do CENPES/PETROBRAS pelo fornecimento da amostra de HZSM-5. RFS agradece à CNPQ a concessão de bolsa de mestrado.

Referências Bibliográficas

1. J. R. Mowry, R. F. Anderson, J. A. Johnson, *Oil Gas J.*, 1985, 83, 128.
2. V. R. Choudhary, A. K. Kinage, T. V. Chouhary, *Science*, 1997, 275, 1286.
3. M. S. Pereira, M. A. C. Nascimento, *Theor. Chim. Acc.*, 2003, 110, 441.
4. R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 2303.
5. Flanigen E.M., Khatami H., and Szymanski H. A. (1971). "Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks", In: Robert F. Gould (Ed), *Advanced Chem. Series*, 101, 201-227.
6. I. Nowak, J. Quatararo, E. G. Derovane, J. C. Vedrine, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, 253, 107-120.
7. H. D. Lanh, V. A. Tuan, H. Kosslick, B. Parltz, R. Fricke, R. Völter, *Appl. Catal.*, 1993, 205.
8. J. F. Joly, A. E. Ajopt, E. Merlen, F. Raatz, F. Alario, *Appl. Catal. A: General*, 1991, 79, 249.
9. K. M. Dooley, C. Chang, G. L. Price, *Appl. Catal. A: General*, 1992, 84, 17.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Avaliação da Seletividade e da Taxa de reação da Síntese de Fischer – Tropsch utilizando o catalisador 10% Co/Nb₂O₅ em Reator de Leito de Lama Agitado.

G. P. de Castro¹; M. N. Napolitano; L. P. Meza; A. C. Silva Jr e D.P. Fabiano e R. R. Soares*.

Faculdade de Engenharia Química / Universidade Federal de Uberlândia. Endereço: Av. João Naves de Ávila, 2121 Uberlândia/MG. E-mail: rrsoares@ufu.br.

Resumo-Abstract

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho do catalisador 10%Co/Nb₂O₅ na Síntese de Fischer – Tropsch (SFT) em um reator de leito de lama agitado, mediante metodologia e unidade reacional desenvolvida pelos autores, além de avaliar três possíveis modelos da taxa de reação da Síntese de Fischer – Tropsch (SFT) para este catalisador, estimando os parâmetros destas equações cinéticas. O catalisador foi preparado pelo método de precipitação homogênea de forma a obter um teor de cobalto de 10% em peso. As reações foram realizadas, após redução ex-situ a 500°C, de 20g do catalisador 10%Co/Nb₂O₅, em um reator de leito de lama de 500mL, carregado com 150g do solvente octacosano (C₂₈H₅₈). Variaram-se a temperatura reacional de 180 a 220°C e a vazão inicial da carga reacional de 18 a 65mL/min. As pressões de reação utilizadas foram 10, 20 e 28bar. As seletividades foram calculadas mediante análises cromatográficas do efluente gasoso, relacionando as frações molares deste efluente com a composição da lama reacional, através de uma modelagem assimétrica do equilíbrio líquido – vapor (ELV). Uma estimativa para o parâmetro de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica () foi realizada utilizando-se o modelo de distribuição de produtos de Anderson – Schulz – Flory (ASF). Os parâmetros dos três modelos cinéticos de mecanismos reacionais plausíveis foram estimados por intermédio de análise de regressão não linear. Os resultados obtidos mostraram que o catalisador 10%Co/Nb₂O₅ apresentou alta estabilidade com poucas horas de reação, pouca seletividade para metano e CO₂, e alta seletividade para C₅⁺, especialmente para gasolina (C₅ – C₁₁) e diesel (C₁₂ – C₂₀). Os valores calculados para foram todos maiores que 0,74, o que demonstra o potencial da SFT em reatores de leito de lama. Os parâmetros estimados dos modelos cinéticos distinguiram-se levemente dos parâmetros de outros catalisadores de cobalto, provenientes da literatura. O ajuste destes modelos aos dados experimentais apresentou coeficientes de correlação superiores a 0,94.

The goal of this work was to evaluate the performance of a 10% Co/Nb₂O₅ catalyst for the Fischer – Tropsch Synthesis (FTS) by using an agitated slurry reactor. The authors developed the reaction unit and the methodology to this evaluation and evaluated three possible FTS reaction models and the parameter estimation of the kinetic equations. The catalyst was prepared by the homogeneous precipitation method to obtain a 10%wt of cobalt supported on niobium pent oxide. The reactions were performed in a 500 mL slurry reactor containing 20g of the 10% Co/Nb₂O₅ catalyst, which was ex-situ reduced at 500°C, and 150g of octacosane (C₂₈H₅₈) solvent. The reaction temperature varied from 180 to 220°C and the initial flow rate of the reaction mixture varied from 18 to 65 mL/min. The operating reaction pressures were 10, 20 and 28bar. The reaction selectivity was calculated through chromatographic analysis of gaseous effluent relating its molar fractions with the slurry composition by an asymmetric model of the liquid–vapor equilibrium (LVE). An estimate of the carbon chain growth probability parameter () was obtained by using the Anderson–Schulz–Flory (ASF) products distribution model. Parameters for the three kinetic models and a possible reaction mechanism were estimated by non-linear regression analysis. The results showed that the 10% Co/Nb₂O₅ catalyst presented a good stability within few hours of reaction, low selectivity to methane and carbon dioxide, and high selectivity to C₅⁺ hydrocarbons, especially in the range of gasoline (C₅–C₁₁) and diesel (C₁₂–C₂₀). The calculated values for were all greater than 0.74, which demonstrate the potential of the FTS in slurry – type reactors. The parameters estimated for the kinetic models were slightly different than the others cobalt catalysts obtained from the literature. The adjustment of the models to the experimental data showed correlation coefficients greater than 0.94.

Introdução

A Síntese de Fischer – Tropsch (SFT) é a reação de produção de hidrocarbonetos mediante CO e H₂ (gás de síntese). Ela permite formar hidrocarbonetos de longa cadeia com alto valor agregado utilizando gás natural ou associado, relativamente de baixo custo, que é convertido a gás de síntese pela reação de reforma e/ou oxidação parcial. Além de formar produtos de fácil transporte e úteis de uma matéria-prima que antes era reinjetada ou queimada, ela leva a combustíveis sintéticos mais limpos, pois estes são livres de metais pesados e de compostos contendo enxofre, presentes no óleo cru, além da ausência de compostos aromáticos.

Neste sentido, Soares et al. (1) e Silva et al. (2), utilizando reatores de leito fixo e diferenciais, estudaram catalisadores de cobalto suportados em Nb₂O₅ e verificaram que estes apresentaram uma alta seletividade a hidrocarbonetos pesados quando reduzidos em temperaturas maiores que 450°C.

Entretanto, a SFT em colunas de flotação ou em reatores de leito de lama agitados é mais atrativa em comparação a reatores de leito fixo, devido às seguintes vantagens (Saxena, 3): baixa queda de pressão no reator, efetiva transferência de calor resultando em temperaturas estáveis no reator, possível ausência de limitações por transferência de massa e possibilidade de resfriamento contínuo das partículas do catalisador. Além disso, vale ressaltar que estudos cinéticos e mecanicistas são mais convenientes em reatores de leito de lama agitados, pois nestes equaciona-se o balanço de massa conforme um reator de mistura.

Devido ao fato de não existir na literatura nenhuma informação sobre a cinética reacional utilizando-se o catalisador de cobalto suportado em nióbia (Co/Nb₂O₅), o presente trabalho teve como objetivo avaliar a SFT em um reator em leito de lama utilizando o catalisador 10%Co/Nb₂O₅, mediante unidade e metodologia desenvolvidas pelos autores.

Experimental

Preparação e Ativação do Catalisador

O catalisador foi preparado pelo método de precipitação homogênea descrito em Soares et al. (1), uma vez que os catalisadores de cobalto preparados por este método foram mais seletivos a produtos desejados em comparação a catalisadores preparados por métodos de impregnação.

Uma análise de peneiramento do catalisador foi realizada para garantir uma granulometria que evitasse problemas de transferência de massa. Todo catalisador utilizado possuía diâmetro característico menor que 42 µm, o que, juntamente com a elevada rotação do agitador (800 rpm), garantiu a ausência de limitações por

transferência de massa, de acordo com Smith (4), Van der Laan e Beenackers (5) e Schulz e Claeys (6).

A ativação catalítica foi realizada ex-situ, utilizando-se o reator de leito fixo (n^o 5) esquematizado na Figura 1. Uma massa de 20g foi utilizada em todos os experimentos. Utilizou-se uma vazão de redução de 150mL/min de H₂, uma taxa de aquecimento de 1°C/min, da temperatura ambiente até 500°C, permanecendo-se nesta temperatura por mais 16h.

Sistema Reacional e Teste Catalítico

A Figura 1 descreve a unidade de SFT desenvolvida na Faculdade de Engenharia Química da UFU.

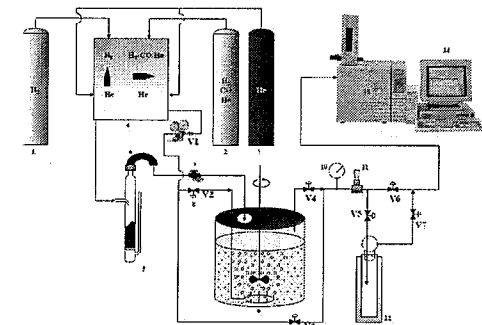


Figura 1. Unidade de SFT da FEQ/UFU

A tubulação da unidade possui diâmetro externo de 1/8" e é aquecida a temperatura de 250°C, das válvulas V2 e V3 até a entrada do cromatógrafo gasoso.

Utilizou-se uma massa de 150g de solvente C₂₈H₅₈ em todos os experimentos. Com o reator (n^o 9) fechado, procedeu-se a retirada de O₂ do sistema reacional, através do escoamento de He, em pressão ambiente.

Após esta etapa, inicia-se a pressurização do sistema reacional seguida do aquecimento até a pressão e temperatura de reação, respectivamente. Depois disto, o reator é desviado e a vazão (20 – 65mL/min) da mistura reacional (CO/H₂ = 1/2) é ajustada passando pelo condensador (n^o 12). A partir daí, iniciam-se injeções no cromatógrafo gasoso Shimadzu (n^o 13), modelo GC17A, equipado com a coluna capilar VARIAN CP-PoraBOND (50m x 0,32mm) e com dois detectores em série: Detector de Condutividade Térmica (TCD) seguido pelo Detector de Ionização de Chama (FID), até obtermos áreas iguais de CO e H₂, de modo a termos a certeza da estabilidade da carga reacional.

Em seguida, inicia-se a reação direcionando o fluxo da mistura reacional passando pelo reator. Injeções periódicas dos produtos reacionais, não retidos no condensador, são realizadas no mesmo cromatógrafo até

¹ OXITENO S.A. Indústria e Comércio; Avenida Ayrton Senna da Silva, 3001 – CEP 09380-440 – Mauá/SP; gustavo.castro@oxiteno.com.br

que o estado estacionário seja alcançado. Através destes cromatogramas e com as injeções de carga reacional, os dados de conversão e seletividades de metano, de CO₂, de C₂ - C₄ e de C₅⁺ são calculados. A partir do momento em que o sistema reacional atinge regime permanente, procede-se a análise dos produtos pesados (C₅⁺). Para isto, o condensador (nº 12) é desviado, de forma a permitir o escoamento de todas as moléculas do efluente gasoso. Após 30 minutos de escoamento, realiza-se a amostragem e análise deste efluente, mediante injeção no mesmo cromatógrafo descrito anteriormente, mas agora, equipado com a coluna capilar J & W Scientific DB-1 (60m x 0,25mm), utilizando apenas o FID. As frações molares deste efluente e, conseqüentemente, as seletividades das moléculas contendo cinco ou mais carbonos na cadeia foram calculadas utilizando os fatores de resposta destes compostos, relacionando áreas cromatográficas com quantidades molares, obtidos através dos padrões líquidos SUPELCO: PIANO (C₅ - C₁₅) e ASTM D5442 (C₁₂ - C₆₀).

Cálculo das frações molares da lama reacional

Para se determinar a distribuição total de hidrocarbonetos relacionou-se a composição da corrente gasosa com a composição da lama dentro do reator, através de equações que representam apropriadamente o equilíbrio líquido - vapor deste sistema. Pela alta não idealidade destas misturas reacionais (gás e lama) assumiu-se a seguinte relação assimétrica para o equilíbrio líquido - vapor:

$$f_i^v = f_i^l$$

$$\gamma_i \cdot \hat{\phi}_i^v \cdot P = \gamma_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^l$$

em que os coeficientes de fugacidade parcial molar dos componentes na mistura gasosa ($\hat{\phi}_i^v$) foram calculados pela equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e os coeficientes de atividade dos componentes na lama dentro do reator (γ_i) foram calculados pela equação NRTL.

Determinação do coeficiente do modelo de distribuição de produtos de ASF

Pelo modelo de distribuição de produtos de Anderson - Schulz - Flory (ASF), a distribuição de hidrocarbonetos pode ser descrita pela equação.

$$m_n = (1 - \alpha) \alpha^{n-1}$$

em que, m_n representa a fração mássica dos hidrocarbonetos com n carbonos na cadeia dividida pelo número de carbonos desta cadeia, n . O fator α , representa a probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, independente de n , sendo definido de acordo com:

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t}$$

em que R_p e R_t são as taxas de propagação e terminação, respectivamente.

Para o cálculo deste fator utilizou-se as frações mássicas calculadas para toda mistura reacional (efluente gasoso

mais lama dentro do reator). Assim, realizou-se uma regressão linear de acordo com:

$$\ln(m_n) = \ln(1 - \alpha) + (n - 1) \cdot \ln(\alpha)$$

Determinação do modelo cinético

Conforme comentado na seção Introdução, o balanço de massa de um reator em leito de lama pode ser modelado conforme um reator de mistura. Desta forma, as taxas experimentais de consumo de CO e de H₂, por massa de catalisador, foram determinadas de acordo com:

$$-r_{CO} = \frac{v_0 \cdot C_{CO}^0 \cdot X_{CO}}{W_{cat}} \left[\frac{\text{mols}}{\text{h} \cdot \text{g}_{cat}} \right] \quad -r_{H_2} = \frac{v_0 \cdot C_{H_2}^0 \cdot X_{H_2}}{W_{cat}} \left[\frac{\text{mols}}{\text{h} \cdot \text{g}_{cat}} \right]$$

Verifica-se na literatura diversos modelos cinéticos para a taxa de consumo de gás de síntese ($-r_{CO+H_2}$), onde, para catalisadores de cobalto, destacam-se os modelos de Rautavuoma e Van der Baan (7), Sarup e Wojciechowski (8) e Schulz e van Steen (9), devido estas equações serem derivadas do mecanismo carbeno, a princípio o mecanismo reacional mais plausível para catalisadores a base de cobalto.

Rautavuoma e Van der Baan (7) e Sarup e Wojciechowski (8) modelaram o mecanismo reacional através de modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), assumindo que a etapa controladora da taxa reacional intrínseca seria a formação do monômero e a reação superficial bimolecular, respectivamente. Já os autores Schulz e van Steen (9) não aplicaram a simplificação de uma etapa controladora para a taxa de reação. Eles se basearam na hipótese do estado pseudo-estacionário para os intermediários intrínsecos do mecanismo reacional. Tais modelos estão representados, respectivamente, pelas seguintes equações:

$$-r_{CO+H_2} = \frac{k \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot P_{H_2} P_{CO}}{\left(1 + K_{ad} \cdot e^{-\frac{E_{ad}}{RT}} \cdot P_{CO}\right)^3} \quad -r_{CO+H_2} = \frac{k \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot P_{H_2} P_{CO}}{\left(1 + K_{ad} \cdot e^{-\frac{E_{ad}}{RT}} \cdot P_{CO}\right)^2}$$

$$-r_{CO+H_2} = \frac{k \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{P_{H_2}^{2/2} P_{CO}}{P_{H_2 O}}}{\left(1 + K_{ad} \cdot e^{-\frac{E_{ad}}{RT}} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2}}{P_{H_2 O}}\right)^3}$$

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra as seletividades obtidas e os valores de α para as diferentes condições experimentais.

Observa-se que, com a elevação da temperatura de 180 para 190°C ocorreu um aumento na seletividade de metano de 3,2 para 4,7%, para CO₂ de 1,8 para 2,9% e de hidrocarbonetos leves (C₂-C₄) de 2,4 para 4,1%, uma diminuição no parâmetro de crescimento da cadeia carbônica, e conseqüentemente, uma diminuição na seletividade para hidrocarbonetos mais pesados (C₅⁺) de

92,6 para 88,3%. Este comportamento foi observado também por Van der Laan e Beenackers (5) para catalisadores de cobalto, manganês e ferro, através de uma revisão da literatura sobre cinética e seletividade da SFT.

Tabela 1. Seletividade da SFT em função da Temperatura, Pressão e GHSV.

GHSV (L/h g _{cat} h)	T (°C)	P (Bar)	S _{CH₄}	S _{CO₂}	S _{C₂-C₄}	S _{C₅⁺}	α_{ASF}
0,194	180	20	3,209%	1,772%	2,406%	92,612%	0,75
0,105	190	20	4,723%	2,897%	4,102%	88,276%	0,74
0,081	200	20	2,834%	2,736%	2,697%	91,732%	0,92
0,090	210	20	9,789%	12,063%	7,169%	70,976%	0,87
0,040	220	20	5,484%	11,038%	2,804%	80,674%	0,93
0,081	200	28	0,287%	0,236%	5,610%	93,867%	0,95
0,054	200	10	6,136%	11,014%	7,050%	75,800%	0,83

Entretanto, aumentando-se a temperatura de 190 para 200°C, nota-se um comportamento inverso ao mencionado anteriormente: ocorre uma diminuição na seletividade de metano de 4,7 para 2,8% e de leves (C₂-C₄) de 2,9 para 2,7%, e um aumento na seletividade de C₅⁺ de 88,3 para 91,7% e em α de 0,74 para 0,92. Tal comportamento pode ser explicado pelo menor valor da velocidade espacial da alimentação (GHSV), o que propicia um maior tempo de residência no reator de leito de lama, implicando em uma seletividade mais elevada para hidrocarbonetos mais pesados e, conseqüentemente, em um valor maior de α . Iglesia et al. (10) também observaram este comportamento.

Em seqüência, aumentando-se a temperatura de 200 para 210 e 220°C, na pressão de 20bar, observa-se, novamente, o efeito oposto da temperatura e do tempo de residência nas seletividades dos hidrocarbonetos e em α . Uma elevação na temperatura de 200 para 210°C e em GHSV de 0,081 para 0,090 L/h g_{cat} acarreta em um menor crescimento da cadeia carbônica, representado pelo menor valor de α , pelas maiores seletividades de metano e de leves e pela menor seletividade de C₅⁺. No entanto, aumentando-se a temperatura de 210 para 220°C e diminuindo-se GHSV de 0,090 para 0,060 L/h g_{cat}, nota-se um crescimento maior da cadeia carbônica, justificado pelo aumento do tempo de residência e representado pelo maior valor de α e pelo aumento da seletividade S_{C₅⁺} de 71 para 80,7%.

O efeito da pressão de reação na seletividade da SFT pode ser observado nos experimentos realizados a 200°C. Com o aumento da pressão de 10 para 20 bar e, mesmo diminuindo-se o tempo de residência com um aumento em GHSV de 0,054 para 0,081 L/h g_{cat}, a seletividade S_{C₅⁺} aumenta de 75,8 para 91,7% e as seletividades de metano, CO₂ e leves, diminuem de 6,1 para 2,8%, de 11 para 2,7% e de 7,05 para 2,7%, respectivamente. Uma elevação na pressão de 20 para 28bar com a mesma velocidade espacial, 0,081 L/h g_{cat}, leva a uma mínima formação de metano e CO₂ (0,29% e 0,24%, respectivamente) e a uma seletividade S_{C₅⁺} de 93,9%, semelhante à seletividade S_{C₅⁺} de 92,6% a 180°C, 20bar e 0,194 L/h g_{cat}, entretanto, com uma maior formação de diesel (C₁₂-C₂₀), conforme mostrado na Figura 2.

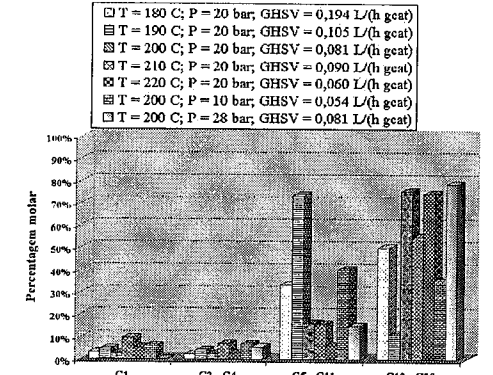


Figura 2. Efeito da Temperatura, Pressão e GHSV na seletividade de Gasolina e Diesel.

Pode-se concluir, ainda que, a seletividade de CO₂ é bastante dependente da temperatura e sofre menor influência da pressão e velocidade espacial, respectivamente. Em catalisadores de cobalto a formação de CO₂ ocorre devido à reação de desativação de Boudouard, que gera a formação de coque. Portanto, desativação em catalisadores de cobalto ocorre em maior proporção em processos à temperaturas elevadas e menores pressões.

As Figuras 3 a 9 representam os diagramas para a distribuição de produtos da fase gasosa do reator de leito de lama, e as estimativas realizadas para a distribuição de ASF, considerando os hidrocarbonetos na faixa média de cinco a quatorze carbonos na cadeia. Os desvios da distribuição de ASF foram pequenos, sendo representados por uma elevada quantidade relativa de metano, por anomalias na distribuição de etano e por variações em α com o aumento do número de carbonos. A explicação teórica para estes desvios pode se basear nas reações secundárias de olefinas, que dependem do comprimento da cadeia carbônica (n), resultando em um acréscimo em α com o aumento de n, justificado pela ocorrência de rotas adicionais para a reação de polimerização da SFT em sítios catalíticos distintos.

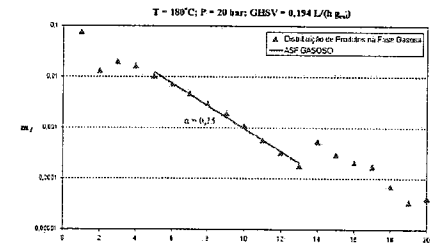


Figura 3. Distribuição de ASF: T = 180°C; P = 20bar; GHSV = 0,194 L/h g_{cat}

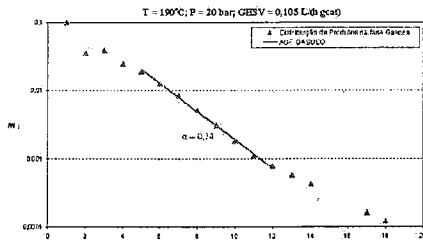


Figura 4. Distribuição de ASF: T = 190°C; P = 20bar; GHSV = 0,105 L/(h g_{cat})

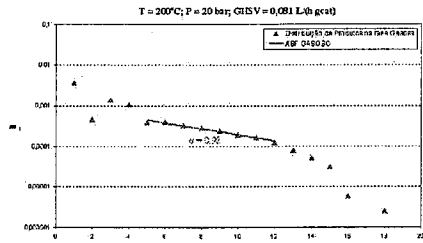


Figura 5. Distribuição de ASF: T = 200°C; P = 20bar; GHSV = 0,081 L/(h g_{cat})

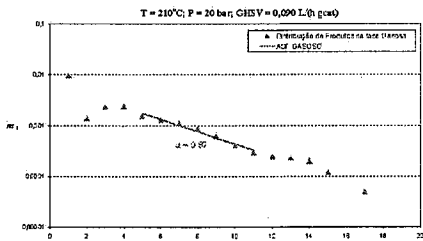


Figura 6. Distribuição de ASF: T = 210°C; P = 20bar; GHSV = 0,090 L/(h g_{cat})

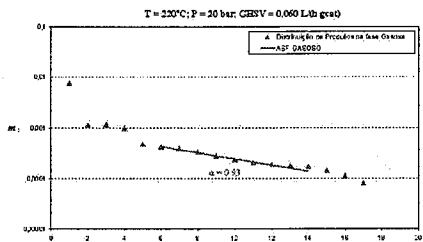


Figura 7. Distribuição de ASF: T = 220°C; P = 20bar; GHSV = 0,060 L/(h g_{cat})

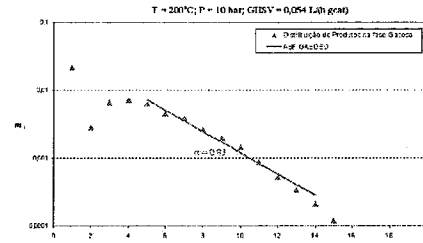


Figura 8. Distribuição de ASF: T = 200°C; P = 10bar; GHSV = 0,054 L/(h g_{cat})

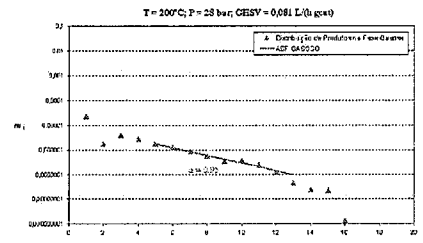


Figura 9. Distribuição de ASF: T = 200°C; P = 28bar; GHSV = 0,081 L/(h g_{cat})

A Figura 10 representa os valores calculados para a taxa de consumo de ambos reagentes ($-r_{CO+H_2}$) ao longo da reação, para cada condição específica. Verifica-se a ocorrência de um período inicial de desativação em todas condições avaliadas. Tal comportamento foi também observado por Jacobs et al. (11), para catalisadores de cobalto suportado em alumina (Co/Al₂O₃), utilizando um reator semelhante. Segundo estes autores esta desativação ocorre devido uma sinterização inicial do catalisador de cobalto por excesso de água. Pode-se notar ainda que, o regime permanente para este sistema reacional, foi alcançado em um período de tempo relativamente pequeno.

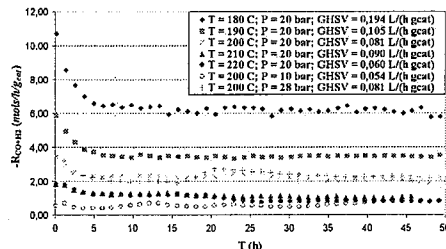


Figura 10. Taxas de Consumo de Gás de Síntese em função de T, P, GHSV e tempo de reação

A Tabela 2 representa os valores experimentais estacionários de taxa de reação e das pressões parciais no efluente gasoso do reator em cada condição reacional.

Tabela 2. Taxa de Reação e Pressões Parciais na saída do Reator para cada condição experimental.

GHSV (L/g _{cat} /h)	T (°C)	$-r_{CO+H_2}$ (mols/g _{cat} /h)	P _{CO} (Bar)	P _{H₂} (Bar)	P _{H₂O} (Bar)
0,194	180	6,168	2,10	6,35	10,44
0,105	190	3,470	1,21	3,70	13,03
0,081	200	1,970	1,61	3,39	14,19
0,090	210	1,039	2,33	4,95	11,80
0,060	220	0,806	1,17	3,78	14,31
0,081	200	2,063	2,13	6,61	16,41
0,054	200	1,097	0,14	0,56	8,35

A Tabela 3 representa os valores calculados para os parâmetros cinéticos das Equações de Rautavuoma e Van der Baan (7), Sarup e Wojciechowski (8), Schulz e van Steen (9) e os respectivos coeficientes de correlação, obtidos por análise de regressão não linear.

Tabela 3. Estimativas dos parâmetros cinéticos das equações de Rautavuoma e Van der Baan (7), Sarup e Wojciechowski (8), Schulz e van Steen (9).

Ref.	k (Ua)	E (kJ/mol)	K _{cat} (Pa ⁻¹)	E _{cat} (kJ/mol)	R ²
(7)	0,42	70,8	2026	70,7	0,9672
(8)	107	86,8	1,82·10 ⁶	90,5	0,9961
(9)	0,07	44,9	1,65·10 ⁷	104,8	0,9394

Ua: Unidades Apropriadas para cada equação.

Obteve-se um ajuste razoável destes três modelos cinéticos aos dados experimentais, o que, junto com a base mecanicista (mecanismo carbênio) destas equações, torna-se um indicativo para futuras investigações relativas ao mecanismo e modelo cinético da SFT em catalisadores de cobalto suportados em nióbia.

Os valores estimados para os parâmetros da Tabela 3 estão relativamente próximos aos valores encontrados na literatura [Sarup e Wojciechowski, (8); Whithers et al., (12); Peluso et al. (13); Schulz e van Steen, (9)], sendo que os valores calculados da energia de ativação da reação foram levemente menores que os valores encontrados por estes autores (80 – 110 kJ/mol). Ainda assim, esta ordem de grandeza para as energias de ativação é uma boa indicação da ausência de limitações por transferência de massa.

Estas energias de ativação menores e as estreitas seletividades obtidas para hidrocarbonetos na faixa de diesel projetam maior sucesso para o catalisador avaliado (10%Co/Nb₂O₅) em comparação a outros catalisadores utilizados para a Síntese de Fischer – Tropsch.

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que o catalisador 10%Co/Nb₂O₅ apresentou alta estabilidade com poucas horas de reação (aproximadamente 50 horas), pouca seletividade para metano e CO₂, e alta seletividade para C₅⁺, especialmente para gasolina (C₅ – C₁₁) e diesel (C₁₂ – C₂₀). Os valores calculados para o parâmetro da distribuição de produtos de ASF foram todos maiores que 0,74, o que demonstra o potencial da SFT em reatores de leito de lama, utilizando catalisadores Co/Nb₂O₅.

Elevados valores de e altas seletividades para hidrocarbonetos na faixa de gasolina e diesel, foram alcançados em condições de temperatura e velocidade espacial menores e em pressões mais elevadas.

Os parâmetros estimados dos modelos cinéticos foram da mesma ordem de grandeza que os parâmetros avaliados para outros catalisadores de cobalto, provenientes da literatura. Estes valores estimados para as energias de ativação indicam regime cinético para a taxa global de reação e, por serem ligeiramente menores que as energias estimadas para outros catalisadores na literatura, geram uma expectativa de maior sucesso do catalisador estudado para a SFT em reator de leito de lama. O ajuste destes modelos aos dados experimentais apresentou coeficientes de correlação, da regressão não – linear, maiores que 0,94. Estas razoáveis correlações e a hipótese do mecanismo carbênio para a SFT, propiciam uma indicação dos possíveis modelos cinéticos da taxa de consumo de gás de síntese na SFT.

Agradecimentos

Os autores agradecem à PETROBRÁS/FINEP pelo apoio financeiro e Gustavo P Castro agradece à CAPES pela bolsa de mestrado (M.Sc.) concedida durante a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- Soares, R.R.; Frydman, A.; Schmal, M.; Catalysis Today, 1993,16,361.
- Silva, R.R.C.M.; Dalmon, J.A.; Frety, R; Schmal, M.; Journal Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, 89, 3975.
- Saxena, S.C.; Catalysis Review–Science Engineering, 1995, 37, 227.
- Smith, J.M.; Chemical Engineering Kinetics, McGraw Hill, 3a ed., 1981.
- Van der Laan, G.P.; Beenackers, A.A.C.M.; Catalysis Review–Science Engineering, 1999, 41, 255.
- Schulz, H.; Claeys, M.; Applied Catalysis A, 1999, 186, 71.
- Rautavuoma, A.O.I. e Van Der Baan, H. S.; Applied Catalysis, 1981, 1, 247.
- Sarup, B. e Wojciechowski, B.W.; Canadian Journal of Chemical Engineering, 1989, 67, 62.
- Van Steen, E. e Schulz, H.; Applied Catalysis A, 1999, 186, 309.
- Iglesia, E.; Reyes, S. C.; Madon, R. J.; Journal of Catalysis, 1991, v.129, p.238.
- Jacobs, G.; Patterson, P. M.; Zhang, Y.; Das, T.; Li, J.; Davis, B. H.; Applied Catalysis A, 2002, 233, 215.
- Whithers, H. P.; Eleizer, K. F.; Mitchell, J. W.; Ind. Eng. Chem. Res., 1990, v.29, p.1807.
- Peluso, E.; Galarraga, C.; De Lasa, H.; Chemical Engineering Science, 2001, v.56, p.1239.



Avaliação de catalisadores do tipo Pt/L na reforma do n-octano

Simone Pereira de Lima¹, Lucimar Pacheco Gomes¹, Marina Dias de Oliveira², Otávia Montini dos Santos², Meiry Gláucia Freire Rodrigues^{2*} e Maria do Carmo Rangel¹

¹GECCAT Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Salvador, Bahia, Brasil.

²Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Av. Aprígio Veloso, n^o 882, Bodocongó, Campina Grande, Paraíba, Brasil. *email: meiry@deq.ufcg.edu.br

Resumo-Abstract

Os hidrocarbonetos são materiais de partida para muitos produtos tecnologicamente importantes. Entre a ampla variedade de conversões que ocorrem nas zeólitas, a reforma do n-octano é de particular importância para a indústria petroquímica, especialmente para produzir xilenos. Neste trabalho, estudou-se a atividade e seletividade de catalisadores do tipo Pt/Zeólita L (0,3, 0,5 e 0,7% Pt) na reforma do n-octano visando a obter insumos petroquímicos. Observou-se que a distribuição dos produtos depende da quantidade de platina mas as conversões foram similares, após 4 h de reação. De modo geral, os catalisadores produziram principalmente xilenos, mas o sólido com o teor mais baixo de platina (0,3%) foi o mais seletivo a esses compostos. Os catalisadores também produziram isômeros, tais como i-butano i-pentano, além de olefinas C4 e olefinas C5, que são também produtos químicos de alto valor comercial. Não houve efeito do teor do metal sobre os perfis de desativação e o teor de carbono nos sólidos. O catalisador mais promissor foi aquele com o teor mais baixo de platina (0,3%) que produziu etano, i-butano e olefinas C5, além de xilenos com a vantagem de possuir o mais baixo custo.

Hydrocarbons are raw materials for many technologically important products. From the large variety of intrazeolite conversions n-octane reforming is one of particular importance for petrochemical industry, especially for producing xylenes. In this work, the activity and selectivity of Pt/Zeolite L (0.3, 0.5 and 0.7% Pt) catalysts in the reforming of n-octane was studied in order to obtain products for petrochemical industry. It was found that the distribution of the products depends on the amount of platinum but the conversions were similar, after 4 h of reaction. As a whole, the catalysts produced mainly xylenes, but the solid with the lowest amount of platinum (0.3%) was the most selective to these compounds. The catalysts also produced isomers such as i-butane, i-pentane, besides C4 and C5 olefins which were also high value chemicals. No effect of the amount of the metal was found on the deactivation profile and on the carbon amount on the catalysts. The most promising catalyst was that with the lowest amount of platinum (0.3%) which produced ethane, i-butane and C5 olefins, besides xylenes, with the advantages of being the cheapest one.

Introdução

A reforma catalítica de nafta de petróleo é um dos principais processos das refinarias de petróleo e da indústria petroquímica, no qual compostos naftênicos e parafínicos são convertidos a isoparafinas e compostos aromáticos. O processo é de importância econômica na produção de gasolina de alta octanagem e representa a principal fonte de benzeno, tolueno e xilenos (1-4). Estes compostos são matérias primas nas indústrias de segunda geração de plásticos, elastômeros e resinas. O hidrogênio é um subproduto valioso, que pode ser purificado e comercializado ou usado em outras etapas do processo (2).

A nafta de petróleo contém tipicamente grandes quantidades de parafinas não-ramificadas e relativamente poucas quantidades de parafinas ramificadas, compostos naftênicos, olefinas e compostos aromáticos (5). Durante a reforma catalítica, os hidrocarbonetos de cadeia longa são reconstruídos, através de reações de isomerização, hidrogenação, desidrociclicação e desidrogenação, entre outras (1-3). Essas reações ocorrem em sítios ácidos ou metálicos, o que exige o uso de um catalisador bifuncional, que consiste tipicamente de sólidos do tipo Pt/Al₂O₃-Cl. O componente metálico possui atividade para as reações de hidrogenação e desidrogenação, enquanto o suporte (alumina clorada) possui acidez suficiente para promover reações de isomerização (1,3). A ação conjunta dos dois sítios promove outras reações,

como a de desidrociclicação, através de um mecanismo bifuncional (1-3). Ocorrem também reações indesejáveis, que diminuem o rendimento do processo (hidrocrackeamento e hidrogenólise) e desativam o catalisador por formação de coque. As condições de operação do processo refletem o balanço termodinâmico entre as reações desejáveis e indesejáveis (2, 4). As primeiras são favorecidas por temperaturas altas e pressões baixas, condições que também favorecem a produção de coque e, portanto, aceleram a desativação do catalisador (4).

Um catalisador atrativo para a reforma de nafta é o sólido à base de zeólitas. Estes materiais microporosos são amplamente utilizados em processos tecnológicos como sólidos multipropósitos (6,7). Eles são adsorventes eficientes com elevada área superficial interna e com uma estrutura de canais, que facilitam o transporte no sólido. Devido à sua elevada estabilidade e numerosas imperfeições, tais como substituições de silício pelo alumínio compensadas por prótons, as zeólitas atuam eficientemente como catalisadores heterogêneos (6).

A zeólita L é um aluminossilicato com simetria hexagonal (8-11). Os cristais consistem de gaiolas de cancrinitas ligadas por anéis duplos de seis membros, formando colunas na direção c. A conexão dessas seis colunas dá origem a anéis de doze membros com um diâmetro livre de 7,1 Å. Como consequência, a zeólita L possui canais unidimensionais paralelos à direção c, através de todo o cristal. O diâmetro livre varia de 7,1 Å (parte mais estreita) a 12,6 Å (parte mais larga). Os canais principais estão ligados através de anéis não-planares de oito membros formando um sistema adicional de canais bidimensionais com aberturas de cerca de 1,5 Å. A substituição de espécies Si⁴⁺ por Al³⁺ cria vacâncias na rede e a compensação de cargas é realizada por cátions de compensação (Na⁺ ou K⁺) (8, 11). A Figura 1 ilustra a estrutura da zeólita L. A composição teórica da zeólita L é dada pela fórmula (Na₃K₆)(Si₂₇Al₉O₇₂).21H₂O. Ela pode também ser encontrada na forma potássica, (K₉)(Si₂₇Al₉O₇₂).21H₂O, ou com composições intermediárias entre as duas formas apresentadas (3).

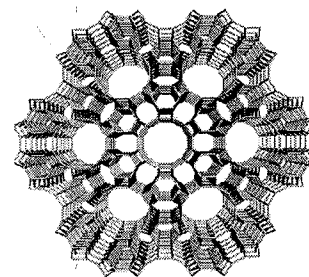


Figura 1. Estrutura de canais da zeólita L (11).

Neste trabalho, foi estudada a atividade e seletividade catalítica de platina suportada na zeólita L, com o fim de desenvolver catalisadores alternativos para reforma do n-octano, usado como carga modelo da nafta de petróleo, visando à produção de insumos de alto valor comercial, destinados à indústria petroquímica. Foi avaliado o efeito do teor do metal sobre a atividade, seletividade e resistência à desativação dos catalisadores.

Experimental

Os catalisadores foram obtidos empregando-se a zeólita KL comercial (Toyo Soda). Este material foi submetido à troca iônica, para transformar a zeólita da sua forma potássica (KL), para a forma amoniacal (NH₄L), a fim de aumentar a eficiência durante o posterior processo de troca iônica com cátions metálicos (9). Este processo foi conduzido dispersando-se a zeólita (3 g) em solução de cloreto de amônio (5,2 g de cloreto de amônio em 17 mL de água) e mantendo-se a suspensão em repouso, a 60 °C, por 30 min. Após esse período, o sólido foi separado por filtração e seco a 110 °C, por 4 h.

A platina foi incorporada na zeólita, por troca iônica competitiva. Neste procedimento, o sólido foi disperso em água deionizada na zeólita e esta mistura permaneceu por 15 min, sob agitação. Em seguida, adicionou-se a solução do complexo de platina ([Pt(NH₃)₄]Cl₂, Aldrich) com concentração 0,01 M. A suspensão foi mantida sob agitação, por 70 h. Em seguida, o sólido foi isolado por filtração a vácuo e lavado com água deionizada. Foram empregados volumes de 4,6 mL, 7,7 mL e 10,8 mL da solução original do sal de platina, para obter sólidos com 0,3%, 0,5% e 0,7% de platina, respectivamente.

As amostras foram caracterizadas por energia dispersiva de raios X, difração de raios X, medida de área superficial específica e de porosidade, medida da dispersão metálica e redução à temperatura programada. Após o teste catalítico, as amostras foram caracterizadas por medidas de área superficial específica e porosidade, difração de raios X e análise térmica.

Na determinação da quantidade de platina no sólido, utilizou-se um equipamento de energia dispersiva de raios X Shimadzu, modelo EDX 700, com filme de polipropileno, utilizando atmosfera de hélio através dos canais Na-Sc e Ti-U. Os experimentos de difração de raios X foram realizados em um equipamento Shimadzu, modelo XD3A, usando radiação de CuKα gerada a 30 kV e 20 mA e filtro de níquel.

As isotermas de adsorção e dessorção das amostras foram obtidas em um equipamento ASAP 2020, acondicionando a amostra em uma cela de quartzo. Antes das medidas, a amostra foi submetida a uma etapa de tratamento, que consistiu no aquecimento a 120 °C, em estufa, por 3 h, seguido de evacuação até 10 μmHg, por 30 min e aquecimento a 10 °C/min até 200 °C, por 60 min. Posteriormente iniciou-se a etapa de análise, que consistiu na evacuação, até não haver considerável liberação de compostos voláteis, medida do volume

morto com hélio 99,999% e coleta dos pontos com nitrogênio 99,999%.

Os perfis de redução à temperatura programada foram obtidos em um equipamento Ohkura TP 2002S. As amostras (0,3 g) foram pré-tratadas com ar a 450°C durante 1 h, numa etapa prévia às medidas. As reduções foram feitas sob fluxo de uma mistura com 5% H₂/Ar, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

A reação de craqueamento do n-octano foi conduzida em um reator de aço inox, de leito fixo e fluxo contínuo, operando a pressão atmosférica e 500°C. Antes dos experimentos, as amostras (0,2 g) foram tratadas com hidrogênio, *in situ*, a 500 °C, por 2 h. O n-octano foi alimentado no meio reacional através de um saturador por onde passou a corrente de hidrogênio (10 mLmin⁻¹) e o reagente a 56,6 °C. A razão molar H₂/n-octano usada foi igual a 10 e a velocidade espacial igual a 1,5 h⁻¹. O efluente do reator foi analisado em um cromatógrafo Varian 3600CX, com coluna capilar PETRO 50 e detector de ionização de chama. As corridas tiveram duração de 6h.

Após a reação, os catalisadores usados foram analisados por termogravimetria para estudar a natureza do coque depositado sobre as amostras. Os termogramas foram obtidos em um aparelho da Mettler Toledo modelo TGA/SDTA 851E e aquecendo-se os catalisadores usados a uma taxa de 10°C/min até 1000°C, sob fluxo de ar.

Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra os difratogramas da zeólita L e dos catalisadores. Nota-se, em todos os casos, o perfil típico da zeólita L. Nota-se que a introdução do metal não alterou a estrutura da zeólita. O mesmo comportamento foi observado nos catalisadores usados, que apresentaram difratogramas semelhantes àqueles obtidos com os catalisadores novos.

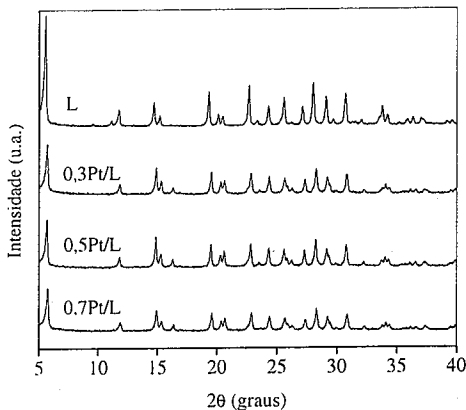


Figura 2. Difratogramas de raios x da zeólita L pura e com 0,3%, 0,5% e 0,7% de platina, respectivamente.

Os resultados de análise elementar são mostrados na Tabela 1. Pode-se observar que os teores de platina obtidos foram próximos aos esperados, indicando a eficiência do método de troca iônica competitiva.

A Figura 3 ilustra a isoterma de adsorção e dessorção da zeólita L, que é típica de sólidos microporosos com limitada mesoporosidade (12). A curva se eleva até quase um patamar e, então, se eleva novamente à medida que se aproxima da saturação e a condensação começa a ocorrer. O aumento inicial relaciona-se ao preenchimento dos microporos, que ocorre progressivamente na ordem de aumento do tamanho de poros.

Tabela 1. Teores de platina nos catalisadores.

Amostras	Pt (%)
0,3Pt/L	0,26
0,5Pt/L	0,36
0,7Pt/L	0,55

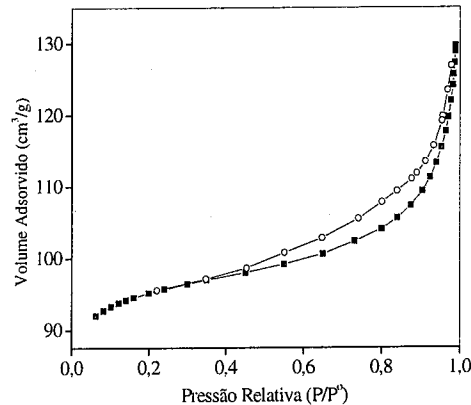


Figura 3. Isotermas de adsorção de nitrogênio da zeólita L. Adsorção (■) e Dessorção (○).

Após o preenchimento de todos os microporos, existe muito pouca adsorção, já que essencialmente não existem mais sítios de adsorção (13). Pode-se observar, também, a presença de um *loop* de histerese, próximo à saturação, mostrando a presença de mesoporos. A zeólita L apresentou valores de área superficial específica de 319 m².g⁻¹ (BET) e 421 m².g⁻¹ (Langmuir), volume de poros de 0,1961 cm³.g⁻¹ e volume de microporos de 0,06645 cm³.g⁻¹.

As curvas obtidas nos experimentos de redução à temperatura programada dos catalisadores, com diferentes teores de platina, estão mostradas na Figura 4.

Observa-se a presença de dois picos, em diferentes faixas de temperatura. O primeiro deles, que ocorre na faixa de 370 a 430 °C, pode ser atribuído à redução de espécies Pt²⁺, em concordância com outros trabalhos (14,15). Este pico ocorre em 379 °C no caso do material com 0,7 % de platina e é deslocado para temperaturas mais altas (392 e 421 °C) à medida que o teor do metal nos sólidos diminui. O segundo pico ocorre em temperaturas mais elevadas (980 a 1020 °C) e pode ser atribuído à redução de espécies de platina, presentes nas cavidades menores. De modo similar, o aumento do conteúdo de platina nos sólidos deslocou o pico para temperaturas mais baixas. A partir desses resultados, pode-se concluir que o aumento do teor de platina, na zeólita L, facilita a redução desse metal.

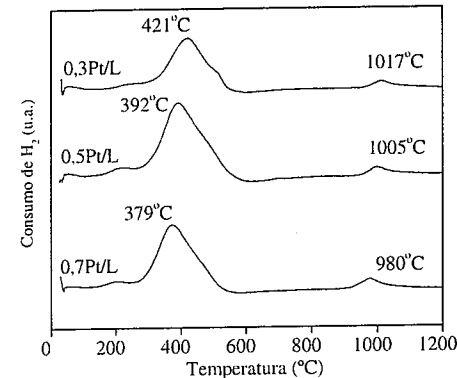


Figura 4. Perfis de redução termoprogramada dos catalisadores obtidos.

A Tabela 2 mostra os valores de conversão obtidos na reforma do n-octano. Nota-se que a conversão praticamente não variou, em função do teor de platina nos sólidos, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental. Por outro lado, existem diferenças significativas nos valores de diminuição da conversão ao longo da reação ($\Delta C = C(\text{inicial}) - C(\text{final})$), em função do teor do metal, mas não se observou uma tendência regular.

Amostras	Conversão (%)	ΔC (%)	Δm (%)
0,3Pt/KL	36	48	7
0,5Pt/KL	34	56	7
0,7Pt/KL	37	42	7

Tabela 2. Conversão total, queda de conversão, $\Delta C = C(\text{inicial}) - C(\text{final})$, e perda de massa (Δm), na faixa de 220 a 630 °C, nos catalisadores usados.

A Figura 5 mostra a conversão global em função do tempo de reação dos catalisadores na reforma do n-octano.

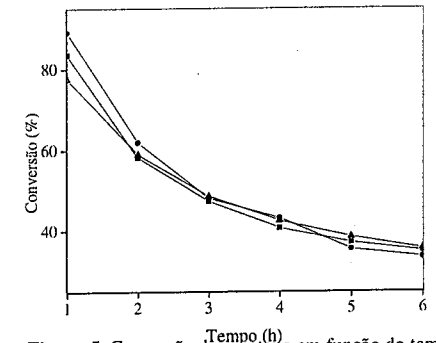


Figura 5. Conversão do n-octano em função do tempo de reação sobre os catalisadores obtidos. 0,3Pt/L (■), 0,5Pt/L (●) e 0,7Pt/L (▲).

Os resultados mostram que, no início da reação, os catalisadores apresentaram valores de conversão próxima a 90%, que diminuíram rapidamente no início da reação e mais lentamente após 4 h de reação. Observa-se que as diminuições na conversão, observadas com diferentes catalisadores, foram muito próximas, indicando que o teor de platina não afeta o perfil de desativação do catalisador. Isto está de acordo com os resultados de termogravimetria, obtidos com os catalisadores após a reação, mostrados na Figura 6. Pode-se notar uma perda de massa (11%) em baixas temperaturas (25-220°C), atribuída à saída de materiais voláteis adsorvidos no sólido, e uma outra (7%) na faixa de 220 a 630°C, devido à queima do coque depositado sobre os catalisadores (Tabela 2).

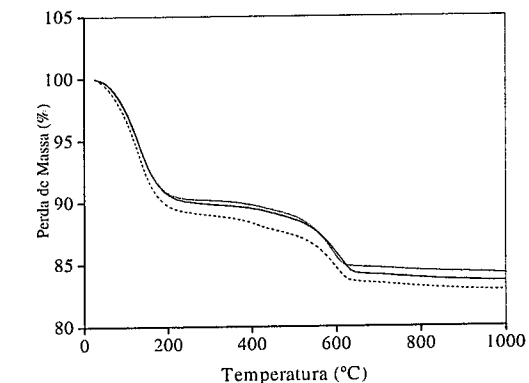


Figura 6. Termogravimetria dos catalisadores após a reação. 0,3Pt/L (—), 0,5Pt/L (---) e 0,7Pt/L (....).

Não foram observadas diferenças significativas nas perdas de massa e nas faixas de temperatura de queima do coque, indicando que o teor de platina não afeta a natureza ou a quantidade do coque formado sobre as amostras.

As Tabelas 3 e 4 mostram a distribuição dos produtos, obtidos sobre os catalisadores. Nota-se que o teor de platina alterou a natureza e quantidade dos produtos formados, mas todos os catalisadores produziram predominantemente compostos aromáticos, especialmente xilenos. O material com o teor mais baixo de platina produziu a maior quantidade de compostos aromáticos, especialmente xilenos, seguido daqueles com 0,7 e 0,5% de platina. Dessa forma, essa amostra é a que possui maior atividade de ciclização e desidrogenação de compostos cíclicos e, então é a mais adequada para produzir esses compostos. Por outro lado, o sólido contendo 0,7% de platina é o que possui maior atividade de isomerização e craqueamento, conduzindo à maior produção de isômeros do butano e pentano. Este sólido não produziu propano, mas formou quantidades significativas de etano. A amostra com 0,5% de platina mostrou um comportamento distinto, com baixa produção de e elevada produção de olefinas C4 e C5. Por outro lado, este material não produziu etano e formou quantidades significativas de propano.

Tabela 3. Seletividade a produtos aromáticos obtidos na reforma do n-octano. S_{Bz} , S_{Tol} , S_{Xil} e S_{Arom} : seletividade a benzeno, tolueno, xilenos e total de compostos aromáticos.

Amostras	S_{Bz} (%)	S_{Tol} (%)	S_{Xil} (%)	S_{Arom} (%)
0,3Pt/KL	0,80	1,7	30	32
0,5Pt/KL	0,93	1,9	21	24
0,7Pt/KL	0,90	2,0	25	28

Tabela 4. Seletividade a produtos de craqueamento e isomerização obtidos na reforma do n-octano. S_{Et} , S_{Prop} , S_{i-Bu} , S_{i-Pent} , S_{OlefC4} , S_{OlefC5} e S_{Isom} : seletividade a etano, propano, i-butano, i-pentano, olefinas C4, olefinas C5 e seletividade a isômeros totais.

Amostras	S_{Et} (%)	S_{Prop} (%)	S_{i-Bu} (%)	S_{i-Pent} (%)	S_{OlefC4} (%)	S_{OlefC5} (%)	S_{Isom} (%)
0,3Pt/KL	11	5,2	16	1,6	2,1	13	18
0,5Pt/KL	--	19	7,6	2,4	13	21	10
0,7Pt/KL	14	--	23	6,4	2,6	10	29

As Figuras 7 a 9 mostram as seletividades dos catalisadores aos principais produtos obtidos, em função

do tempo de reação. Nota-se que a seletividade a xilenos (Figura 7), i-butano (Figura 8) e a olefinas C5 (Figura 9) aumenta como com o tempo, em detrimento da diminuição de etano, propano, butano e propano (não mostrados neste trabalho). No caso dos xilenos, são alcançados valores estacionários a partir de 3 h de reação enquanto, nos outros casos, somente nas últimas horas são alcançados valores estáveis. Isto sugere que os xilenos são formados desde o início da reação e que os isômeros e as olefinas são produzidos, ao longo do tempo, a partir de butano e pentano, formados no início da reação, por craqueamento do n-octano.

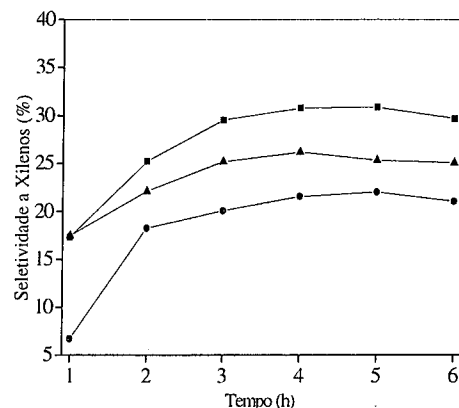


Figura 7. Seletividade a xilenos obtidas com as amostras na reforma do n-octano. 0,3Pt/L (■), 0,5Pt/L (●) e 0,7Pt/L (▲).

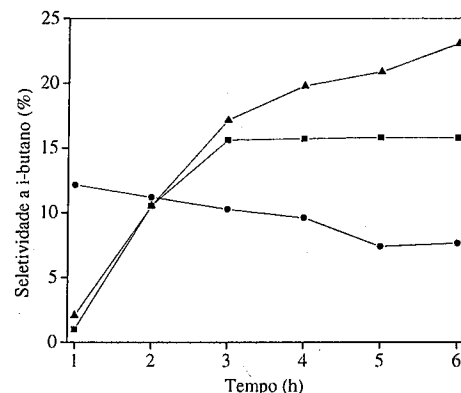


Figura 8. Seletividade a i-butano obtidas com as amostras na reforma do n-octano. 0,3Pt/L (■), 0,5Pt/L (●) e 0,7Pt/L (▲).

Esses resultados mostram que os catalisadores obtidos são promissores para o emprego na reforma de n-octano,

em processos que visem à produtos de insumos petroquímicos, tais como xilenos, isômeros do butano e pentano e olefinas C4 e C5. Todos os catalisadores apresentam as mesmas características de conversão e desativação, mas diferem em seletividade. O catalisador com 0,3% de platina é particularmente atrativo, devido ao seu menor teor de platina, resultando num menor custo.

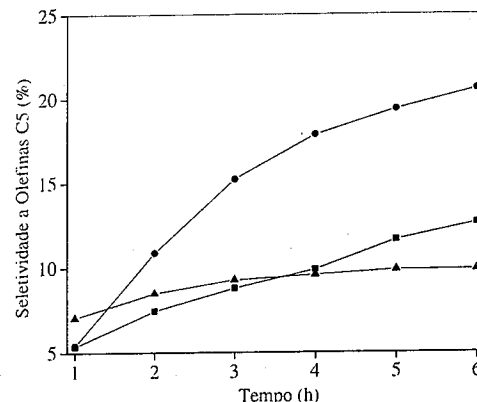


Figura 9. Seletividade a olefinas C5 obtidas com as amostras na reforma do n-octano. 0,3Pt/L (■), 0,5Pt/L (●) e 0,7Pt/L (▲).

Conclusões

Catalisadores à base de platina suportada na zeólita L, em diferentes concentrações (0,3, 0,5 e 0,7%), são ativos na reforma do n-octano e seletivos a xilenos e a isômeros do butano e pentano e a olefinas C4 e C5. O material com o teor mais baixo de platina é o mais ativo na ciclização, enquanto as demais são mais ativas no craqueamento e isomerização. As amostras mostraram perfis similares de desativação, com uma queda rápida na conversão, seguida de uma diminuição lenta. Não houve diferença no teor de coque depositado, em função do teor de platina. A amostra com 0,3% é a mais atrativa, devido ao seu baixo teor de platina e, portanto, ao seu baixo preço, quando comparada aos outros materiais.

Agradecimentos

SPL e LPG agradecem ao CNPq e à CAPES e pelas bolsas concedidas. Os autores agradecem à ANP, CAPES, FINEP e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. B.C. Gates; J.R. Katzer; G.C.A. Schuit. *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw Hill Book Company, New York, 1979.

2. M. D. Edgard, *Catalytic Reforming of Naphtha in Petroleum Refineries*. in: Leach, E., ed Applied in Industrial Cataysis. Academic Press. New York, 1983, Vol. 1, 12-48.
3. C. N. Satterfield, *Processing of Petroleum and Hydrocarbons*. in: Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw Hill Book Company, New York, 1980.
4. J.M. Parera, N.S. Fígoli, in *Catalytic Naphtha Reforming*, G. J.Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera, Eds.; Marcel Dekker, Inc., New York, 1995, 45-78.
5. J.M. Parera, N.S. Fígoli in *Catalytic Naphtha Reforming*, G. J.Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera, Eds.; Marcel Dekker, Inc., New York, 1995, 19-44.
6. L. Benco, T. Demuth, F. Hutschka, *Computational Mat. Sci.* **2003**, 27, 87.
7. J. Weitkamp, *Solid State Ionics*. **2000**, 131, 175.
8. C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier. Amsterdam, 2001.
9. J. M. Newsam, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7689.
10. R. M. Barrer, H. Villiger, *Z. Kristallogr.* **1969**, 128, 353.
11. D. Brühwiler, G. Calzaferri, *C. R. Chimie*. **2005** (em impressão).
12. J. C. Groen, L. A. A. Peffer and J. Pérez-Ramírez *Microp. and Mesop. Mater.* **2003**, 60, 1.
13. P. A. Webb and C. Orr *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, **1997**, p. 58.
14. X. Fang, F. Li, Q. Zhou, L. Luo, *Appl. Catal A: Gen.* **1997**, 161, 227.
15. J. Zheng, T. Schmauke, E. Roduner, J. L. Dong, Q. H. Xu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 171, 181.



Avaliação do desempenho de catalisadores Pt/Al₂O₃ modificados por rênio e estanho na reforma de n-octano

Luciene S. Carvalho¹, Carlos L. Pieck², José M. Parera², Nora S. Fígoli², Carlos R. Vera² e Maria do C. Rangel¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Federação, CEP 41170 280, Salvador, BA, Brásil. E-mail: lusantos@ufba.br

²Instituto de Investigaciones en Catalisis y Petroquímica (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2354, 3000 Santa Fe, Argentina.

Resumo-Abstract

Catalisadores bimetalícos e trimetalícos foram preparados por impregnações sucessivas do catalisador Pt/Al₂O₃, com precursores de rênio e estanho. Os resultados mostraram que a adição dos promotores altera, favoravelmente, as propriedades das funções metálica e ácida do catalisador Pt/Al₂O₃, e conduz a sistemas com melhor desempenho em reforma de n-octano. Em relação aos trimetalícos, a ordem de adição dos metais influencia nas propriedades desses sistemas. Se o estanho é impregnado depois da platina, ele afeta a função metálica e os sítios ácidos do suporte muito mais do que o rênio. Como consequência, obtém-se um catalisador mais ativo e estável, com mais alta seletividade a compostos aromáticos C₈ e menor seletividade a gases. O estanho diminui a acidez total da alumina, bloqueando alguns dos sítios ácidos fortes, responsáveis por craqueamento e coqueamento, e mantendo os sítios de acidez intermediária, úteis à isomerização e ciclização.

Bimetallic and trimetallic catalysts were prepared by successive impregnation of Pt/Al₂O₃ with rhenium and tin precursors. The results showed that the addition of promoters favorably modifies the metallic and acid functions of Pt/Al₂O₃, producing catalysts with better performance in n-octane reforming. Concerning the trimetallic catalysts, the order of the metals addition affects the properties of these systems. If tin is impregnated after platinum, it changes the metallic function and the acid sites much more than rhenium. Consequently, it is obtained a more active and stable catalyst, with higher selectivity to C₈ aromatics and lower selectivity to gases. Tin decreases the total acidity of alumina, blocking some strong acid sites responsible for cracking and coking, while the intermediate acidity sites suitable for isomerization and cyclization remain.

Introdução

O processo de reforma catalítica de nafta foi desenvolvido, durante a Segunda Guerra Mundial, com o intuito de atender à demanda por combustível de alta octanagem, para uso em veículos com motores a explosão e aeronaves. Desde então, o processo vem sendo continuamente melhorado e, através de reforma catalítica também são produzidos compostos aromáticos (benzeno; tolueno, xilenos), insumos da indústria petroquímica. As regulamentações ambientais dos últimos anos têm requerido a reformulação da composição da gasolina. Como a composição do reformado depende do catalisador, tem crescido a importância de um conhecimento mais profundo das propriedades do catalisador, a fim de que se possa manipular melhor sua composição. Os catalisadores de reforma de nafta possuem duas funções catalíticas: uma

metálica e uma ácida. Uma forma de modificar a atuação desses catalisadores é, portanto, a adição de elementos promotores que sejam capazes de alterar as propriedades de suas funções ácida e metálica. Muitos elementos já foram adicionados como promotores ao catalisador de reforma Pt/Al₂O₃.

Dentre os sistemas bimetalícos desenvolvidos e patenteados podem ser citados: platina-estanho (1), platina-germânio (2), platina-irídio (3) e platina-tungstênio (4). Os catalisadores bimetalícos são mais estáveis e seletivos que o monometálico de platina, além de permitirem operações sob condições mais severas (baixas pressões de hidrogênio).

Muitas patentes envolvem o uso de catalisadores trimetalícos em reforma catalítica como, por exemplo, o Pt-In-Sn (5), que é muito ativo e seletivo a produtos de alta octanagem, e Pt-Sn-(Rh, Ru, Co, Ni, Ir) (6), bastante

promissor para a produção de compostos aromáticos e gasolina de alta octanagem. Tais patentes, entretanto, trazem informações sobre os elementos presentes na composição dos catalisadores, descrevem as vantagens tecnológicas desses novos catalisadores, mas não detalham o método de preparação e nem apresentam dados de caracterização. Dessa forma, ainda é difícil prever como os promotores metálicos atuam sobre os sítios ácido e metálico do catalisador de reforma, modificando sua atividade, seletividade e resistência aos principais processos de desativação.

Neste trabalho tem-se como objetivo investigar como a adição de estanho e rênio modifica as propriedades das funções ácida e metálica de catalisadores à base de Pt/Al₂O₃ e, consequentemente, o desempenho desses catalisadores em reforma de n-octano. Além disso, pretende-se elucidar a influência da ordem de adição dos promotores nas propriedades catalíticas do sistema trimetalíco composto por platina, rênio e estanho.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores multimetalícos foram preparados por impregnações sucessivas de um catalisador 0,3%Pt/Al₂O₃ com soluções dos precursores metálicos de estanho (SnCl₂.H₂O) e rênio (NH₄ReO₄). A γ -Al₂O₃ usada foi uma CK300 (Cyanamid Ketjen), com volume de poros de 0,49cm³g⁻¹ e área superficial específica de 180m²g⁻¹, previamente triturada, peneirada (35-80mesh) e calcinada em ar sintético (650°C, 3h). Ao catalisador de platina foi adicionada, primeiramente, solução 0,2molL⁻¹ de ácido clorídrico (1,5mLg⁻¹), usado como agente competidor e promotor da acidez da alumina. Em seguida, adicionou-se as soluções de rênio e/ou estanho, de modo a obter 0,3% em peso de cada metal. Após repouso por 1h, evaporou-se lentamente o solvente, sob agitação ocasional, a 70°C, por 30min, secou-se a 120°C durante a noite, calcinou-se em ar (60mLmin⁻¹, 500°C, 4h) e reduziu-se com hidrogênio (60mLmin⁻¹, 500°C, 4h). Após a redução, os catalisadores foram resfriados à temperatura ambiente, sob fluxo de hidrogênio, e purgados com nitrogênio, a fim de eliminar o hidrogênio. As etapas de secagem, calcinação e redução foram repetidas sempre após cada adição de metal. A solução de cloreto de estanho (II) foi preparada no momento de uso. Dissolveu-se a massa adequada de SnCl₂.H₂O em água deionizada, aqueceu-se a 70°C e, após dissolução completa do sal, adicionou-se 3mL de ácido clorídrico, avolumando-se a solução a 10mL.

Foram obtidos os catalisadores bimetalícos Pt-Re/Al₂O₃ e Pt-Sn/Al₂O₃, e trimetalícos Pt-Re-Sn/Al₂O₃ e Pt-Sn-Re/Al₂O₃, em que a ordem dos metais corresponde à ordem de adição das soluções dos precursores. O teor de cloro nos catalisadores foi determinado pelo método de Volhard-Charpentier. Os valores situaram-se na faixa

de 0,84 a 1,0%, que são comuns em catalisadores de reforma.

Redução à temperatura programada (TPR)

Os experimentos foram efetuados num equipamento Ohkura TP 2002S, variando-se a temperatura de 30 a 700°C, numa taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹. Utilizou-se uma mistura redutora de 5%H₂/Ar. As amostras (300mg) foram pré-tratadas com ar sintético a 450°C por 1h antes das análises.

Quimissorção de hidrogênio

A dispersão da platina foi determinada num equipamento Micromeritics 2100, pelo método da dupla isoterma de hidrogênio. Antes dos experimentos, as amostras foram tratadas com hidrogênio a 500°C por 2h, e depois se fez vácuo (a 10⁻⁵Torr), por 2h, à mesma temperatura. Resfriou-se o sistema à temperatura ambiente e foram obtidas, então, as isotermas correspondentes à adsorção total de hidrogênio e de hidrogênio reversível (adsorvido pelo suporte). A quantidade de hidrogênio quimissorvida foi obtida subtraindo-se as duas isotermas, e a dispersão foi calculada assumindo-se a ocorrência de adsorção dissociativa de hidrogênio sobre a platina.

Dessorção à temperatura programada (TPD) de piridina

A quantidade e a força relativa dos sítios ácidos dos catalisadores foram determinadas por dessorção à temperatura programada de piridina. Uma massa do catalisador (150-250mg) foi primeiramente imersa, por 4h, num recipiente fechado contendo piridina pura. Após esse tempo, o recipiente foi aberto e a piridina deixada evaporar, nas condições ambientes, até que a superfície das partículas estivesse seca. A amostra foi, então, colocada num microreator de quartzo, e fez-se passar nitrogênio (40mLmin⁻¹). A primeira etapa de dessorção de piridina fracamente adsorvida foi realizada aquecendo-se a amostra a 110°C por 2h. Depois a temperatura do forno foi elevada, a 10°Cmin⁻¹, até 450°C. A saída do reator foi diretamente conectada a um detector de ionização de chama. A quantidade total de piridina adsorvida foi determinada comparando-se as áreas sob as curvas de TPD com as áreas obtidas por injeção de pulsos (1-2 μ L) de piridina ao reator vazio.

Reação de desidrogenação de cicloexano

A desidrogenação de cicloexano a benzeno é usada para avaliar o desempenho da função metálica dos catalisadores, uma vez que é uma reação insensível à estrutura (7). A atividade do catalisador nessa reação é proporcional ao número de sítios metálicos ativos que ele possui. Antes da reação, as amostras (100mg) foram reduzidas, *in situ*, sob fluxo de hidrogênio, a 500°C, por 2h. A reação foi conduzida a 400°C, pressão atmosférica.

WHSV=10h⁻¹ e razão molar H₂/cicloexano=30. O reagente foi injetado no reator através de bomba de seringa. Cada corrida durou 1h e o efluente do reator foi analisado num cromatógrafo VARIAN 3400 CX.

Reação de isomerização de n-pentano

A isomerização de n-pentano é uma reação típica dos sítios ácidos do catalisador de reforma, podendo ser utilizada, portanto, para avaliar a atividade da função ácida desses catalisadores. As condições de reação empregadas foram as seguintes: pressão atmosférica, 500°C, WHSV=4,5 e razão molar H₂/n-C₅=6. As amostras (150mg) foram reduzidas, *in situ*, por 1h a 500°C, sob fluxo de hidrogênio. O n-pentano foi injetado no reator por meio de uma seringa, a uma vazão de 1,187cm³.min⁻¹. As corridas tiveram duração de 4h e utilizou-se um cromatógrafo VARIAN 3400 CX nas análises.

Sulfetação dos catalisadores

Foi realizada com o objetivo de reduzir a atividade de hidrogenólise dos catalisadores à base de platina e rênio. Injetou-se, no reator contendo a amostra, uma mistura de dissulfeto de carbono (0,04mLmin⁻¹), em atmosfera de hidrogênio (16mLmin⁻¹), por 30 min, a 500°C. Após esse tempo, interrompeu-se a injeção de mistura sulfetante e eliminou-se o excesso de enxofre adsorvido através de purga com hidrogênio puro, por 8h.

Avaliação catalítica em reforma de n-octano

As condições de reação foram as seguintes: pressão atmosférica, 500°C, razão molar H₂/n-octano=10 e velocidade espacial (WHSV)=1,5h⁻¹. As amostras (180mg) foram previamente tratadas com hidrogênio, *in situ*, a 500°C, por 2h. O n-octano foi conduzido ao meio reacional através da passagem de hidrogênio (10,7mLmin⁻¹) por um saturador contendo esse reagente a 56,6°C. O efluente do reator foi analisado num cromatógrafo VARIAN 3600 CX, com coluna capilar PETRO 50 e FID. As corridas duraram 6h.

Oxidação à temperatura programada (TPO)

Os experimentos de TPO dos catalisadores usados em reforma de n-octano foram realizados num equipamento contendo metanador e FID. As amostras (60mg) foram aquecidas de 30 a 800°C, sob fluxo de 2,5% O₂/N₂.

Resultados e Discussão

Redução à temperatura programada (TPR)

A Figura 1 mostra os perfis de TPR dos catalisadores monometálico de platina, bimetálicos e trimetálicos. Os perfis de redução dos catalisadores monometálicos de estanho e rênio foram publicados anteriormente (8). A curva do Pt/Al₂O₃ apresenta um pico de redução centrado em 250°C. Por deconvolução, este pico pode ser subdividido em três: o primeiro (228°C) correspondendo

à redução de cristais grandes de óxido de platina, em fraca interação com o suporte; o segundo (257°C) devido à redução da maioria do óxido de platina, em média interação com o suporte; e o terceiro (293°C) relacionado à redução de espécies de oxiclreto de platina (PtCl_xO_y), altamente disperso e em forte interação com suporte. O consumo total de hidrogênio (calculado da área sob o pico) corresponde à redução completa de Pt(IV) a Pt(0) (Tabela 1).

O perfil de TPR do Pt-Re/Al₂O₃ mostra três picos. O primeiro deles aparece em 250°C e equivale à redução do óxido de platina. Entretanto, como o consumo de hidrogênio relativo a esse pico supera àquele correspondente ao monometálico, também deve estar havendo a redução concomitante de parte do óxido de rênio. O segundo pico, em 350°C, é devido à redução do óxido de rênio nas vizinhanças da platina. Essas partículas de rênio se reduzem a mais baixa temperatura, por causa do efeito catalítico dos cristais de Pt⁰. O terceiro pico (~570°C) corresponde à redução do óxido de rênio segregado ou distante dos cristais de platina.

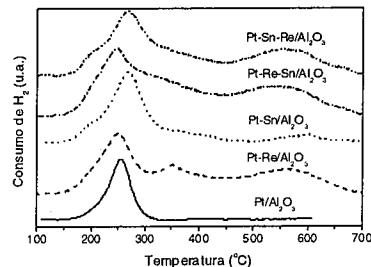


Figura 1. Perfis de TPR dos catalisadores.

Tabela 1. Quantidade total de H₂ consumido na redução dos catalisadores, e razão H/Pt obtida por quimissorção.

Catalisador	Consumo de H ₂ total (umol)	H/Pt
Pt/Al ₂ O ₃	9,0	0,42
Pt-Re/Al ₂ O ₃	32,1	0,19
Pt-Sn/Al ₂ O ₃	19,3	0,00
Pt-Re-Sn/Al ₂ O ₃	39,8	0,21
Pt-Sn-Re/Al ₂ O ₃	32,2	0,10

A curva de TPR do bimetálico Pt-Sn mostra que o pico que aparece a 250°C, nos perfis de redução do Pt e Pt-Re/Al₂O₃, é deslocado para 268°C e se torna mais largo. O aumento na temperatura de redução indica um grau de interação mais forte dos metais entre si e com o suporte. Além disso, o consumo de hidrogênio mostra que houve redução de toda a platina e de parte do óxido de estanho. O pequeno pico que aparece a 600°C é atribuído à redução do estanho segregado, que interage com a alumina.

O consumo de hidrogênio adicional observado com os catalisadores bimetálicos, quando comparados com o monometálico de platina, é maior para o Pt-Re do que para o Pt-Sn. Isso porque a maior parte do Re(VII) é reduzida a Re(0) (92%), enquanto o Sn(IV) é principalmente reduzido a Sn(II) e apenas uma pequena fração a Sn(0).

Os perfis de TPR dos sistemas trimetálicos foram muito similares. Apresentaram um pico, em cerca de 250°C, referente à redução do óxido de platina e pequena fração dos óxidos de rênio e estanho; uma região de redução intermediária (270-450°C), devido à redução dos óxidos de estanho e rênio, catalisada pela platina; e um terceiro pico, atribuído à redução do óxido de rênio segregado e pequenas quantidades do óxido de estanho. Comparando-se os trimetálicos entre si, observa-se que mais hidrogênio foi consumido na redução do catalisador em que o rênio foi impregnado antes do estanho.

Em todos os casos é provável a ocorrência de formação de ligas entre os metais, em concordância com os resultados obtidos por outros autores (9, 10).

Quimissorção de hidrogênio

Os resultados das análises de quimissorção de hidrogênio (Tabela 1) mostram que a capacidade da platina em quimissorver hidrogênio diminui com a adição de rênio e/ou estanho. Além disso, quando se adiciona o rênio logo após a platina, no trimetálico, o decréscimo na acessibilidade ao hidrogênio (H/Pt) é comparável àquele observado com o catalisador Pt-Re. Por outro lado, o trimetálico comporta-se de maneira similar ao sistema Pt-Sn quando o estanho é adicionado logo após a platina. Esse fato pode ser atribuído à existência de um melhor contato entre a platina e o segundo metal adicionado.

Dessorção à temperatura programada (TPD) de piridina

Quando moléculas de piridina são adsorvidas sobre uma superfície fortemente ácida, as ligações formadas são tão fortes que se requer alta temperatura para promover a dessorção da base. Por outro lado, se a piridina é adsorvida sobre sítios ácidos fracos, a dessorção acontece em temperaturas mais baixas. Assim, uma distribuição da força ácida na superfície de um catalisador pode ser obtida, medindo-se a quantidade de base dessorvida em função da temperatura.

O perfil de TPD de piridina do suporte de alumina clorada é mostrado na Figura 2.

Por deconvolução da curva são obtidos quatro picos situados em, aproximadamente, 175°C (pico I), 220°C (pico II), 295°C (pico III) e 410°C (pico IV). De acordo com o aumento de temperatura de dessorção observado, tem-se a seguinte ordem de força dos sítios da amostra de Cl-γ-Al₂O₃: IV > III > II > I. A quantidade total de sítios ácidos e a quantidade de cada tipo de sítio

foram determinadas a partir da área total e da área correspondente a cada pico na curva de TPD. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

Pode-se notar, a partir dos dados da Tabela, que a adição de cloro à alumina ocasiona um aumento de quase três vezes na quantidade de sítios ácidos. Há um acréscimo de mais que duas vezes na quantidade de sítios de baixa força, um aumento na quantidade de sítios ácidos mais fortes e uma elevação considerável no número de sítios de força moderada. A adição de platina, rênio e/ou estanho leva à redução na quantidade total de sítios ácidos. No caso da adição de rênio, novos sítios de alta

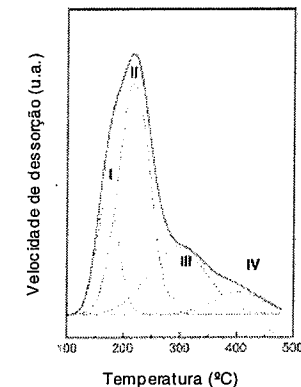


Figura 2. Perfil de TPD de piridina da Cl-γ-Al₂O₃.

força ácida são criados, provavelmente provenientes da modificação dos sítios de baixa e média força. Por outro lado, a adição de estanho reduz a população total de sítios ácidos do catalisador de platina, afetando principalmente a fração de sítios mais fracos. Este fato pode ser explicado considerando-se que os sítios ácidos de força moderada foram parcialmente bloqueados pelos átomos de platina e, como consequência, o estanho é principalmente adsorvido sobre os sítios de baixa força ácida, que estão mais disponíveis. O efeito das espécies de estanho é o de neutralizar a superfície do catalisador, enquanto que o rênio melhora sua força ácida.

Tabela 2. Quantidade de sítios ácidos dos catalisadores.

Catalisador	Total de sítios ácidos (μmol/g)	Distribuição da força dos sítios ácidos (μmol/g)			
		I (b)	II (b)	III (m)	IV
γ-Al ₂ O ₃	235	57	137	7	34
Cl-γ-Al ₂ O ₃	684	119	335	179	51
Pt	491	105	293	62	31
Pt-Re	503	0	394	20	89
Pt-Sn	203	12	126	46	19
Pt-Re-Sn	403	226	46	94	37
Pt-Sn-Re	310	0	193	103	14

b: baixa; m: média; a: alta.

Comparando-se os sistemas trimetálicos, observa-se que a adição de rênio a Pt-Sn elimina os grupos mais fracos, convertendo-os a sítios de mais alta força ácida. Ao contrário, a adição de estanho a Pt-Re diminui a população de sítios de alta e baixa força (II e IV). Alguns desses sítios são neutralizados e outros são convertidos em sítios de força ácida mais baixa (I e III aumentam). Em suma, os resultados de TPD demonstram que os chamados "promotores metálicos" são também grandes modificadores da acidez do suporte.

Reação de desidrogenação de cicloexano

Todos os catalisadores apresentaram-se seletivos e estáveis ao longo da corrida, formando benzeno como único produto de reação. A adição de rênio modificou pouco o desempenho do catalisador Pt/Al₂O₃, havendo uma pequena redução no valor de conversão, como pode ser visto através dos dados da Tabela 3. Por outro lado, a presença de estanho ocasionou uma grande diminuição na atividade da função metálica. A redução na atividade de desidrogenação da platina, quando se incorpora outro elemento, pode ser atribuída à diminuição de sua capacidade de quimissorção de hidrogênio, como verificado experimentalmente. No caso do estanho, esta perda de atividade desidrogenante pode estar relacionada a um efeito eletrônico, em que o estanho, cedendo elétrons à platina, diminui sua deficiência eletrônica e, portanto, sua capacidade de quimissorver hidrogênio (11). Outra explicação baseia-se num efeito geométrico dos óxidos de estanho (12), que cobrem os sítios de platina e diminuem o número de átomos livres capazes de dissociar hidrogênio.

Quanto mais forte é a interação entre os metais promotores e a platina (ou maior é a quantidade de liga formada entre eles), maior é a possibilidade de efeitos eletrônicos, com enriquecimento eletrônico da platina, e menor é a atividade de desidrogenação da platina. Os resultados de TPR mostraram que uma maior quantidade de hidrogênio é consumido na redução do catalisador Pt-Re-Sn/Al₂O₃. Nesse caso, mais ligações Pt-M (M=Re ou Sn) provavelmente se formaram e, conseqüentemente, o valor de conversão de cicloexano desse catalisador foi o menor de todos.

Reação de isomerização de n-pentano

A seletividade a i-pentano dos catalisadores, mostrada na Tabela 3, pode ser considerada como representativa da função ácida de força intermediária.

Comparando-se os sistemas bimetalícos e trimetalícos com o monometalíco de platina, os resultados mostram que há um aumento na seletividade a i-pentano quando se incorpora o rênio e/ou o estanho à platina. Contudo, maiores valores de seletividade são obtidos com os catalisadores contendo estanho. Essa melhoria na seletividade obtida com a adição de estanho pode ser atribuída à formação de *clusters* de óxido de estanho durante a calcinação, que são parcialmente reduzidos durante a etapa de redução. Como mostrado pelos resultados de TPD, estes *clusters* interagem com os sítios ácidos da alumina, diminuindo sua força ácida. Como conseqüência, alguns dos sítios ácidos fortes, responsáveis pelo craqueamento do n-pentano, são neutralizados em maior extensão que aqueles sítios de menor força ácida, que tendem principalmente a isomerizar.

No caso dos trimetalícos, a adição de estanho antes do rênio diminui a atividade de isomerização do catalisador. É bem conhecido que o rênio é quase completamente reduzido em catalisadores Pt-Re/Al₂O₃, enquanto que grande parte do estanho permanece no estado oxidado em catalisadores Pt-Sn/Al₂O₃ (13). Dessa forma, pode-se supor que, no catalisador Pt-Sn-Re/Al₂O₃, o óxido de rênio cobriu parte do óxido de estanho que permaneceu sem se reduzir (menos hidrogênio foi consumido por TPR); então, a interação do estanho com o suporte foi menor e o catalisador exibiu uma acidez moderada mais próxima à do sistema Pt-Re/Al₂O₃. No outro catalisador trimetalíco, o rênio foi adicionado logo após a platina, e ambos os metais se reduziram, formando, provavelmente, maior quantidade de liga entre eles (o consumo de hidrogênio por TPR foi maior). Quando o estanho foi adicionado, uma parte dele se ligou a Pt-Re e a outra interagiu com o suporte. A distribuição de acidez intermediária (e a seletividade a i-pentano) do Pt-Re-Sn/Al₂O₃ foi, então, similar à do Pt-Sn/Al₂O₃.

Avaliação catalítica em reforma de n-octano

A conversão de n-octano, a estabilidade e a seletividade a compostos aromáticos C₈ do catalisador Pt/Al₂O₃ aumentam com a presença dos promotores, como mostram os dados da Tabela 3. Os produtos gasosos (C₁ a C₄), oriundos de reações de craqueamento, promovidas por sítios ácidos fortes, e de reações de hidrogenólise, catalisadas pela função metálica, são formados em maior quantidade com o catalisador monometalíco. A redução da atividade hidrogenolítica da platina, com a adição do segundo metal, pode ser explicada considerando-se que o estanho e o rênio diluem os *ensembles* (grupos contíguos de átomos) de platina, que são ativos a hidrogenólise. A menor

atividade de craqueamento pode estar associada ao decréscimo na quantidade de sítios ácidos fortes. O número de sítios deste tipo é menor nos catalisadores em que a interação Pt-Sn é mais forte (Pt-Sn e Pt-Sn-Re/Al₂O₃), como visto pelos resultados de TPD. Esses catalisadores apresentaram melhor desempenho na reação de reforma de n-octano (maior conversão, estabilidade e seletividade a compostos aromáticos C₈; menor produção de gases), porque reações como craqueamento e formação de coque, que necessitam de sítios ácidos fortes, foram inibidas. Observa-se, também (Tabela 3), que há uma semelhança no comportamento dos sistemas Pt-Sn/Al₂O₃ e Pt-Sn-Re/Al₂O₃, e dos catalisadores Pt-Re/Al₂O₃ e Pt-Re-Sn/Al₂O₃. Esse fato pode ser explicado considerando-se a distribuição de sítios ácidos, obtida por TPD, que também mostra a mesma similaridade. É importante salientar que as principais reações em reforma são controladas pela função ácida do catalisador.

Oxidação à temperatura programada (TPO)

Todos os catalisadores desativaram com o tempo, como observado pela queda na conversão (ΔX). O teor de coque depositado nas amostras foi calculado a partir das áreas sob os picos de TPO e é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Desempenho dos catalisadores na desidrogenação de cicloexano, isomerização de n-pentano e reforma de n-octano.

Catalisador	X _{CH} (%)	S _{iC5} (%)	X _{nC8} (%)	ΔX (%)	S _{C4} (%)	S _{aromC8} (%)	C (%)
Pt/Al ₂ O ₃	100	40	65	24	23	43	1,7
Pt-Re/Al ₂ O ₃	92	52	85	14	11	73	1,0
Pt-Sn/Al ₂ O ₃	77	58	97	2,2	4,8	89	1,0
Pt-Re-Sn/Al ₂ O ₃	65	61	81	13	6,1	72	0,6
Pt-Sn-Re/Al ₂ O ₃	76	53	97	2,2	3,9	87	0,9

X_{CH}: conversão de cicloexano; S_{iC5}: seletividade a i-pentano; X_{nC8}: conversão final de n-octano; ΔX: queda na conversão; S_{C4}: seletividade a gases; S_{aromC8}: seletividade a compostos aromáticos C₈; C: quantidade de carbono.

Conclusões

Ambas as funções do catalisador Pt/Al₂O₃ são favoravelmente afetadas pelos promotores. A adição de rênio e/ou estanho aumenta a seletividade da função ácida a produtos isômeros e diminui a seletividade da função metálica a produtos gasosos e a precursores de coque.

A quantidade total de sítios ácidos do catalisador de platina é aumentada pela presença de rênio e reduzida com a adição de estanho. Entretanto, o estanho modifica mais convenientemente a acidez do suporte, pois neutraliza os sítios ácidos mais fortes, que promovem reações de craqueamento e formação de coque, repondo-os com sítios de acidez moderada, mais favorável às reações de isomerização e ciclização.

A ordem de adição dos promotores, na composição de sistemas trimetalícos, afeta as propriedades do catalisador Pt/Al₂O₃. O sistema Pt-Re-Sn/Al₂O₃ mostrou

A quantidade de coque foi menor nos catalisadores promovidos por estanho e rênio, sendo que os catalisadores trimetalícos produzem ainda menos coque que os bimetalícos. A desproporção observada entre a quantidade de carbono e a queda na conversão pode ser explicada com base nas diferenças entre as funções ácida e metálica dos catalisadores, e nas diferentes distribuições de coque sobre elas.

O estanho é capaz de reduzir a desativação apenas quando é adicionado após a platina, embora o teor de coque seja relativamente alto nestes catalisadores. Isto significa que os catalisadores à base de estanho podem reter grandes quantidades de coque sem se desativar, quando comparados aos demais, o que sugere que o coque é, provavelmente, depositado nos sítios cobertos com óxido de estanho, não ativo na reação.

A forte interação entre o rênio e a platina leva à diminuição do tamanho dos cristais de platina (8). Conseqüentemente, reações de craqueamento e polimerização para formação de coque, que necessitam de *ensembles* grandes de platina (14), são desfavorecidas. Isso justifica a menor produção de coque com o sistema Pt-Re-Sn/Al₂O₃, em relação aos outros catalisadores.

mais alta atividade de isomerização (maior acidez total) e mais baixa atividade de desidrogenação que o catalisador Pt-Sn-Re/Al₂O₃. Por outro lado, o melhor desempenho em reforma de n-octano (maior conversão, estabilidade e seletividade a compostos aromáticos C₈, e menor produção de gases) é apresentado pelo catalisador Pt-Sn-Re/Al₂O₃. Portanto, a adição de estanho antes do rênio traz efeitos mais benéficos ao catalisador. Se o rênio é impregnado primeiro, ele aumenta a força dos sítios ácidos do suporte de tal forma que a atividade, seletividade e estabilidade finais são reduzidas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ANPCyT e ao CONICET (Argentina), ao Programa CAPES/ScyT, ao CNPq e a FINEP (Brasil), pelo apoio financeiro. LSC agradece a CAPES pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

1. A. C. Muller; P. A. Engelhard; J. E. Weisang. *J. Catal.*, **1975**, 56, 65.
2. R. Bownman; P. Biloen. *J. Catal.*, **1979**, 48, 209.
3. J. H. Sinfelt, U. S. Patent 3 953 368, 1979.
4. V. Haensel, U. S. Patent 2 957 819, 1960.
5. J. C. Wilhelm, U. S. Patent 3 951 868, 1976.
6. M. D. Moser; R. J. Lawson, U. S. Patent 4 737 483, 1988.
7. M. Boudart; A. Aldag; J. C. Benson; N. A. Doughart; C. G. Harkins. *J. Catal.*, **1966**, 6, 92.
8. L. S. Carvalho; C. L. Pieck; M. C. Rangel; J. M. Grau; P. Reyes; N. S. Figoli; J. M. Parera. *Appl. Catal. A*, **2004**, 269, 91.
9. H. Lieske; J. Völter. *J. Catal.*, **1984**, 90, 96.
10. R. Prestvik; B. Tøtdal; C. E. Lyman; A. J. Holmen. *J. Catal.*, **1998**, 176, 246.
11. V. Bertin; S. Castillo; A. Cruz; E. Poulain in Anais do XIV Simposio Iberoamericano de Catalisis, Concepción, Chile, 1994, Vol. I, 207.
12. G. J. Siri; M. L. Casella; G. F. Santori; O. A. Ferreti in XV Simposio Iberoamericano de Catalisis, Córdoba, Argentina 1996, Vol. I, 197.
13. B. A. Sexton; A. E. Hughes; K. Foger. *J. Catal.*, **1984**, 88, 466.
14. F. H. Ribeiro. *J. Catal.*, **1994**, 150, 186.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Caracterização de Catalisadores de Co e Co-Pd/Nb₂O₅ para Reação de Hidrogenação do CO.

Carlos Darlan Duarte de Souza, Martin Schmal.

Núcleo de Catálise-NUCAT/PEQ/COPPE/UFRI, C.P. 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, Brasil.
darlan@peq.coppe.ufjf.br

Resumo-Abstract

As propriedades catalíticas dos catalisadores de Co/ Nb₂O₅ e de Co-Pd/Nb₂O₅ foram avaliadas na reação de hidrogenação do monóxido de carbono (Síntese de Fischer-Tropsch). Para a caracterização das amostras foram utilizadas as técnicas de fluorescência de raios-x, determinação da área superficial (BET) e redução com temperatura programada (TPR). A espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS) e espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) foram usadas na avaliação da interação entre os metais e o suporte após redução dos catalisadores em diferentes temperaturas (350°C e 500°C).

The catalytic properties of the catalysts of Co/ Nb₂O₅ and Co-Pd/Nb₂O₅ had been evaluated in the reaction of CO hydrogenation (Fischer-Tropsch Synthesis). For the characterization of the samples the techniques of X-ray fluorescence (FRX), determination of the surface area (BET) and temperature programmed reduction (TPR) had been used. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Diffuse Reflectance Infra-red Fourier Transform (DRIFT) had been used in the evaluation of the interaction between metals and the support after reduction of the catalysts in different temperatures (350°C and 500°C).

Introdução

Da reação entre vapor e gás natural resulta uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. A partir dessa mistura se produz o gás de síntese uma mistura composta apenas por hidrogênio e monóxido de carbono com diferentes composições adequadas às várias operações de síntese. Uma rota alternativa para produção de combustíveis sintéticos líquidos é a síntese de Fischer-Tropsch em que é feita a hidrogenação do monóxido de carbono visando a produção hidrocarbonetos com ampla faixa de pesos moleculares.

Segundo Knottenbelt, (2002) a qualidade superior em termos do desempenho e redução de emissões tóxicas (sem enxofre, baixa aromaticidade) da gasolina, diesel e querosene, entre outros combustíveis líquidos produzidos a partir do gás natural através do processo Fischer-

Tropsch é o diferencial dos processos GTL (Gas to Liquid).

Os catalisadores devem ser baseados em metais de transição com a característica de possuir atividade para hidrogenação, ser capaz de formar ligações metal-carbonila, serem resistentes a envenenamento por enxofre e favorecer uma reação de crescimento de cadeia. Os metais que possuem atividade para a síntese de Fischer-Tropsch, são: ferro, cobalto, níquel e rutênio que produzem hidrocarbonetos de alto peso molecular. Os catalisadores de Cobalto são de eficácia conhecida na hidrogenação do CO, e são muito importantes para a produção de combustíveis líquidos sintéticos (9).

O uso do Nb₂O₅ em catálise como suporte tem sido intensificado devido às grandes reservas nacionais. E as suas propriedades de ressaltar a atividade catalítica prolongando a vida do catalisador (11). Uma vez que os metais do VIII grupo, suportados em Nb₂O₅, podem

apresentar o efeito SMSI ("Strong Metal Support Interaction") quando reduzidos à alta temperatura (2).

Os catalisadores bimetalicos possuem um papel importante em muitos processos industriais e representam uma área de grande interesse de pesquisa. A adição de um segundo metal altera sistematicamente o tamanho ou a estrutura eletrônica da superfície do catalisador, modificando as características de adsorção e a seletividade (4). A interação é também importante quando um dos metais é reduzido com maior facilidade.

O presente trabalho tem por objetivo fazer um estudo quanto à atividade e a seletividade dos catalisadores de Co e Pd suportados em Nb₂O₅, e análises por métodos espectrométricos para estudo das propriedades superficiais.

Experimental

Preparação dos Catalisadores.

Os catalisadores foram preparados por impregnação seca de solução aquosa dos sais precursores: Co(NO₃)₂.6H₂O (Acros) e PdCl₂.6H₂O (Acros) sobre óxido de nióbio hidratado (CBMM HY-340, AD 2365) previamente calcinado a 550° C em mufla com fluxo de ar. Após a impregnação, os catalisadores foram secos em estufa a 120° C por 12 horas e calcinados sob fluxo de ar (50 mL/min) a 400° C por 3 horas.

Caracterização das amostras

Análise Textural: A área específica e volume de poros foram determinados num equipamento Micrometrics modelo ASAP 2000, usando N₂ a 77 K.

Redução à temperatura programada (TPR): Experimentos de TPR de H₂ foram feitos num equipamento com detector de condutividade térmica (TCD) utilizando reator de quartzo. Os catalisadores (0,2 g) foram secos a 150° C por 30 minutos com fluxo de argônio (AGA, 99,99%) e reduzidos até 1000° C (10° C/min) com mistura 1,62% H₂/Ar (30 mL/min).

Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-x (XPS): Espectrômetro de marca "Surface Science Instruments (SSI) X-Probe". Amostra reduzida "in situ" a 500° C e/ou 350° C por 3 horas com fluxo de H₂ puro 30mL/min, taxa de aquecimento 10° C/min.

Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (Drifts): Thermo Nicolet modelo Nexus 470 com detector MCT-A resfriado com N₂ líquido. Equipado com acessório de DRIFTS (Spectra-Tech), das amostras

Análise Textural: A área específica e volume de poros foram determinados num equipamento Micrometrics modelo ASAP 2000, usando N₂ a 77 K.

Redução à temperatura programada (TPR): Experimentos de TPR de H₂ foram feitos num equipamento com detector de condutividade térmica (TCD) utilizando reator de quartzo. Os catalisadores (0,2 g) foram secos a 150° C por 30 minutos com fluxo de

argônio (AGA, 99,99%) e reduzidos até 1000° C (10° C/min) com mistura 1,62% H₂/Ar (30 mL/min).

Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-x (XPS): Espectrômetro de marca "Surface Science Instruments (SSI) X-Probe". Amostra reduzida "in situ" a 500° C e/ou 350° C por 3 horas com fluxo de H₂ puro 30mL/min, taxa de aquecimento 10° C/min.

Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (Drifts): Thermo Nicolet modelo Nexus 470 com detector MCT-A resfriado com N₂ líquido. Equipado com acessório de DRIFTS (Spectra-Tech), câmara para tratamento a alta temperatura e janela de ZnSe resolução dos espectros 4cm⁻¹.

Amostra reduzida "in situ" a 500° C e/ou 350° C por 3 horas com fluxo de H₂ puro 30mL/min, taxa de aquecimento 10° C/min. Após a redução foi realizada a limpeza da amostra com fluxo de He por 30 min. e resfriado até temperatura de reação, em seguida foi admitida a mistura do gás de síntese com vazão de 25mL/min e H₂/CO=2.

Teste Catalítico

A síntese de Fischer-Tropsch (STF) foi realizada nos catalisadores após redução "in situ" com H₂ puro a 500° C ou 350° C por 16 horas. Os testes catalíticos foram realizados com pressão de 20 bar e 270° C com massa de 0,3g de amostra, utilizando mistura reacional composta por CO, H₂ e He com razão H₂/CO = 2,0. A composição na saída do reator foi analisada em linha por cromatografia gasosa (Shimadzu-GC-17A), equipado com colunas CP-PoraBOND Q, 50m (TCD) e CP-SIL, 50m (FID). A performance dos catalisadores foi comparada após 48 horas de reação.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados de análises de fluorescência de raios-X (FRX) para obtenção dos teores de Co e Pd nos catalisadores preparados e a análise textural.

Tabela 1. Composição por FRX e análise textural.

Catalisador	Co(%)	Pd(%)	BET (m ² /g)
5% Co(N)/Nb ₂ O ₅	4,98	-	17,16
5% Co(N) - 0,6% Pd (Cl) ₂ / Nb ₂ O ₅	5,71	0,65	17,64

A figura 1 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores suportados em nióbia. O catalisador Co/Nb₂O₅ preparado do precursor do nitrato, apresentou dois picos, em 355° C atribuído à redução da espécie de Co⁺³ para Co⁺² e em 496° C, a formação do Co metálico.

A adição do paládio ao catalisador Co/Nb₂O₅ promove a redução das partículas Cobalto de acordo com literatura (12).

No catalisador que foi utilizado o cloreto como precursor do Pd temos um perfil diferente, a temperatura ambiente e a 143° C pela redução do Pd e o Co sendo reduzido em 350° C. Estes valores mostram a influência da adição de uma pequena quantidade de paládio que facilita a redução do cobalto devido a suas propriedades de facilitar o suprimento de hidrogênio ao cobalto que se reduz em uma temperatura muito menor.

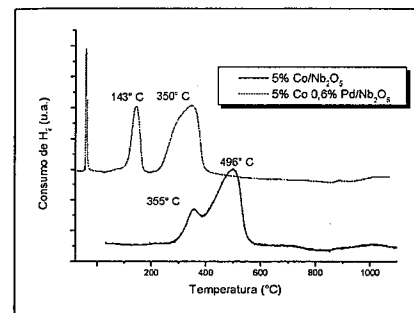


Figura 1. Perfil do TPR dos catalisadores.

Perfil de Seletividade

Na figura 2 podemos acompanhar o perfil da seletividade do catalisador de 5%Co/Nb₂O₅ ao longo do teste catalítico com 20 bar de pressão que se mostrou a mais indicada para o produto desejado. Este catalisador se mostra bastante seletivo para diesel 49,48% (C₁₃ a C₁₈) e apresenta boa estabilidade.

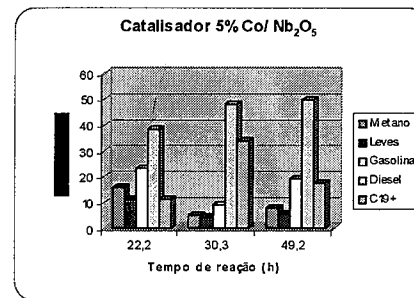


Figura 2. Seletividade do catalisador a 20 bar.

Na figura 3 podemos acompanhar o perfil da seletividade do catalisador de 5%Co 0,6% Pd / Nb₂O₅ ao longo do teste catalítico com 20 bar. Este catalisador se mostra seletivo para diesel com 37,10% (C₁₃ a C₁₈) e

apresenta boa estabilidade, apesar do aumento da seletividade para metano e leves.

Seletividade para Alcanos

Devido às propriedades do paládio em favorecer a hidrogenação o catalisador bimetalico apresentou maior seletividade para alcanos valor próximo a 100% mostrando maior pureza e o monometálico cerca de 80%, como pode ser observado na figura 4.

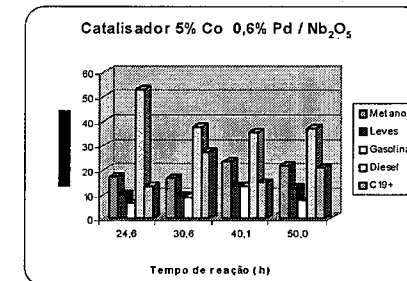


Figura 3. Seletividade do catalisador a 20 bar.

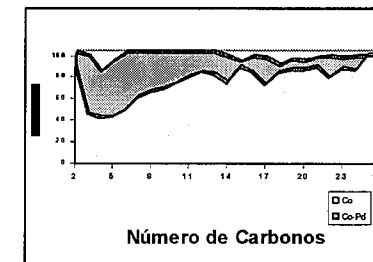


Figura 4. Seletividade para alcanos.

Análise de XPS

A análise de XPS foi realizada no catalisador bimetalico, para observar as alterações superficiais devido a temperatura de redução. Quando a temperatura de redução foi 500° C o catalisador apresentou baixa atividade, mas a 350° C (de acordo com TPR) apresentou atividade próxima a monometálico que foi reduzido a 500° C.

Na tabela 2 temos as razões atômicas superficiais obtidas por análise de XPS e as razões atômicas mássicas obtidas por FRX.

Tabela 2. Razões de intensidades de XPS.

Relação	Bulk	Red. 350°C	Red. 500°C
Pd/Co	0,1138	0,1597	0,1640
Co/Nb	0,0872	0,1364	0,1415
Pd/Nb	0,0099	0,0218	0,0232

Estes resultados mostram o quanto que o paládio e o cobalto estão concentrados na superfície do suporte.

Pelas razões de intensidade podemos observar que com redução a 350°C obtemos uma pequena concentração de Cobalto na superfície em relação ao Paládio, que com redução a 500°C. Mas ainda não é possível verificar a formação de liga entre os metais, outras análises devem ser realizadas.

DRIFTS

Os espectros FTIR da hidrogenação do CO sobre os catalisadores estão apresentados nas figuras 5 (monometálico) e 6 (bimetálico).

Nos espectros do catalisador monometálico verifica-se bandas em 2111 e 2167 cm^{-1} referentes ao CO em fase gasosa (5), na região de 1500 cm^{-1} observa-se uma banda referente a hidrocarbonetos fragmentados formados na reação (1; 2) e em 1641 cm^{-1} as ligações C=C (10).

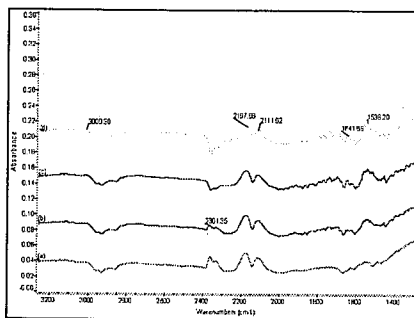


Figura 5. Espectro FTIR do CO/H₂/He no catalisador 5% Co/Nb₂O₅. (a) 250°C, (b) 270°C, (c) 270°C câmara fechada 10 min., (d) 270°C câmara fechada 30 min.

Na figura 6 observa-se o espectro da reação utilizando o catalisador bimetalico, bandas com máximos em 3750, 3650 dos grupos OH da superfície do suporte que foram regenerados pela água formada na reação, 3430 e 1607 referentes a grupos OH devido a dissociação da água adsorvida (3). Na região de 2000 a 2200 cm^{-1} pode-se ver o CO em fase gasosa (5) e em 1973 cm^{-1} o CO adsorvido no metal reduzido (3; 13). Entre 1300 e 1350 cm^{-1} ocorre a formação de carbonatos. Com o aumento da

temperatura e a câmara do Drifts fechada pode-se observar o aumento da produção de metano em 3008 cm^{-1} (1; 2) e a redução do CO gasoso indicando o consumo deste com o decorrer da reação.

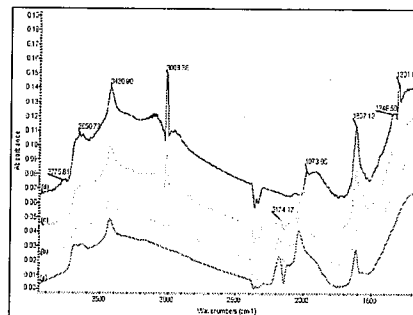


Figura 6. Espectro FTIR do CO/H₂/He no catalisador 5%Co-0,6%Pd/Nb₂O₅. (a) 250°C, (b) 270°C, (c) 270°C câmara fechada 10 min., (d) 270°C câmara fechada 30 min.

Conclusões

Com os dados obtidos até o momento podemos concluir que a adição de pequenas quantidades do metal nobre facilita a redução do cobalto, sendo a temperatura de redução do monometálico em 355°C referente ao Co₃O₄ e a 496°C do CoO passando a Co₀, o bimetalico apresenta redução do paládio em temperatura ambiente e a 143°C e todo o cobalto sendo reduzido em 350°C.

Quanto a seletividade o monometálico se apresenta mais produtivo na faixa do diesel que o bimetalico porem este produz praticamente só alcanos que indica uma maior pureza do produto.

As análises de XPS mostraram o indicio de um pequeno enriquecimento do Cobalto, que é mais ativo para a reação, na superfície do catalisador quando reduzido a 350°C. Ainda serão realizados outros experimentos com catalisadores de diferentes razões atômicas de Co e Pd.

Nos resultados do DRIFTS o catalisador bimetalico apresentou bandas bem definidas da formação do metano e consumo do CO, também mostrou a regeneração dos grupos OH superficiais da nióbia, pela formação da água na reação, sendo que o suporte havia sido calcinado há 550°C e apresentava-se praticamente neutro.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ pelo apoio financeiro ao trabalho.

Referências Bibliográficas

- Bradford, M. C. J., Vannice, M. A., (1999), The role of metal-support interaction in CO₂ reforming of CH₄, *Catalysis Today*, v. 50, p. 87-96.
- Busca, G., Lamotte, J., Lavalley, J. C., Lorenzelli, V., (1987), FT-IR Study of the Adsorption and Transformation of Formaldehyde on Oxide Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 109, p. 5197-5202.
- Davydov, A. A. (1990), *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, Ed. John Wiley & Sons.
- Iglesia, E.; Soled, L. S., Fiato, R. A.; Via, G. H.; (1993), Bimetallic Synergy in Cobalt-Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. *Journal of Catalysis* 143, p. 345-368.
- Jiang, M., Koizumi, N., Ozaki, T., Yamada, M., (2001), Adsorption properties of cobalt and cobalt-manganese catalysts studied by in situ diffuse reflectance FTIR using CO and CO+H₂ as probe, *Applied Catalysis A: General*, v. 209, p. 59-70.
- Mendes, F. M. T., Schmal, M., Noronha, F. B., Soares, R. R., Perez, C. A. C., Marchetti, G., (2001), The Promoting Effect of Ru and Re Addition to Co/Nb₂O₅ Catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 136, p.177-183.
- Knottenbelt, C., (2002), Mossgas "gas-to-liquid" diesel fuel-an environmentally friendly option. *Catalysis Today* 71, p. 437-445.
- Ryczkowski, J., (2001), IR spectroscopy in catalysis. *Catalysis Today* 68, p. 263-381.
- Schulz, H.,(1999), Short history and present of Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General* 186, p. 3-12.
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., (1979), *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Ed. John Wiley & Sons. Inc.
- Tanabe, K., (2003), Catalytic application of niobium compounds. *Catalysis Today* 78, p. 65-77.
- Tsubaki, N.; Sun, S.; Fujimoto, K.; (2001), Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis, *Journal of Catalysis*, Volume 199, Issue 2, p.236-246.
- Zhang J., Chen J., Ren, J., Sun, Y., (2003), Chemical Treatment of γ -Al₂O₃ and its influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, v. 243, p. 121-133.



Caracterização de Catalisadores Pd-In/Nb₂O₅ por Interações Hiperfinas.

Mônica P. Maia¹, Thiago S. Mozer¹, Fabio B. Passos^{1*}, Paulo R. J. Silva² e Henrique Saitovitch²

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense, Rua Passos da Pátria, 156, Niterói, RJ, Brasil. E-mail: fbpassos@vm.uff.br

² Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Dr. Xavier Sigaud, 150, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Resumo-Abstract

Neste trabalho, catalisadores Pd-In/Nb₂O₅ foram investigados utilizando correlação angular tempo diferencial (CATD), redução a temperatura programada (TPR) e desidrogenação do cicloexano. Após a etapa de calcinação, para o catalisador Pd-In/Nb₂O₅, os resultados de CATD mostraram a presença de complexos superficiais In-O com uma estrutura mal definida, sem a formação de fases cristalinas de In₂O₃. Após a redução a 773K, os resultados de CATD, após a inserção do isótopo-sonda (¹¹¹In) ao catalisador Pd/Nb₂O₅ indicaram a formação de liga Pd-In (In sendo o isótopo-sonda adicionado). Contudo, no caso do catalisador Pd-In/Nb₂O₅, após a redução a 773K, os espectros CATD registrados indicaram interações de natureza dinâmica, tanto para os experimentos realizados a 773K quanto para a temperatura ambiente. Estes resultados indicam que, com o Pd como fase ativa, ocorre uma mudança contínua do gradiente de campo elétrico (GCE) nas vizinhanças do isótopo-sonda, provavelmente causadas pela capacidade do Pd em termos adsorção do H₂ e mesmo de absorção do H₂. Os resultados dos experimentos de TPR e desidrogenação do cicloexano mostraram consistência com a formação de liga Pd-In, conforme medido pelo maior grau de redução do In nos catalisadores bimetalícos, assim como pela mudança na taxa de reação, respectivamente.

In this work, Pd-In/Nb₂O₅ catalysts were investigated using temperature-programmed reduction (TPR) and Time Differential Angular Correlation (TDAC) and cyclohexane dehydrogenation. After the calcinations step, for Pd-In/Nb₂O₅ catalysts, the TDAC results showed the presence of surface In-O complexes with a ill-defined structure, without the formation of In₂O₃ crystalline phases. After reduction at 773K, the TDAC results, after the introduction of the probe-isotope ¹¹¹In to the Pd/Nb₂O₅ catalyst, showed the formation of an alloy of Pd with the added In (probe-isotope). However, for the Pd-In/Nb₂O₅ catalyst, after reduction at 773K, the spectra displayed were associated to dynamic perturbations, for the experiments performed at 773K and at room temperature. These results indicate that in the case of Pd as active phase, there is a continuous change of electric field gradient in the neighborhood of the probe-isotope probably caused by the Pd capacity for H₂ adsorption and even H₂ absorption. The TPR and cyclohexane dehydrogenation experiments were consistent to the formation of a Pd-In alloy, measured by a higher degree of In reduction in the bimetallic catalysts, and to a change in the rate of reaction, respectively.

Introdução

Catalisadores a base de paládio são frequentemente utilizados em reações de hidrogenação de hidrocarbonetos e têm se mostrados úteis em reações de desidrocloreção de compostos organoclorados (1-4). Frequentemente, estes catalisadores são modificados pela adição de promotores (5) ou pelo emprego de suportes que apresentem o efeito de interação metal-suporte, tais como a nióbia (6). Estas formulações de catalisadores apresentam efeitos positivos na estabilidade e seletividade dos catalisadores preparados.

As interações metal-promotor e metal-suporte ainda não estão completamente bem estabelecidas, sendo necessárias novas abordagens para melhor compreender estes fenômenos.

Neste trabalho, catalisadores Pd-In/Nb₂O₅ foram investigados utilizando-se experimentos de Correlação Angular Tempo-Diferencial (CATD), espectroscopia nuclear apta a registrar o parâmetro Anisotropia referente à cascata de decaimento nuclear de um isótopo-sonda adequado, introduzido no catalisador em análise. Quando os campos extra-nucleares -tensor gradiente de campo elétrico (GCE) e/ou vetor campo magnético hiperfino

(CMH)- originário(s) da(s) carga(s) da vizinhança do isótopo-sonda introduzido no material estão presentes, podem interagir com os momentos nucleares elétrico e magnético, respectivamente, dando origem às assim chamadas Interações Hiperfinas (IH) que, do ponto de vista da CATD, se referem às interações de natureza quadrupolar elétrica e/ou dipolar magnética (7,8). Esta técnica permite que se investiguem catalisadores a partir de informações em nível atômico que não são obtidas por outras técnicas de caracterização mais convencionais (9). Para uma comparação e complementação dos resultados obtidos, os catalisadores foram caracterizados por redução a temperatura programada, e avaliados na reação de desidrogenação do cicloexano, uma reação insensível à estrutura (10)

Experimental

Preparação dos catalisadores

O suporte Nb₂O₅ foi obtido a partir da calcinação do ácido nióbio, fornecido pela CBMM, a 723 K. Os catalisadores Pd/Nb₂O₅ e Pd-In/Nb₂O₅ foram preparados por impregnação seca empregando-se como precursores o PdCl₂ (Merck) e o In(NO₃)₃ (Aldrich). O catalisador bimetalíco foi preparado por co-impregnação e os teores metálicos foram de 2% para o Pd e de 0,5% para o In. Após a impregnação, os catalisadores foram secos a 423K por 16 h e calcinados a 673K por 2h, em uma mufla. A área específica do suporte foi medida por adsorção de N₂ em um equipamento Micromeritics ASAP 2010.

Difração de Raios-X

A escolha da temperatura de 723K para calcinar o ácido nióbio na preparação da nióbia deveu-se ao aumento da área específica do suporte formado nestas condições. Assim, para melhor justificar a escolhas destas condições. Foi investigado o efeito da temperatura de calcinação do ácido nióbio sobre as propriedades da nióbia formada, a partir de experimentos de difração de raios - X em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação CuKα (1,540 Å). Os difratogramas dos suportes foram obtidos entre 2θ = 25° e 65°. Em todas as análises foi usado um passo de 0,04° e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

Correlação Angular Tempo Diferencial.

Os experimentos CATD apresentados neste trabalho foram realizados com a cascata nuclear do isótopo-sonda ¹¹¹In/¹¹¹Cd (172 keV-247 keV), τ_{1/2} = 122 ns, objetivando investigar o papel do In como promotor em catalisadores com base de paládio suportados em Nb₂O₅. O procedimento de preparação empregado garante que o isótopo-sonda se localize nos mesmo tipo de sítios que os átomos do promotor. O isótopo-sonda, para todas as amostras, foi adicionado a um teor de 10⁻⁴ at.% por impregnação com uma solução aquosa seguida de secagem e calcinação. No caso das amostras contendo In,

o isótopo-sonda foi adicionado na mesma solução aquosa de In(NO₃)₃. As amostras foram colocadas em um microrreator de vidro, acoplado ao sistema instrumental-CATD, o que permitia tratamentos subsequentes sob fluxo de H₂ ou sob condições reacionais. A partir dos registros de coincidência em doze sub-memórias de um multi-canal, era construída a relação:

$$R(t) = 2 \cdot \frac{\int_0^t \int_{-1}^1 W_i(90^\circ, t) - \int_{-1}^1 W_i(180^\circ, t)}{2 \cdot \int_0^t \int_{-1}^1 W_i(90^\circ, t) + \int_{-1}^1 W_i(180^\circ, t)} \quad \text{Ond } e$$

W_j(θ,t) é a taxa de coincidências entre dois detectores para uma determinada configuração, ângulo e tempo de vida da cascata nuclear do isótopo-sonda. Os dois ângulos das medidas, 90° e 180°, são escolhidos para maximizar as amplitudes das oscilações em R(t), uma vez que a diferença dos polinômios de Legendre entre estes dois ângulos alcança um valor máximo. O ajuste computacional do R(t) é realizado por meio de um programa de mínimos quadrados não-linear baseado nos parâmetros da função A₂₂G₂₂(t).

Em resumo, em todo o experimento CATD se realiza a detecção de radiações-γ, seguida do registro de taxa de coincidências correspondentes a estas radiações-γ, para garantir que sejam do mesmo "sub-ensemble de núcleos iso-orientados", e daí a extração de frequências de interação quadrupolar elétrica e/ou dipolar magnética, cuja análise fornecerá informações sobre a estrutura do sítio onde o isótopo-sonda estiver posicionado.

Redução a Temperatura Programada.

Os experimentos de TPR foram realizados em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar. As amostras (500mg) eram previamente secas a 423K, por 30 min, sob fluxo de He (30 mL/min). Para a redução empregou-se uma mistura 5%H₂/Ar e uma taxa de aquecimento de 10K/min até a temperatura final de 1273K.

Desidrogenação do cicloexano.

A reação de desidrogenação do cicloexano foi realizada em reator de vidro sob pressão atmosférica. A amostra (10 mg) foi pré-tratada sob fluxo de N₂ a 423K por 30 minutos (30 mL/min). Após esta etapa o catalisador foi reduzido sob fluxo de H₂ a 573K, ou a 773K, por 30 min (30 mL/min). Após a etapa de redução, o reator foi resfriado sob fluxo de H₂ até a temperatura de reação (543K). A mistura reagente foi obtida pela saturação de H₂ em um saturador contendo cicloexano a 12°C (pH₂/pC₆H₁₂=13,2). O reator foi isolado e ajustava-se a vazão da mistura reacional para 100 mL/min. Nessas condições não foram observadas limitações difusionais ou de equilíbrio. A conversão foi mantida abaixo de 10% e a composição da mistura gasosa foi analisada em série por um cromatógrafo HP 5890 Série

II equipado com detector de ionização em chama e com uma coluna capilar de 60 m INNOWAX (Poliétileno Glicol).

Resultados e Discussão

Os resultados de áreas específicas do Nb_2O_5 após diferentes temperaturas de calcinação são apresentados na Tabela 1. Nota-se que o aumento da temperatura de calcinação provocou um decréscimo na área específica, além de uma diminuição do volume de poros quando comparado ao ácido nióbbico antes do tratamento.

Tabela 1. Área específica (BET) de Nb_2O_5 preparados por diferentes temperaturas de calcinação do ácido nióbbico.

Amostra	Temperatura de calcinação (K)	Área específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)
Nb_2O_5	823	32.4	0.12
Nb_2O_5	773	38.6	0.13
Nb_2O_5	723	107.4	0.18
Nb_2O_5	573	156.1	0.21
Ácido Nióbbico	-	199.9	0.21

Na Figura 1 são apresentados os resultados de difração de Raios-X destes materiais, que demonstram um aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura de calcinação. Estes resultados são consistentes com os relatados por Ko e Weissman (11), e indicam a formação de uma estrutura amorfa até a temperatura de calcinação de 723K e a formação de uma fase cristalina T ou TT (12) para calcinação a temperaturas maiores. De forma a se empregar um suporte de maior área específica e uma estabilidade a temperaturas na faixa de 700K, o suporte calcinado a 723K foi empregado na preparação dos catalisadores.

A Figura 2 apresenta os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores preparados, enquanto na Tabela 2 são listados os consumos de hidrogênio observados durante a redução. O suporte Nb_2O_5 apresentou um grande consumo a 1273K, relacionado com a redução do suporte mássico, Nb^{5+} a Nb^{4+} (13). Além do pico devido à redução do suporte mássico, o perfil da amostra In/Nb_2O_5 apresentou uma redução larga na faixa de 540 K a 700 K relativa à redução parcial do In^{3+} , correspondendo a um grau de redução de 65%. O catalisador Pd/Nb_2O_5 apresentou um pico de redução a temperatura ambiente, que foi atribuído à redução de PdO , seguido de uma desorção a 350 K, devido à decomposição de PdH_2 formado durante a redução a

temperatura ambiente, além de uma redução a 500K, que foi atribuído à redução parcial do Nb_2O_5 catalisada pela presença de paládio, conforme anteriormente proposto por Noronha et al. (6) e da redução do óxido de Nb_2O_5 mássico a alta temperatura. No caso do catalisador bimetalico $Pd-In/Nb_2O_5$ observa-se o mesmo padrão de redução para o PdO , mas um aumento no pico largo referente à redução do In^{3+} , obtendo-se um grau de redução de 82% (Tabela 1). Este resultado é similar ao obtido anteriormente para catalisadores $Pt-In/Nb_2O_5$ (7) e indica uma formação de liga entre Pd e In. Esta formação foi confirmada pelos resultados de CATD, conforme veremos a seguir (Figura 3).

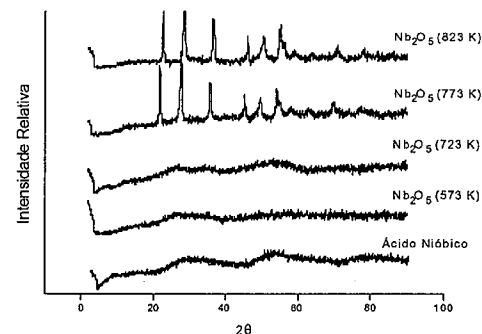


Figura 1. Difratogramas de Nb_2O_5 preparados a partir de diversas temperaturas de calcinação.

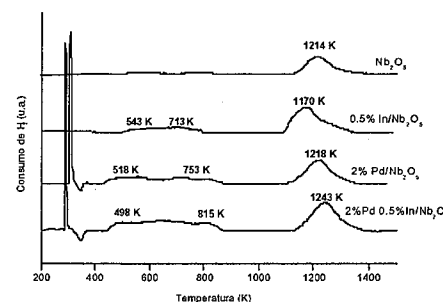


Figura 2. Redução a temperatura programada de catalisadores $Pd-In/Nb_2O_5$.

Tabela 2. Consumo de hidrogênio durante experimentos de redução a temperatura programada de catalisadores $Pd-In/Nb_2O_5$

Catalisador	Consumo de H_2 (mmol/g _{cat})	Fração de In^{3+} Reduzido (%)
Nb_2O_5	124	-
0.5% In/Nb_2O_5	172	65%
2% Pd/Nb_2O_5	245	-
2% $Pd-0.5\%In/Nb_2O_5$	267	82%

Após a etapa de calcinação, para o catalisador $Pd-In/Nb_2O_5$, os resultados CATD mostraram a presença de complexos superficiais In-O com uma estrutura mal definida, sem a formação de fases cristalinas de In_2O_3 . No caso do catalisador Pd/Nb_2O_5 , após redução a 773 K (Figura 3a), observa-se um espectro correspondente à formação de uma liga de Pd com o In adicionado (isótopo-sonda). Para esta amostra, é importante notar que a liga é formada devido à adição do isótopo-sonda ^{111}In , mesmo no teor muito baixo (10^{-4} at.%) em que o isótopo foi adicionado. Assim, este resultado mostra a possibilidade de formação de ligas $Pd-In$ para os catalisadores $Pd-In/Nb_2O_5$, confirmando os resultados de redução a temperatura programada. Entretanto, para o catalisador $Pd-In/Nb_2O_5$, agora contendo maior teor de In (0,5%), após redução a 773 K, foram observados apenas espectros associados a perturbações de natureza dinâmica, tanto para experimentos realizados a 773K (Figura 3b) quanto para experimentos realizados na temperatura ambiente (Figura 3c). Este resultado mostra que, no caso de Pd como fase ativa, há uma modificação contínua do Gradiente de Campo Elétrico na vizinhança do isótopo-sonda, provavelmente causada pela maior facilidade de adsorção e mesmo absorção do H_2 pelo Pd. Este resultado é inédito e distinto do observado para catalisadores a base de Pt (7), demonstrando que a técnica é sensível às diferenças das propriedades eletrônicas e consequentemente de adsorção destes dois metais. O resultado não é incoerente, entretanto, com a formação da liga entre Pd e In, mas a estrutura não pode ser observada por causa da natureza dinâmica do espectro obtido.

A Tabela 3 apresenta os resultados de atividade de desidrogenação do ciclohexano para os diversos catalisadores. Para o catalisador Pd/Nb_2O_5 , o aumento da temperatura de redução causa um decréscimo na atividade de reação devido ao efeito SMSI: ocorre redução parcial do suporte que bloqueia os sítios ativos de paládio. A interação entre Pd e In foi verificada já após redução a 573

K, onde o catalisador bimetalico apresentou uma atividade de redução menor que o catalisador monometalico. Em resumo, os resultados apontam para a formação de liga entre Pd e In.

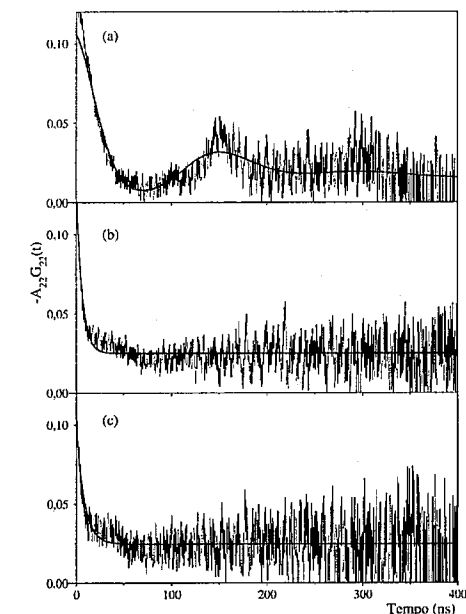


Figura 3. Resultados de CATD de catalisadores $Pd-In/Nb_2O_5$. (a) Catalisador Pd/Nb_2O_5 após redução, espectro medido a 773K; (b) Catalisador $Pd-In/Nb_2O_5$ após redução, espectro medido a 773K. (c) Catalisador $Pd-In/Nb_2O_5$ após redução, espectro medido a temperatura ambiente.

Tabela 3. Desidrogenação do ciclohexano a 540K.

Catalisador	Taxa de reação (10^{-3} gmol/gcat.h)	
	Redução a 573K	Redução a 773K
2% Pd/Nb_2O_5	192	9,8
2% $Pd-0.5\%In/Nb_2O_5$	73	8,8

Conclusões

Após a etapa de calcinação, para o catalisador Pd-In/Nb₂O₅, os resultados CATD mostraram a presença de complexos superficiais In-O com uma estrutura mal definida, sem a formação de fases cristalinas de In₂O₃. Após a redução a 773K, os resultados para Pd/Nb₂O₅ com a adição do isótopo-sonda ¹¹¹In indicaram a formação de liga Pd-In (In sendo o isótopo-sonda adicionado). Contudo, no caso do catalisador Pd-In/Nb₂O₅, após a redução a 773K, os espectros CATD registrados indicaram interações de natureza dinâmica, tanto para os experimentos realizados a 773K quanto para a temperatura ambiente. Estes resultados indicam que, com o Pd como fase ativa, ocorre uma mudança contínua do gradiente de campo elétrico (GCE) nas vizinhanças do isótopo-sonda, provavelmente causadas pelas capacidades do Pd em termos adsorção do H₂ e mesmo de absorção do H₂. Os resultados dos experimentos de TPR e desidrogenação do ciclohexano foram consistentes com a formação de liga Pd-In, conforme medido pelo maior grau de redução do In nos catalisadores bimetalícos, assim como mudança na taxa de reação.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. R. Gopinath; K. N. Rao; P. S. S. Prasad; S. S. Madhavendra; S. Narayanan; G. Vivekanandan *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *181*, 215.
2. D. P. Siantar; C. G. Schereier; C.S. Chou, M. Reinhard *Wat. Res.* **1996**, *10*, 2315.
3. F-D. Kopinke; K. Mackenzie; R. Koehler; A. Goergi *Applied Catalysis A: General* **2004**, *271*, 119.
4. F-D. Kopinke; K. Mackenzie; R. Köhler *Applied Catalysis* **2003**, *44*, 15.
5. S. Lambert; F. Ferauche, A. Brasseur; J.P. Pirard; B. Heinrichs *Catalysis Today* **2004**, *28*.
6. F.B. Noronha, M. Primet, R. Fréty e M. Schmal, *Appl. Catal.* **1991**, *78*, 125.
7. F. B. Passos; I. S. Lopes; P. R. J. Silva; H. Saitovitch *Catalysis Today* **2003**, *78*, 411.
8. F. B. Passos; I. S. Lopes; P. R. J. Silva; H. Saitovitch *Química Nova*, **2005**, *28*, 529.
9. J. M. Thomas; W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogenous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1996.
10. M. Boudart *Advances in Catalysis* **1969**, *20*, 153.
11. I. E. Ko; J. G. Weissman *Catalysis Today* **1990**, *8*, 27-36.
12. I. Nowak; M. Ziolk *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 3603.



Caracterización de Catalizadores de PtSn soportados sobre MgAl₂O₄ y ZnAl₂O₄ utilizados en la Reacción de Deshidrogenación de n-butano

Sonia Bocanegra, Silvia Maina, Osvaldo Scelza*, Sergio de Miguel

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – Facultad de Ingeniería Química (Universidad Nacional del Litoral) – CONICET – Santiago del Estero 2654 - Santa Fe (CP 3000) – Argentina – e-mail: oascalza@fiqus.unl.edu.ar.

Resumo-Abstract

In this work the properties of PtSn bimetallic catalysts supported on ZnAl₂O₄ and MgAl₂O₄ are analysed. The behaviour of these catalysts was studied in the reaction of n-butane dehydrogenation. The catalysts were characterized by different techniques: tests reactions of the metallic phase (cyclohexane dehydrogenation and cyclopentane hydrogenolysis), temperature programmed reduction, X-ray photoelectron spectroscopy and microcalorimetric measurements of the propylene adsorption. Catalytic results show high n-butane conversions, excellent stability to butenes (near 100%) and low deactivation, and characterization results show an important modification of the metallic phase due to the Sn addition to the Pt/MgAl₂O₄ and Pt/ZnAl₂O₄ catalysts. It is also observed in the bimetallic catalysts the presence of PtSn alloys or intermetallic compounds between Pt⁰ and a fraction of Sn(0), and also a surface enrichment in Sn, dilution effects as well as the presence of tin stabilized on the support, probably as Sn(II/IV) oxides and SnCl₂ species.

En este trabajo se analizan las propiedades de catalizadores bimetalícos de PtSn soportados sobre MgAl₂O₄ y ZnAl₂O₄ cuya performance se estudia en la reacción deshidrogenación de n-butano. Los catalizadores fueron caracterizados usando distintas técnicas: reacciones test de la fase metálica (deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano), reducción a temperatura programada, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X y mediciones microcalorimétricas de adsorción de propileno. Los resultados catalíticos muestran una alta conversión de n-butano, elevada selectividad a butenos (cerca al 100 %) y baja desactivación a lo largo del tiempo de reacción, y los ensayos de caracterización indican una modificación importante de la fase metálica por el agregado de Sn a los catalizadores Pt/MgAl₂O₄ y Pt/ZnAl₂O₄. Además se observa en los catalizadores bimetalícos la presencia en la fase metálica de aleaciones bimetalícas PtSn o compuestos intermetalícos entre Pt(0) y una fracción de Sn(0), así como también un enriquecimiento superficial en Sn, efectos de dilución del Pt por el Sn y Sn estabilizado en el soporte, probablemente como óxidos de Sn(II/IV) y especies de SnCl₂.

Introducción

El uso de catalizadores bimetalícos para deshidrogenación es un tema intensamente estudiado, asimismo se ha investigado la utilización de soportes no convencionales, para evitar la desactivación por coque y las reacciones laterales indeseables de formación de productos livianos (1- 4). Uno de los aspectos más relevantes en el estudio de estos sistemas bimetalícos está relacionada con el conocimiento de la estructura de la fase bimetalíca y su interacción con el soporte, y su

vinculación con el comportamiento catalítico de los mismos en la deshidrogenación de parafinas livianas.

En este trabajo se realizó una completa caracterización de catalizadores de PtSn soportados en MgAl₂O₄ y ZnAl₂O₄ (que se utilizan en la reacción de deshidrogenación de n-butano) a través de distintas técnicas: reacciones test de la fase metálica, reducción a temperatura programada, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X y mediciones microcalorimétricas de adsorción de propileno.

Experimental

Preparación de los catalizadores.

Se sintetizaron los soportes, $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$, utilizando la técnica de reacción en fase sólida a temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ de $\gamma\text{-}Al_2O_3$ con MgO y ZnO , respectivamente, en proporción 1:1 en moles (5). Los soportes fueron luego purificados.

Se prepararon los catalizadores monometálicos de $Pt/MgAl_2O_4$ y $Pt/ZnAl_2O_4$ por impregnación incipiente de los soportes con una solución de H_2PtCl_6 , fijándose el contenido de Pt en 0.3 %. Luego de secados en estufa, los catalizadores monometálicos se impregnaron con una solución de $SnCl_2$ (con HCl), de forma de obtener catalizadores con dos contenidos diferentes de Sn: 0.3 y 0.5 %. Posteriormente los catalizadores fueron secados y calcinados en aire a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Reacción de deshidrogenación de n-butano

La reacción se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo a $530\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. El reactor se alimentó con una mezcla de n-butano e hidrógeno (relación molar $H_2/n\text{-}C_4H_{10} = 1.25$). La velocidad espacial fue de 0.11 min^{-1} . Previamente a la reacción, los catalizadores se redujeron durante 3 horas a $530\text{ }^\circ\text{C}$ en corriente de H_2 . El efluente del reactor se analizó en un cromatógrafo GC-FID, que permite separar metano, etano-etileno, propano-propileno, n-butano, 1-buteno, 2-cis-buteno, 2-trans-buteno y 1,3 butadieno.

Caracterización de los catalizadores.

Los catalizadores preparados se caracterizaron a través de distintas técnicas.

Se utilizaron reacciones sondas de la fase metálica: deshidrogenación de ciclohexano (DHC) e hidrogenólisis de ciclopentano (HCP). Las temperaturas de reacción en DHC fueron de $300\text{ }^\circ\text{C}$ para los catalizadores soportados en $MgAl_2O_4$ y de $400\text{ }^\circ\text{C}$ para los catalizadores soportados en $ZnAl_2O_4$. En la HCP la temperatura fue de $500\text{ }^\circ\text{C}$ para todos los catalizadores.

Se realizaron experiencias de reducción a temperatura programada (RTP), para lo cual las muestras calcinadas fueron calentadas a $6\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 900 K , utilizando una mezcla reductora de $H_2(5\text{ }\%)/N_2$.

La Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) se realizó con un espectrómetro que opera a una energía de 50 eV (radiación $MgK\alpha$, $h\nu = 1253.6\text{ eV}$). La presión de la cámara de análisis se mantuvo en $4\text{ } \cdot 10^{-10}$ torr y las muestras se redujeron previamente durante 2 horas en H_2 a $530\text{ }^\circ\text{C}$.

También se llevaron a cabo mediciones microcalorimétricas de adsorción de propileno en un microcalorímetro de calor de flujo diferencial operado isotérmicamente. Las muestras se introducen en un recipiente de adsorción de vidrio unido a un sistema

volumétrico que permite la introducción de pequeños pulsos sucesivos de propileno. La temperatura de adsorción se mantuvo en 330 K .

Resultados y Discusión

Experimentos de deshidrogenación de n-butano

Las Figuras 1 a 4 muestran los resultados obtenidos en los ensayos de deshidrogenación de n-butano de los catalizadores preparados. Se puede observar en las Figuras 1 y 2 que los catalizadores bimetalicos tienen una elevada actividad inicial, con conversiones superiores al 25 %, si se comparan con los respectivos catalizadores monometálicos. También puede observarse que la desactivación de los catalizadores bimetalicos soportados en $MgAl_2O_4$ es baja comparada con el monometálico. En cuanto a los catalizadores bimetalicos soportados en $ZnAl_2O_4$ presentan una desactivación moderada. Cabe destacar que el catalizador monometálico presenta una desactivación nula, debido probablemente a su muy baja actividad. En todos los casos, la desactivación es producida por deposición de coque sobre el catalizador. Estudios de oxidación a temperatura programada (OTP) indicaron que el catalizador $PtSn(0.5\text{ }\%)/MgAl_2O_4$ retiene mucho menos carbón que el correspondiente catalizador monometálico. En las Figuras 3 y 4 se puede observar que la selectividad a butenos de los catalizadores bimetalicos es muy elevada, del orden de 95 a 100 %, comparada con el 70-80 % de los catalizadores monometálicos.

Estos resultados promisorios en comportamiento catalítico de los catalizadores bimetalicos con respecto a los monometálicos pueden explicarse por el efecto de los soportes (neutros) que no favorecen las reacciones laterales de craqueo y polimerización, y por la presencia del Sn que rompe los ensembles metálicos grandes de Pt, necesarios para la hidrogenólisis

Ensayos de caracterización de los catalizadores

En la Tabla 1 para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (reacción insensible a la estructura) se observa una caída de la actividad con el aumento del contenido de Sn y un incremento de la energía de activación, lo cual indica una fuerte interacción entre el Pt y el Sn, más pronunciada en los catalizadores bimetalicos soportados en $ZnAl_2O_4$. En cuanto a la actividad hidrogenolítica (reacción sensible a la estructura) los catalizadores presentan en general una baja actividad, indicativa del efecto del soporte. Se destaca en los catalizadores mono y bimetalicos soportados en $ZnAl_2O_4$ una actividad hidrogenolítica nula. En tanto se puede observar una drástica caída de la misma en los catalizadores bimetalicos soportados en $MgAl_2O_4$ comparada con la del monometálico, por efecto del Sn, que rompe los ensembles metálicos propicios para la hidrogenólisis.

Los resultados de XPS (Figuras 5 y 6) muestran que en los catalizadores de $PtSn(0.5\text{ }\%)/MgAl_2O_4$ y $PtSn(0.5\text{ }\%)/ZnAl_2O_4$, una pequeña fracción del Sn se encuentra como Sn(0), probablemente aleado con el Pt, mientras que el resto del Sn está oxidado, en dos especies distintas. Las energías de enlace del SnO y del SnO_2 tienen valores muy próximos, por lo tanto, no es posible discriminar el estado de oxidación del Sn correspondiente a la señal ubicada aproximadamente a 486 eV (para ambos catalizadores bimetalicos). Por consiguiente, dicha señal se asigna a especies de Sn(II)/Sn(IV), mientras que el pico ubicado alrededor de 488 eV podría ser asignado a $SnCl_2$ unido al soporte, para los dos catalizadores. Hay que destacar que en los XPS de los catalizadores monometálicos de Sn (sobre ambas espinelas) no se detectó Sn(0). Además, la relación atómica superficial Sn/Pt obtenida a partir de los resultados de XPS fue de 3,50 para el catalizador $PtSn(0.5\text{ }\%)/ZnAl_2O_4$ y de 4,38 para el $PtSn(0.5\text{ }\%)/MgAl_2O_4$. Dicha relación es mayor que la relación atómica Sn/Pt del "bulk" (2,74), indicando un cierto enriquecimiento superficial en Sn.

En las Figuras 7 y 8 se observa los perfiles de RTP de los catalizadores mono y bimetalicos soportados en $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$. El catalizador monometálico $Pt/MgAl_2O_4$ muestra un pico de reducción principal a 538 K y un pico más pequeño a $T > 560\text{ K}$. Estos dos picos de reducción se deben probablemente a la presencia de dos especies oxiclорadas de Pt. En cambio el catalizador $Pt/ZnAl_2O_4$ presenta un solo pico de reducción a 564 K . Los perfiles de reducción de los catalizadores $Sn(0.5\text{ }\%)/MgAl_2O_4$ y $Sn(0.5\text{ }\%)/ZnAl_2O_4$ muestran una zona de reducción pequeña y poco definida a $T > 650\text{ K}$. Los catalizadores bimetalicos soportados en $MgAl_2O_4$ muestran un pico de reducción similar al del monometálico y una zona de reducción pequeña a $650\text{-}850\text{ K}$. Los picos de reducción principales son mayores que el del $Pt/MgAl_2O_4$ y están desplazados a mayores temperaturas. Por su parte, los catalizadores bimetalicos soportados en $ZnAl_2O_4$ muestran un pico de reducción principal similar al correspondiente catalizador monometálico, y también dichos picos son mayores que el del monometálico y desplazados a mayores temperaturas. Además, ambos catalizadores bimetalicos soportados en $ZnAl_2O_4$ muestran una zona de reducción pequeña a altas temperaturas. La zona de reducción pequeña a altas temperaturas que se observa en los cuatro catalizadores bimetalicos puede atribuirse a la reducción de pequeñas cantidades de Sn estabilizado en el soporte. Asimismo el corrimiento a altas temperaturas y el ensanchamiento de los picos de reducción principales de los catalizadores bimetalicos estaría relacionado a un efecto catalítico del Pt en la reducción del Sn, o a la reducción simultánea de ambos metales con probable formación de una aleación. Estos resultados estarían en concordancia con lo que revelan los

resultados de XPS y de las reacciones de deshidrogenación de ciclohexano.

La Figura 9 muestra la isoterma de adsorción de propileno para los catalizadores $Pt/ZnAl_2O_4$ y $PtSn(0.3\text{ }\%)/ZnAl_2O_4$, pudiéndose observar que la cantidad de propileno adsorbida por el catalizador monometálico es mucho mayor que la adsorbida por el bimetalico. En la Figura 10 también puede observarse que los calores diferenciales de adsorción de propileno son mayores, en todo el rango de cubrimiento de propileno, para el catalizador monometálico que para el catalizador bimetalico. Además el agregado de Sn al catalizador de $Pt/ZnAl_2O_4$ provoca una fuerte caída del calor inicial de adsorción de la olefina (el cual puede obtenerse de la Figura 10 por extrapolación). Estos resultados indican que el agregado de Sn modifica la fase metálica, debilitando la fuerza de unión de la olefina a la fase metálica. De este modo una vez formada la olefina, ésta se desorbe rápidamente, aumentando la selectividad deshidrogenate y evitando la formación de residuos carbonosos por polimerización de la misma.

Tabla 1. Valores de velocidades iniciales (R_{CH}) y Energía de Activación (E_{CH}) para la deshidrogenación de ciclohexano, y velocidades iniciales de hidrogenólisis de ciclopentano (R_{CP}) para los catalizadores de Pt y PtSn soportados sobre espinelas de Zn y Mg.

Catalizadores	R_{CH} mol/h g	E_{CH} kcal/mol	R_{CP} ($500\text{ }^\circ\text{C}$) mol/h g
$Pt/ZnAl_2O_4$	35.0 ^(*)	16.8	n.d.
$PtSn(0.3\text{ }\%)/ZnAl_2O_4$	5.3 ^(*)	25.9	n.d.
$PtSn(0.5\text{ }\%)/ZnAl_2O_4$	4.7 ^(*)	27.6	n.d.
$Pt/MgAl_2O_4$	52.1 ^(#)	20.7	7.61
$PtSn(0.3\text{ }\%)/MgAl_2O_4$	20.8 ^(#)	24.1	2.02
$PtSn(0.5\text{ }\%)/MgAl_2O_4$	0.2 ^(#)	20.3	1.99

(*) Temperatura de reacción: $400\text{ }^\circ\text{C}$ n.d.: no detectable
(#) Temperatura de reacción: $300\text{ }^\circ\text{C}$

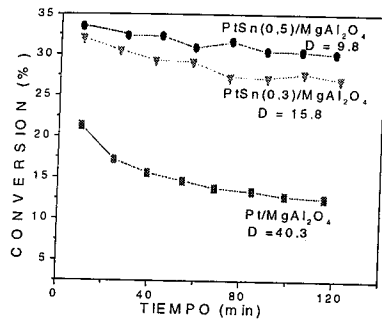


Figura 1. Variación de la conversión de butano en función del tiempo de reacción y valores de desactivación, D, $[(X_0 - X_f) * 100 / X_0]$ para los catalizadores soportados en $MgAl_2O_4$; X_0 y X_f : conversiones iniciales y finales.

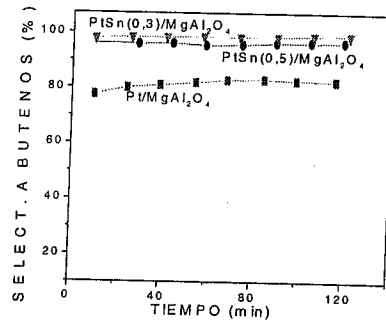


Figura 3. Variación de la selectividad a butenos en función del tiempo de reacción para los catalizadores mono y bimetalicos soportados en $MgAl_2O_4$.

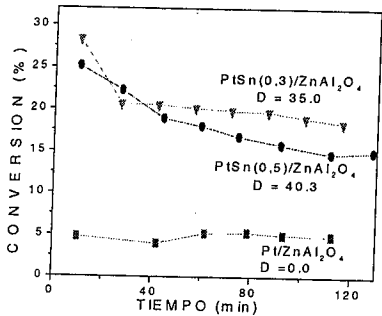


Figura 2. Variación de la conversión de butano en función del tiempo de reacción y valores de desactivación, D, $[(X_0 - X_f) * 100 / X_0]$ para los catalizadores soportados en $ZnAl_2O_4$; X_0 y X_f : conversiones iniciales y finales.

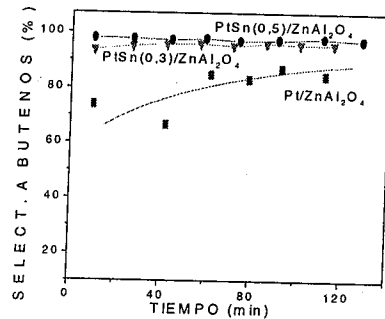


Figura 4. Variación de la selectividad a butenos en función del tiempo de reacción para los catalizadores mono y bimetalicos soportados en $ZnAl_2O_4$.

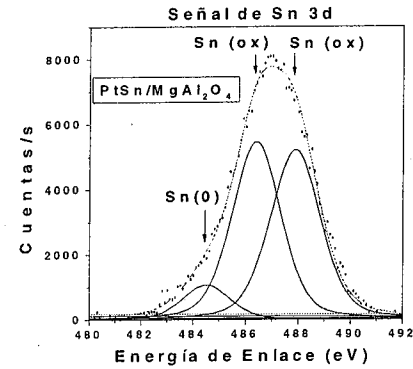


Figura 5. Señal 3d para el Sn obtenida por XPS para el catalizador $PtSn(0.5\%) / MgAl_2O_4$.

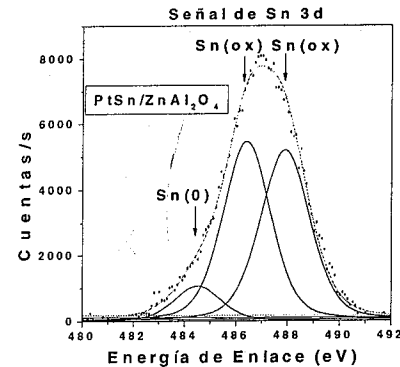


Figura 6. Señal 3d para el Sn obtenida por XPS para el catalizador $PtSn(0.5\%) / ZnAl_2O_4$.

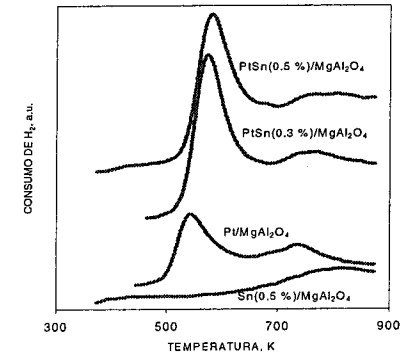


Figura 7. Perfiles de RTP obtenidos para los catalizadores mono y bimetalicos soportados en $MgAl_2O_4$.

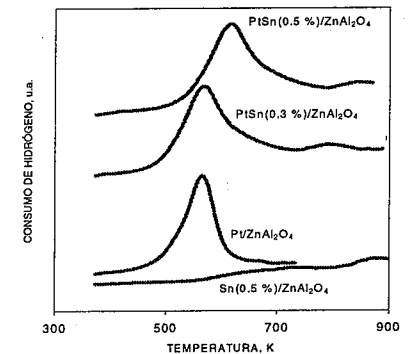


Figura 8. Perfiles de RTP obtenidos para los catalizadores mono y bimetalicos soportados en $ZnAl_2O_4$.

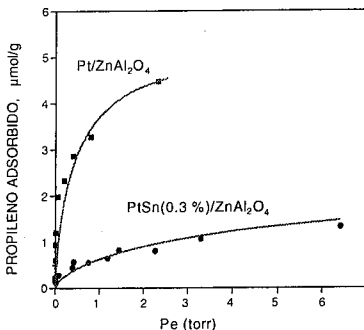


Figura 9. Isoterma de adsorção de propileno de los catalizadores Pt/ZnAl₂O₄ y PtSn(0.3 %)/ZnAl₂O₄ a 330 K. Pe: presión de equilibrio de propileno.

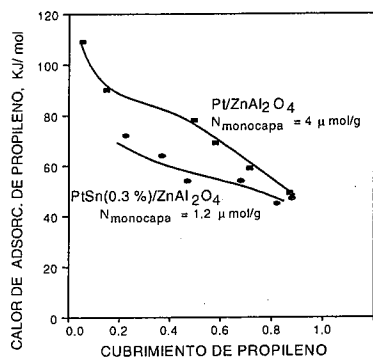


Figura 10. Calores diferenciais de adsorção de propileno a 330 K para los catalizadores Pt/ZnAl₂O₄ y PtSn(0.3 %)/ZnAl₂O₄. N_{monocapa}: cantidad de propileno correspondiente a la monocapa.

Conclusiones

El efecto del Sn en la fase metálica de los catalizadores bimetalicos soportados en MgAl₂O₄ y ZnAl₂O₄ es interaccionar fuertemente con el Pt produciendo una modificación importante de la estructura metálica. disminuyendo los ensambles metálicos de Pt grandes necesarios para la hidrogenólisis y también facilita la rápida desorción de las olefinas ni bien son formadas. Además, hay que destacar el efecto benéfico de los soportes, que son neutros y no favorecen reacciones indeseables de craqueo y polimerización. Por todo ello los catalizadores bimetalicos soportados en MgAl₂O₄ y ZnAl₂O₄, presentan una alta actividad, excelente selectividad deshidrogenante (cercana al 100 %) y disminución de la desactivación por depósitos carbonosos.

Referencias Bibliográficas

1. R.J.Rennard and J. Freel, *J. Catal.* **1986**, *98*, 235.
2. P. Bosch, M.A. Valenzuela, B. Zapata, D. Acosta, G. Aguilar Ríos, C. Maldonado and I Schifter, *J. Molec. Catal.*, **1994**, *93*, 67.
3. S. Bocanegra, S. de Miguel, A. Castro and O. Scelza, *Catalysis Letter*, **2004**, *96*, N° 3- 4, 129.
4. S. Bocanegra, A. Guerrero-Ruiz, S. de Miguel, O. Scelza, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, *277*, 11- 22.
5. B. R. Strohmeier and D. M. Hercules, *J. Catal.*, **1984**, *8*, 266.



Catalisadores a base de cobre para a reação de shift a baixa temperatura

Nielson F. da Paixão Ribeiro^{1*}, Mariana de Mattos V. M. Souza^{1,2}, Octávio R. de Macedo Neto¹, Felipe R. P. Ferro¹ e Martin Schmal¹

¹ NUCAT/PEQ/COPPE- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco G, sala 128, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

² Escola de Química- UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco E, sala 206, CEP 21940-900 Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

* E-mail: nielson@peq.coppe.ufrj.br.

Resumo-Abstract

A reação de water-gas shift foi conduzida no intervalo de temperatura entre 100-400°C utilizando-se catalisador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ e catalisador derivado de hidrotalcita (CuHT), preparado por co-precipitação dos nitratos de Cu, Mg e Al. A caracterização destes catalisadores por DRX e TPR mostrou uma maior dispersão do cobre no CuHT, com uma maior interação das espécies de cobre com o suporte e portanto maior temperatura de redução e menor redutibilidade. O catalisador derivado de hidrotalcita apresentou atividade e estabilidade comparáveis a do catalisador comercial a 250°C em até 40h de reação. A mistura física deste catalisador com ZnO provoca aumento na estabilidade relativa, o que sugere um efeito sinérgico entre os óxidos de cobre, magnésio e zinco.

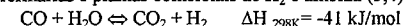
The water-gas shift reaction was carried out in temperature range of 100-400°C, using a commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst and a derived hydrotalcite catalyst (CuHT) prepared by co-precipitation of Cu, Mg and Al nitrates. The catalyst characterization by XRD and TPR showed a higher copper dispersion over CuHT, with stronger interaction of copper species with support and so a higher reduction temperature and lower reducibility. The derived hydrotalcite catalyst showed activity and stability similar to the commercial catalyst at 250°C up to 40h on stream. The physical mixture of this catalyst with ZnO caused an increase in relative stability, suggesting a synergic effect between oxides of copper, magnesium and zinc.

Introdução

O hidrogênio tem sido largamente descrito como a maior fonte de energia do futuro, devido à sua disponibilidade, flexibilidade de produção (pode ser obtido a partir de diferentes matérias-primas e processos de produção) e versatilidade de utilização (geração de eletricidade, portador de energia em fontes móveis e estacionárias), além de ser não-tóxico e não-poluente.

O hidrogênio é basicamente produzido a partir de combustíveis fósseis, sobretudo o gás natural, que responde por 48% da produção mundial (1). A maior e mais econômica forma de produção de hidrogênio existente atualmente é a reforma do gás natural com vapor d'água, que produz uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (gás de síntese) (2). A fim de aumentar o rendimento em H₂ e promover a conversão do CO, a reação de deslocamento gás-água, ou "water-gas

shift" é largamente utilizada em escala industrial nas refinarias e plantas comerciais de H₂ e amônia (3,4):



Para um máximo de rendimento em H₂, a reação de shift é usualmente conduzida em dois estágios, um a altas temperaturas (340-400°C), com catalisador de Fe₂O₃/Cr₂O₃, e outro a baixas temperaturas (180-250°C), com catalisador de CuO/ZnO/Al₂O₃. Os catalisadores a base de cobre apresentam alta atividade, capazes de gerar concentrações de CO inferiores a 0,5% no gás de saída, porém são altamente sensíveis ao envenenamento e à sinterização térmica.

Embora esses catalisadores a base de cobre venham sendo usados comercialmente desde a década de 60, muitas dúvidas ainda persistem a cerca da natureza do sítio ativo e do papel exercido pelos óxidos de zinco e alumínio (5-7). Sabe-se que a composição e o método de

preparação dos precursores a base de cobre são fundamentais na determinação das propriedades finais dos catalisadores (8). Os catalisadores CuO/ZnO/Al₂O₃ são comumente preparados pela técnica de co-precipitação (4,5), mas outras técnicas vêm sendo também estudadas na literatura, como a lixiviação cáustica de ligas Cu-Zn-Al (7) ou impregnação da alumina com precursores de cobre e zinco (9,10).

Por outro lado, o uso de óxidos mistos derivados de compostos tipo-hidrotalcita onde o magnésio foi trocado parcialmente com o cobre apresenta grande potencial de aplicação na reação de water-gas shift, uma vez que estes óxidos apresentam alto grau de dispersão e sua estrutura metálica mais homogênea leva a uma maior estabilidade catalítica (11). As hidrotalcitas são compostos lamelares formados por hidróxidos de magnésio e alumínio. A troca parcial ou total dos átomos Mg²⁺ por outros cátions leva a formação de materiais com estruturas isomórficas denominados compostos tipo-hidrotalcita. Alta área superficial, propriedades ácido-base e redox ajustáveis pela incorporação de cátions di- ou trivalentes específicos, estabilidade térmica e formação de uma mistura homogênea de óxidos metálicos com alto grau de dispersão são as principais características que vêm levando pesquisadores a utilizá-las em diversas aplicações (ex. reações de reforma, redução catalítica do NO_x, hidrogenação, produção de metilaminas, etc.) (12).

No presente trabalho foi preparado um catalisador de cobre a partir de hidrotalcita por co-precipitação e esse catalisador foi caracterizado e testado na reação de shift a 100-400°C, em até 40h de reação, tendo seu desempenho comparado com um catalisador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

A amostra tipo-hidrotalcita (CuHT) foi preparada pelo método da co-precipitação, conforme descrito em (7). Em resumo, uma solução A preparada a partir dos nitratos Cu, de Mg e de Al (razão molar Al³⁺/(Mg²⁺ + Cu²⁺ + Al³⁺) = 0,25M e Cu²⁺/Mg²⁺ = 0,57; Mg²⁺ + Cu²⁺ + Al³⁺ = 1,5M), foi adicionada a uma solução B, contendo NaCO₃ e NaOH (razão molar CO₃²⁻/Al³⁺ = 0,375 e concentração de OH⁻ em quantidade suficiente para manter o pH de envelhecimento em 10) à temperatura ambiente e sob agitação. No final desta etapa a solução foi envelhecida a 60°C por 18h e, então, o sólido obtido foi filtrado, lavado e seco. O processo de calcinação foi realizado sob fluxo de ar (50 mL.min⁻¹) a 500°C por 6 h, empregando-se uma taxa de aquecimento de 1°C.min⁻¹.

O segundo catalisador foi sintetizado a partir da mistura física (7:3) da amostra CuHT com óxido de zinco, obtido pela calcinação em mufla a 700°C de nitrato de zinco hexahidratado (Vetec).

Caracterização

A composição química dos catalisadores foi determinada através de fluorescência de raios-X, utilizando-se um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, dotado de tubo gerador de raio X de ródio. A contagem dos pulsos era feita através de um detector proporcional de fluxo. Para a realização das análises, as amostras eram prensadas com ácido bórico e a pastilha obtida era levada ao equipamento sem nenhum tratamento adicional.

Para as análises de TPR (redução à temperatura programada) as amostras eram pré-tratadas por corrente de argônio a 150°C por 30 minutos para eliminar a umidade. O catalisador era então submetido ao fluxo da mistura redutora 1,74% H₂/Ar (30 mL.min⁻¹) com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, até a temperatura final de 700°C, sendo mantido nesta temperatura por 2 horas. O monitoramento da corrente gasosa efluente do reator foi feito por um detector de condutividade térmica (TCD).

Os catalisadores foram também caracterizados através de difração de raio-X num difratômetro Rigaku DMAX 2200 PC equipado com monocromador de grafite, utilizando radiação Cu K α (40 KV e 40 mA).

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica, com temperatura entre 100 e 400°C, em um micro-reator pyrex de leito fixo. A massa de catalisador em todos os testes de atividade e estabilidade foi de 200 mg e a vazão total dos reagentes de 100 mL.min⁻¹ (WHSV= 30.000 h⁻¹), sendo mantida a razão H₂O/CO=1. A água era introduzida mediante saturador com controle de temperatura por banho criostático.

Todas as amostras sofreram um pré-tratamento de redução, que consistia em um aquecimento até 500°C (10°C.min⁻¹), sob fluxo de 20% H₂/N₂ (60 mL.min⁻¹), mantendo-se esta temperatura durante 30 minutos. Foi utilizado para análise um cromatógrafo a gás em série com a unidade experimental, modelo CHROMPACK CP9001, equipado com coluna Hayesep D e um detector de condutividade térmica. O gás de arraste utilizado foi o He.

Resultados e Discussão

Caracterização

Após preparo, os catalisadores foram caracterizados e codificados. A técnica de FRX foi empregada para a obtenção da composição química dos mesmos, sendo os resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química (percentagem em massa) e nomenclatura dos catalisadores.

Catalisador	CuO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	Método
Comercial	43,3	-	45,6	11,1	-
CuHT	42,7	34,9	-	22,3	Co-precipitação
CuHTZn	29,9	24,5	30	15,6	Co-precipitação + mistura física

Os difratogramas de raios X dos catalisadores comercial e CuHT são apresentados nas Figuras 1A e 1B, respectivamente. O catalisador comercial apresentou uma miscelânea de estruturas cristalinas, onde caracterizou-se as fases CuO-tenorita (35,6°, 38,7°, 53,9°, 58,2°, 61,8°, 66,1° e 74,4°), ZnO-zincita (31,9°, 34,3°, 36,5°, 56,6° e 68,1°), ZnAl₂O₄ (47,4° e 62,9°) e por fim CuAl₂O₄ (48,5°). Para o catalisador CuHT, a fase precursora tipo-hidrotalcita foi comprovada através do aparecimento dos picos característicos deste composto em (11,5°, 22,9°, 34,5°, 45,7°, 60,4° e 61,7°). Após o processo de calcinação observa-se a formação de uma mistura de óxidos mistos gerada pela destruição da estrutura lamelar, acompanhada da eliminação dos íons carbonato sob a forma de CO₂ (13), sendo caracterizada pelo desaparecimento dos picos característicos a hidrotalcita e a segregação de uma fase MgO-periclásico (43,4° e 62,9°), na qual se encontra disperso o óxido de alumínio, e de uma fase CuO-tenorita (35,6°, 38,7° e 39,5°).

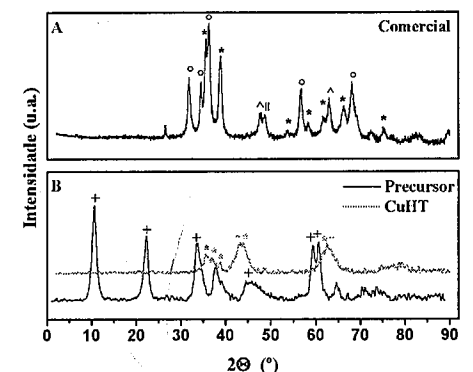


Figura 1. Difratogramas de raios X dos catalisadores comercial e CuHT e seu precursor.

+ → HT; * → CuO; - → MgO; o → ZnO; ^ → ZnAl₂O₄; || → CuAl₂O₄

A equação de Scherrer foi utilizada para o cálculo do tamanho médio de cristaltos de óxido de cobre. A largura a meia altura do pico relativo aos cristais de CuO foi medido no ângulo 35,6° correspondente ao plano (-111). O catalisador comercial apresentou diâmetro médio de

cristalito de 13 nm e o catalisador CuHT de 3 nm, caracterizando a maior homogeneidade da fase metálica, resultando na formação de partículas estáveis de metal mais dispersos na superfície.

As análises por TPR foram realizadas buscando-se avaliar as interações metal/suporte e observar o estado de oxidação do cobre. Os perfis obtidos são mostrados na Figura 2. Para o catalisador comercial um único pico foi observado na temperatura de 287°C sendo identificado como a redução das espécies CuO → Cu⁰. No catalisador CuHT dois picos foram observados nas temperaturas de 326°C e 363°C, onde o primeiro pico foi atribuído à redução das espécies CuO → Cu⁰, com o segundo sendo atribuído à redução de espécies de cobre com diferentes redutibilidades, que estariam bem dispersas no óxido misto de magnésio e alumínio, não sendo observados por DRX.

Com relação à temperatura de redução, observa-se que o catalisador CuHT apresenta seus picos deslocados para temperaturas mais elevadas, quando comparados ao catalisador comercial, indicando a maior interação das espécies de cobre com o suporte, resultante de sua melhor dispersão metálica. Isto também se reflete no grau de redução das amostras, onde o catalisador comercial apresentou 82% de redução e o catalisador CuHT somente 56%.

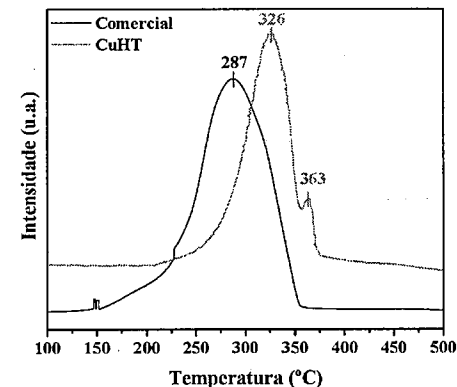


Figura 2. Perfis de TPR dos catalisadores comercial e CuHT.

Testes Catalíticos

Primeiramente foi investigado o efeito da velocidade espacial sobre a atividade do catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃ comercial. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos. A redução da velocidade espacial abaixo de 30.000h⁻¹ não trouxe nenhuma modificação significativa na atividade catalítica, então esta foi a condição escolhida para os testes subsequentes.

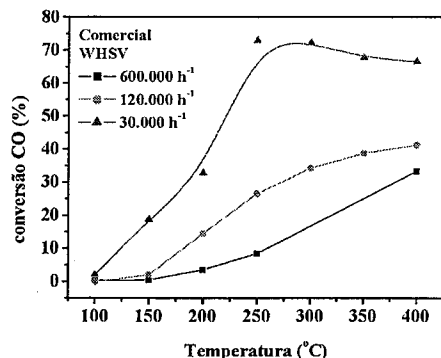


Figura 3. Atividade catalítica em termos de conversão de CO em função da temperatura e da velocidade espacial para o catalisador comercial (cada ponto foi tomado após 30 min de reação).

Os resultados de atividade catalítica em função da temperatura são apresentados na Figura 4. A conversão de equilíbrio varia entre 98,4% a 100°C e 77,8% a 400°C para a composição de alimentação utilizada. Em temperaturas de até 200°C o catalisador CuHT mostrou-se o mais ativo, enquanto a maiores temperaturas seu desempenho torna-se bastante similar ao do catalisador comercial. O catalisador derivado de hidrotalcita foi também testado em mistura física com ZnO, já que este óxido atua na estabilização das espécies ativas de cobre (14,15) ou como "espaçador", mantendo o cobre metálico disperso (5,6,16). A mistura física resultou em decréscimo da atividade catalítica devido à diluição do cobre pelo óxido de zinco.

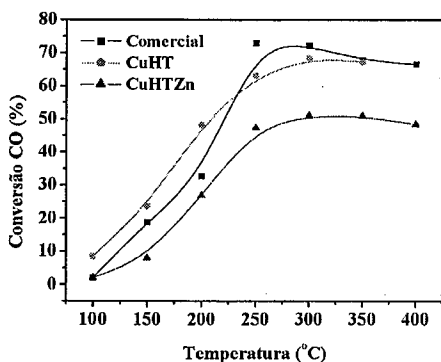


Figura 4. Atividade catalítica em termos de conversão de CO em função da temperatura (cada ponto foi tomado após 30 min de reação).

Os catalisadores foram então avaliados quanto à estabilidade catalítica a 250°C, temperatura típica

utilizada industrialmente (Figura 5). O catalisador comercial apresentou a queda mais acentuada na conversão de CO, tendo uma significativa diminuição nas primeiras três horas de reação (74,4% para 48,4%). Após este ponto observou-se uma tendência a estabilização, alcançando conversão final de CO 47,2%. Para o catalisador CuHT também foi observado uma queda na atividade inicial nas primeiras cinco horas de reação (53,5% para 46,3%) tornando-se estável a níveis semelhantes ao catalisador comercial, obtendo conversão final de CO de 47,0%. A adição de 30% de ZnO ao leito aumentou a estabilidade relativa, tendo este catalisador a menor perda total de atividade (1,9%), o que sugere que o ZnO não é um simples "espaçador" dos átomos de cobre, e sim um promotor para a estabilidade atuando por um efeito sinérgico entre os óxidos de cobre, magnésio e zinco.

Após os testes de estabilidade os catalisadores foram submetidos à análise termogravimétrica em atmosfera oxidante para quantificação do coque formado, porém os teores de coque foram inferiores a 2% em peso. Com isso, a desativação do catalisador comercial nas primeiras horas de reação deve estar associada a uma reestruturação superficial da fase ativa, com possível sinterização das partículas de cobre.

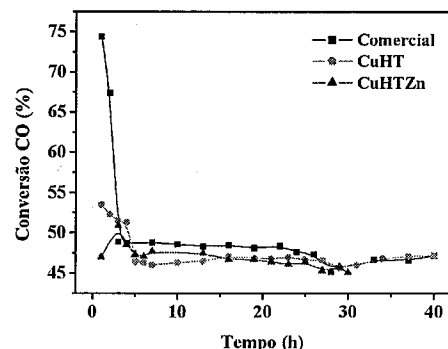


Figura 5. Estabilidades catalíticas em termos de conversão de CO a 250°C.

A alta atividade relativa do catalisador derivado de hidrotalcita é devido à maior dispersão do cobre, como visto pelas análises de DRX. Ginés et al (5) também observaram que quanto maior a quantidade de hidrotalcita no precursor utilizado para preparar catalisadores de CuO/ZnO/Al₂O₃, maior é a dispersão do cobre metálico no catalisador resultante, o que leva à maior atividade para a reação de shift.

Conclusões

Catalisadores de cobre derivados de hidrotalcitas apresentam elevado potencial de aplicação na reação de shift. Esses catalisadores apresentam maior homogeneidade da fase metálica, resultando na formação de partículas estáveis de cobre mais dispersas na superfície. Devido à maior dispersão metálica o catalisador CuHT apresenta maior temperatura de redução e menor grau de redução que o catalisador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃. O catalisador derivado de hidrotalcita teve desempenho similar, em termos de atividade e estabilidade catalítica, ao do catalisador comercial. A mistura física CuHT+ZnO apresentou a maior estabilidade catalítica a 250°C, comprovando com isso que a interação entre os óxidos de cobre, magnésio e zinco tem efeito promotor sobre o desempenho catalítico. O ajuste dos teores relativos destes óxidos é fundamental para a otimização da performance catalítica na reação de shift.

Referências Bibliográficas

1. J.N. Armor, *Appl. Catal. A* 1999, 176, 159.
2. M.A. Peña, J.P. Gomez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 1996, 144, 7.
3. D.S. Newsome, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1980, 21, 275.
4. L. Lloyd, D.E. Ridler, M.V. Twigg, *Catalyst Handbook*, 2nd edition, Wolfe Press, London, 1989, p. 283.
5. M.J.L. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A* 1995, 131, 283.
6. J. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Fujitani, *Catal. Today* 1996, 28, 223.
7. J.R. Mellor, N.J. Coville, A.C. Sofianos, R.G. Copperthwaite, *Appl. Catal. A* 1997, 164, 171.
8. C. Rhodes, G.J. Hutchings, A. M. Ward, *Catal. Today* 1995, 23, 43.
9. Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* 2003, 238, 11.
10. T. Utaka, K. Sekizawa, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* 2000, 194-195, 21.
11. A. Fonseca, E. M. Assaf, in *Actas XIX Simpósio Iberoamericano de Catálisis*, Mérida, México, Setembro, 2004, p. 1956.
12. F. Cavani, F. Trifiro e A. Vaccari, *Catal. Today*, 1991, 11, 173.
13. A. C. C. Rodrigues, C. A. Henriques e J. L. F. Monteiro, in *Actas XVIII Simpósio Iberoamericano de Catálisis*, Porlamar, Venezuela, Setembro, 2002, p.2009.
14. R.G. Herman, K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn, J.B. Bulko, *J. Catal.* 1979, 56, 407.
15. T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 1991, 129, 343.



Catalisadores de Cu/Ni/Al₂O₃ para geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol

Thaís A. Maia¹; José M. Assaf²; Elisabete M. Assaf¹

¹Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São-carlense, 400, São Carlos, SP. Fone: 1633739951. Fax: 1633739952 e-mail: eassaf@iqsc.usp.br

²Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos, Rod. W. Luiz, km. 235, São Carlos, SP

Resumo-Abstract

Resumo – Catalisadores Cu/Ni/γ-Al₂O₃ para a reforma a vapor de etanol foram preparados por impregnação com excesso de solvente, utilizando-se teores de cobre de 2,5% e 5% e de níquel de 5% e 15% em massa. Os sólidos foram caracterizados por espectrofotometria de absorção atômica, difração de raios-X, redução a temperatura programada com hidrogênio e fissorção de nitrogênio. Os catalisadores apresentaram baixa cristalinidade e presença de CuO, NiO e aluminato de níquel não estequiométrico. Os testes catalíticos realizados a 400°C, com 150 mg de catalisador e uma razão molar água/etanol de 3:1, apontaram o catalisador 5Cu/5Ni/γ-Al₂O₃ como o de maior atividade para produção de hidrogênio.

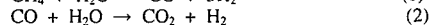
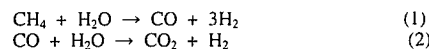
Palavras-Chave: catalisadores, cobre-níquel, reforma a vapor de etanol

Abstract – Ethanol steam reforming Cu/Ni/γ-Al₂O₃ catalysts were prepared by impregnation with 2.5% and 5% w/w of copper and 5% and 15% w/w of nickel. The catalysts were characterized by atomic absorption spectrophotometry, X-ray diffraction, temperature programmed reduction and nitrogen adsorption. The catalyst showed low crystallinity and presence of the CuO, NiO and non-stoichiometric nickel aluminate. In the catalytic tests carried out at 400°C, with 150 mg of catalyst and ethanol/water molar flow of 1:3, the 5Cu/5Ni/Al₂O₃ catalyst presented the greater activity for hydrogen production.

Keywords: catalysts, copper-nickel, ethanol steam reforming

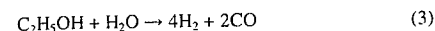
Introdução

Os combustíveis fósseis, como petróleo e carvão, além de comprometerem as condições ambientais e submeterem os países à instabilidade de preços, um dia estarão esgotados. Em momentos de escassez de recursos energéticos, como o atual, é necessário o desenvolvimento de formas alternativas para obtenção de energia, dentre as quais pode-se destacar a geração de hidrogênio para alimentação de células a combustível. Entre os processos para produção de hidrogênio destacam-se as reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos, como nafta, de subprodutos do refino do petróleo e de metano, principal componente do gás natural e responsável pela maior parte do hidrogênio produzido atualmente⁽¹⁾. Esta reação (reação 1) utiliza energia para decompor o combustível em hidrogênio e monóxido de carbono e, em uma reação posterior (reação 2), transforma o monóxido de carbono e a água em dióxido de carbono e hidrogênio:



A produção de hidrogênio através da reforma a vapor de álcoois⁽²⁾ pode favorecer o uso deste gás como uma alternativa aos atuais combustíveis de origem fóssil, removendo a dificuldade de estocagem e distribuição. A reforma do metanol tem sido amplamente estudada já a algum tempo^(3,4), enquanto que os estudos a respeito da reforma a vapor de etanol têm aumentado nos últimos anos⁽⁵⁻⁷⁾. O uso do etanol, obtido através de matéria-prima renovável, apresenta vantagens do ponto de vista ambiental, pois não contribui para o aumento de CO₂ na atmosfera. O Brasil, devido à grande produção de cana-de-açúcar, matéria-prima para o etanol, e também por já possuir uma rede de abastecimento instalada, teria vantagens econômicas e estratégicas com o processo de reforma a vapor desse álcool.

Nessa reação, o álcool é reagido com vapor d'água gerando CO e H₂ (Reação 3). A reação 2 ocorre simultaneamente.



De acordo com a literatura, catalisadores de cobre e níquel suportados em alumina são apropriados para a produção de hidrogênio através da reforma a vapor de etanol devido à boa atividade e seletividade apresentadas por eles⁽⁶⁾. Nesse sistema metálico, o cobre ocasiona uma rápida desidrogenação do etanol a acetaldeído e o níquel favorece principalmente a quebra da ligação carbono-carbono para formação de metano e monóxido de carbono⁽⁷⁾.

Considerando a necessidade de fontes alternativas de energia e conhecendo as vantagens potenciais do uso de hidrogênio, este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de sistemas catalíticos Cu/Ni/γ-Al₂O₃ para aplicação no processo de reforma a vapor de etanol.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores, com teores nominais de níquel de 5% e 15% e de cobre iguais a 2,5% e 5% em massa foram preparados a partir de soluções de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) e nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O). O suporte (γ-alumina - Degussa) foi estabilizado termicamente a 500 °C, por 3h e submetido à impregnação sucessiva dos metais, onde o níquel foi impregnado antes do cobre. Cada etapa foi realizada durante 48 horas, a 65°C, sob agitação constante em rotaevaporador. Após a impregnação, os precursores foram secos em estufa a 60°C por 48 horas e calcinados a 500°C durante 3h, sob atmosfera oxidante, para obtenção dos óxidos precursores.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de espectrofotometria de absorção atômica (espectrômetro Hitachi Z-8100); redução a temperatura programada (Micromeritics Chemisorb 2705), com fluxo de 30 mL·min⁻¹ de uma mistura contendo 5% H₂/N₂, numa taxa de aquecimento de 10°C·min⁻¹; difração de raios-X pelo método do pó para determinação das fases cristalinas (Difratômetro URD-6-Carl Zeiss-JENA), utilizando radiação Cu-Kα, velocidade de varredura de 2°·min⁻¹ entre 3° e 80° e potência de 40 kV; e adsorção de nitrogênio através do método volumétrico estático para determinação da área superficial específica (Quantachrome Nova 2.0)

Ensaios catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo, com razão molar etanol/água de 1:3 e fluxo total de 2,5 mL·h⁻¹, obtido com auxílio de bomba dosadora de alta precisão. A reação, mantida a 400°C, foi realizada utilizando-se uma massa fixa de

catalisador de 150 mg (W/F=0,16gs/cm³). O catalisador foi ativado com 40 mL/min de H₂ a 650°C por 2h. Os efluentes gasosos da reação foram analisados em linha através de cromatógrafo a gás VARIAN CG-3800 com dois detectores de condutividade térmica, sendo um com hélio como gás de arraste e o outro com nitrogênio, operando simultaneamente ao sistema de reação. As colunas empacotadas utilizadas foram Porapak-N e Peneira Molecular 13X, operando com rampa de aquecimento entre 40° e 80°C e vazão de gás de arraste de 10mL/min. Os produtos líquidos da reação foram analisados em cromatógrafo para gás Hewlett Packard com hidrogênio como gás de arraste e separação em coluna capilar FFAP, operando com rampa de aquecimento entre 30°C e 200°C.

Resultados e Discussão

Espectrofotometria de absorção atômica

A Tabela 1 apresenta os reais teores dos metais obtidos através de análise química dos catalisadores.

Tabela 1 – Teores metálicos reais dos catalisadores

Amostra	Ni (%)	Cu (%)
5Cu/Al ₂ O ₃	-	4,90 ± 0,12
5Ni/Al ₂ O ₃	4,61 ± 0,03	-
15Ni/Al ₂ O ₃	17,07 ± 0,22	-
2,5Cu/5Ni/Al ₂ O ₃	6,90 ± 0,49	3,04 ± 0,16
5Cu/5Ni/Al ₂ O ₃	5,30 ± 0,35	4,50 ± 0,26
2,5Cu/15Ni/Al ₂ O ₃	15,20 ± 0,84	2,2 ± 0,13
5Cu/15Ni/Al ₂ O ₃	13,92 ± 0,09	3,61 ± 0,06

Redução a Temperatura Programada

As Figuras 1 e 2 apresentam os perfis de RTP das amostras estudadas.

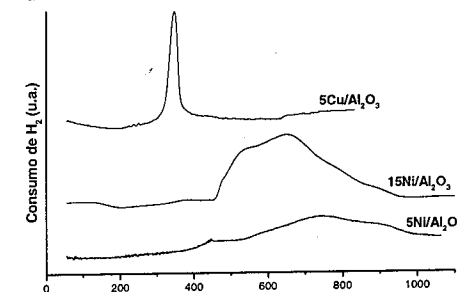


Figura 1. Curvas de redução a temperatura programada dos catalisadores

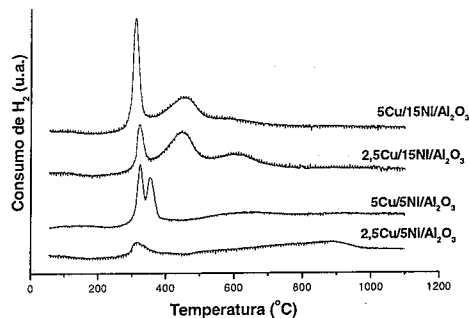


Figura 2. Curvas de redução a temperatura programada dos catalisadores Cu/Ni/Al₂O₃

No RTP da amostra de 5Cu/Al₂O₃ observa-se a presença de um único pico, com máximo de temperatura em 313°C, que pode ser atribuído à redução da fase óxido de cobre (Cu²⁺ → Cu⁰). De acordo com Dow *et al.* (8) este pico de redução refere-se a um material altamente disperso que inclui íons Cu²⁺ e pequenas regiões com óxido de cobre na forma de "clusters". No RTP da amostra 5Ni/Al₂O₃ pode-se observar um pico em 445°C referente a NiO com baixa interação com o suporte. Além desse, outro pico em 735°C refere-se ao aluminato de níquel não estequiométrico (9). Observando o RTP da amostra 15Ni/Al₂O₃ pode-se verificar a presença dos picos em 372°C, 533°C e 652°C que são atribuídos, respectivamente, a redução das fases NiO como cristalito (12), NiO altamente disperso e NiO-Al₂O₃ (aluminato não estequiométrico). Esse perfil de RTP se diferencia do perfil da amostra 5Ni/Al₂O₃ pela presença de NiO como cristalito, devido ao aumento do teor de níquel na amostra.

A amostra 2,5Cu/5Ni/Al₂O₃ apresenta picos em 334°C e 901°C. O primeiro, novamente refere-se a redução da fase CuO enquanto que o segundo, deve-se a redução de aluminato de níquel (10).

No RTP da amostra 5Cu/5Ni/Al₂O₃ observam-se três picos, em 309°C, 336°C e 603°C. De acordo com Dow *et al.* (8,11) os dois primeiros referem-se à redução do composto de cobre. De acordo com os autores, o primeiro pico, chamado de β é devido à redução do óxido de cobre altamente disperso, enquanto que o segundo, nomeado de γ, tem sido designado como a redução da fase CuO presente na forma de cristalitos. Como o óxido de cobre não interage fortemente com o suporte, a redutibilidade destes óxidos suportados está relacionada com a cristalinidade e tamanho das partículas. As espécies de CuO sob a forma de cristalito são mais cristalinas e, por essa razão, possuem estrutura

mais compacta e apresentam temperaturas de redução mais altas (11). O pico em 603°C refere-se à redução da fase mista NiO-Al₂O₃ normalmente denominada aluminato de níquel não estequiométrico.

A amostra 2,5Cu/15Ni/Al₂O₃ apresenta picos referentes à redução da fase CuO, NiO disperso e aluminato de níquel não-estequiométrico nas temperaturas de 327°C, 457°C e 613°C, respectivamente. Os mesmos picos aparecem no perfil de RTP da amostra 5Cu/15Ni/Al₂O₃, com diferença na intensidade do pico de CuO que, para a amostra 2,5Cu/15Ni/Al₂O₃, pelo menor teor de cobre, é menos intenso.

Difração de Raios-X pelo método do pó

As Figuras 3 e 4 apresentam os difratogramas das amostras estudadas. A identificação das fases presentes foi realizada segundo os padrões do JCPDS (13).

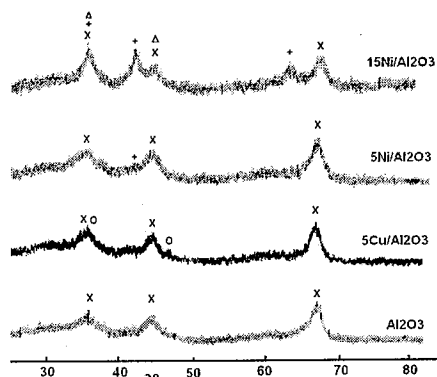


Figura 3. Difratogramas de Raios-X dos catalisadores com Cu/alumina e Ni/alumina. Fases: X Al₂O₃, + NiO, O CuO, Δ NiAl₂O₄

Os picos alargados e pouco definidos indicam a baixa cristalinidade dos catalisadores. Observam-se picos referentes ao suporte γ-alumina, que, por possuir estrutura de baixa cristalinidade, apresenta largos padrões de reflexão. Pode-se observar no difratograma da amostra 5Cu/Al₂O₃ picos correspondente à fase CuO em 2θ = 35,24; 38,47 e 48,59°. A amostra 5Ni/Al₂O₃ apresenta, além dos picos da alumina, somente um sinal em 2θ = 43,50° que pode ser correspondente a fase NiO. Já a amostra 15Ni/Al₂O₃ apresenta picos em 2θ = 32,9°; 37,24 e 62,86° que podem ser atribuídos tanto à fase NiO como à estrutura NiAl₂O₄.

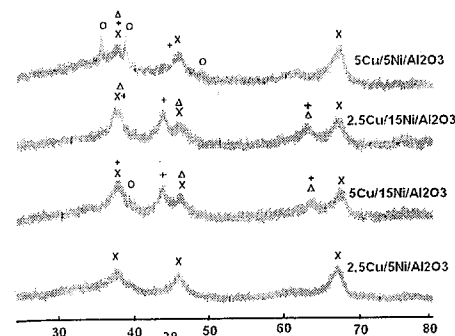


Figura 4. Difratogramas de Raios-X dos catalisadores em que níquel é adicionado primeiro. Fases: X Al₂O₃, + NiO, O CuO, Δ NiAl₂O₄

A amostra 2,5Cu/5Ni/Al₂O₃ não apresenta diferenças em relação ao difratograma da alumina. Já a amostra 2,5Cu/15Ni/Al₂O₃ apresenta picos, que podem ser atribuídos à fase NiO ou a fase aluminato de níquel, em 2θ = 43,29°, 37,20° e 62,80°. O pico em 44,99°, inicialmente atribuído à fase alumina pode também estar relacionado à presença de aluminato de níquel.

A amostra 5Cu/5Ni/Al₂O₃ apresenta os picos mais intensos referentes a CuO em 2θ = 35,24° e 38,47°. Há também picos que podem ser atribuídos à alumina em 2θ = 37,90° e 45,00°, além do aparecimento de um pico em 43,29° indicando a presença da fase NiO como cristalito.

Na amostra 5Cu/15Ni/Al₂O₃ há um aumento na intensidade dos picos em 2θ = 35,24°, 37,90° e o aparecimento de um pico em 2θ = 43,29°C que pode indicar a presença da fase NiO como cristalito. O pico em 2θ = 37,00° e o aumento na intensidade do pico em 2θ = 65,50° podem indicar a presença de NiAl₂O₄.

Área Superficial Específica

A Tabela 2 apresenta os valores de área superficial das amostras analisadas. Verifica-se uma maior área específica para o catalisador que contém apenas 5Ni/Al₂O₃ (174,7 m²/g) em relação ao catalisador que contém somente 5Cu/Al₂O₃ (144,3 m²/g). A adição do cobre sobre o níquel levou a um aumento da área superficial em consequência de uma melhor dispersão da fase níquel, diminuindo a formação de cristalitos e a obstrução dos poros do suporte

Tabela 2 – Área específica dos catalisadores

Amostra	Área específica (m ² /g)
5Cu/Al ₂ O ₃	144,3
5Ni/Al ₂ O ₃	174,7
15Ni/Al ₂ O ₃	107,8
2,5Cu/5Ni/Al ₂ O ₃	162,1
5Cu/5Ni/Al ₂ O ₃	168,8
2,5Cu/15Ni/Al ₂ O ₃	114,7
5Cu/15Ni/Al ₂ O ₃	117,0

Ensaio catalítico

A Tabela 3 apresenta o grau de conversão do etanol sobre os catalisadores. Pode-se observar que a conversão, nas condições utilizadas, está sempre acima de 90%, com exceção do catalisador 5Ni/Al₂O₃.

Tabela 3 – Conversão do Etanol em produtos a 400°C, W/F=0,16 gs/cm³ e razão molar etanol/água de 1:3.

Amostra	Conversão do etanol (%)
5Cu/Al ₂ O ₃	91,20
5Ni/Al ₂ O ₃	54,03
15Ni/Al ₂ O ₃	96,30
2,5Cu/5Ni/Al ₂ O ₃	97,67
5Cu/5Ni/Al ₂ O ₃	97,62
2,5Cu/15Ni/Al ₂ O ₃	95,11
5Cu/15Ni/Al ₂ O ₃	96,30

As Figuras 5 e 6 apresentam os resultados dos ensaios catalíticos realizados a 400°C, W/F=0,16gs/cm³ e razão molar etanol/água de 1:3.

A Figura 5 mostra o resultado dos ensaios sobre as amostras 5Cu/Al₂O₃, 5Ni/Al₂O₃ e 15Ni/Al₂O₃. No catalisador de cobre (Figura 5a) ocorreu maior formação de eteno, devido à baixa cobertura proporcionada pelo baixo teor metálico adicionado, pois é sabido que os sítios ácidos da alumina são responsáveis pela formação deste hidrocarboneto. A presença dos gases monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano foi observada, mas suas concentrações não foram relevantes. Como grande parte do etanol foi convertida a eteno, a formação de hidrogênio foi muito baixa.

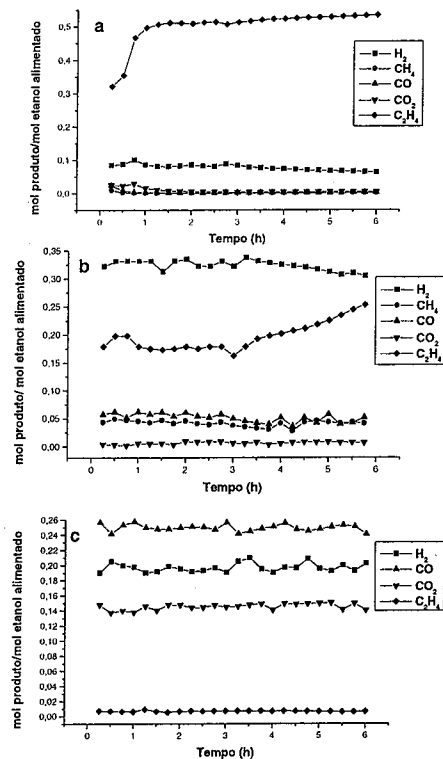


Figura 5. Ensaio catalítico – a: 5Cu/Al₂O₃; b: 5Ni/Al₂O₃; c: 15Ni/Al₂O₃

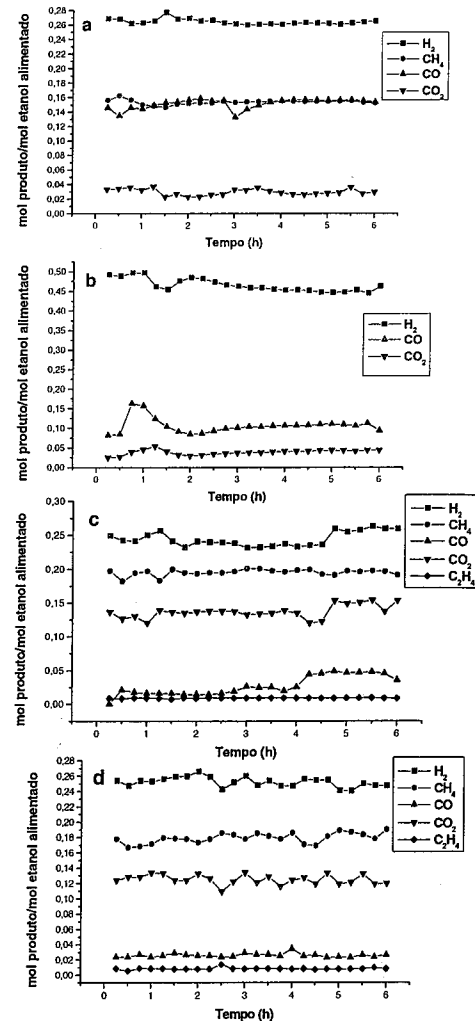


Figura 6. Ensaio catalítico – a: 2,5Cu/5Ni/Al₂O₃, b: 5Cu/5Ni/Al₂O₃, c: 2,5Cu/15Ni/Al₂O₃, d: 5Cu/15Ni/Al₂O₃

Para o catalisador 5Ni/Al₂O₃ também ocorreu formação dos gases hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, metano e eteno. A formação do eteno foi menor do que sobre o catalisador de cobre devido ao níquel favorecer a quebra da ligação carbono-carbono do etanol. Através da análise dos produtos líquidos verificou-se a formação de acetaldeído, éter etílico, acetona, acetato de etila e ácido acético. Supõe-se que parte do acetaldeído formado tenha se convertido em metano, que por sua vez pode se converter, pelas reações de reforma a vapor e reação de deslocamento gás d'água, em monóxido de carbono, hidrogênio e dióxido de carbono^[14]. O éter etílico, da mesma forma que o eteno, é formado pela desidratação do etanol.

Os testes com a amostra 15Ni/Al₂O₃ indicam a formação de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e traços de eteno. Pela análise dos líquidos foi possível verificar formação de acetaldeído e ácido acético. De acordo com Fatsikostas et al.^[15] o níquel também provoca a decomposição do etanol, levando à formação de acetaldeído que é transformado em monóxido de carbono, metano e hidrogênio.

Na figura 6 são apresentados os resultados de ensaios catalíticos para os catalisadores Cu/Ni/Al₂O₃. A adição de 2,5% de cobre sobre 5% níquel (Figura 6a) levou a formação de monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e hidrogênio. Sobre esse catalisador não ocorreu formação de eteno, sugerindo um melhor recobrimento dos sítios ácidos da alumina. O mesmo comportamento reacional foi observado quando se utilizou o catalisador com 5% de cobre e 5% de níquel (Figura 6b). Nesse caso, a reação levou à formação de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio, sendo que esse catalisador forneceu uma razão molar média de 0,45 mol de hidrogênio para cada mol de etanol alimentado.

Os ensaios catalíticos das amostras 2,5Cu/15Ni/Al₂O₃ e 5Cu/15Ni/Al₂O₃ (Figuras 6c e 6d, respectivamente) mostraram resultados muito semelhantes, com formação de monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, hidrogênio e eteno. Pode-se dizer que o aumento no teor de cobre de 2,5% para 5% de cobre não afetou o desenvolvimento da reação.

Conclusões

-Os catalisadores preparados apresentaram as fases CuO, NiO altamente disperso, NiO como cristaltos e NiO-Al₂O₃.

- A adição de cobre sobre o níquel provoca um aumento no valor da área específica.

-As conversões de etanol foram superiores a 90%, exceto para o catalisador 5Ni/Al₂O₃.

- A maior razão mol hidrogênio/ mol etanol alimentado foi observada para o catalisador 5Cu/5Ni/Al₂O₃

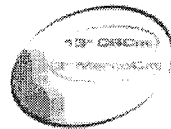
-A análise dos produtos líquidos das reações sugere que elas ocorrem via formação de acetaldeído.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ pela bolsa de iniciação científica concedida a Thaisa A. Maia

Referências Bibliográficas

1. J. Sun; X.Qiu.; F.Wu; W.Zhu; W.Wang.; S.Hão, Int. J. of Hydrogen Energy, 2004, 29, 1075-1081.
2. I Fishtik.; A. Alexander.; R. Datta.; D. Geanna.; Int. J. of Hydrogen Energy 2000, 25, 31-45.
3. M. A. Peña; J. P. Gómez; J. L. G. Fierro Peña; Appl. Catal. A: General; 1996; 144; p 7 - 57.
4. N. Takezawa; N. Iwasa.; Catal. Today; 1997, 36; p 36 - 45.
5. F. Haga; T.Nakajima; H. Miya; S. Mishima; Catalysis Letters; 1997; 48; 223 - 227.
6. F. J. Mariño; E. G. Cerrela.; S. Duhalde ; M. Jobbagy; M. A. Laborde; Int. J. of Hydrogen Energy 23 (1998) 1095-1101.
7. F. J. Mariño; G. Baronetti; M. Jobbagy; M. A. Laborde; Appl. Catal. A: General, 2003, 238, 41-54.
8. W. Dow; Y. Wang; T. Huang.; Appl. Catal. A: General, 1996, 141, 17-29.
9. B. Vos.; E. Poel; A. Bliet.; J. of catalysis, 198, 2001, 77 - 88 .
10. Y. Lu; J. Xue.; C. Yu; Y. Liu; S. Shen; Appl. Catal. A: General, 174, 1998, 121 - 128,
11. W.Dow; Y. Wang; T. Huang; Appl. Catal. A: General, 190, 2000, 25-34,
12. W. S. Dong; H. S. Roh; K. W. Jun; S.E. Park; Y.S. Oh; Appl. Catal. A: General, 2002, 226, 63 - 72
13. JCPDS - Joint Commite on Powder Diffraction Standars, International Center of Diffraction Data, Pensilvânia USA, 1994 (CD ROM)
14. F. Frusteri.; S. Freni.; L. Spadaro.; V. Chiodo.; G. Bonura.; S. Donato; S., Cavallaro; Catal. Communications, 5,2004, 611-615.
15. A.N. Fatsikostas; X.E. Verykios; J. of Catalysis, v 225, 2004, 439-452,



Catalisadores de Ni/Al₂O₃ promovidos com Ag para reforma a vapor do CH₄: o efeito de compensação

Natália V. Parizotto¹, Kleper O. Rocha², Clelia M. P. Marques¹, José Maria C. Bueno^{2*}

¹Departamento de Química e ²Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos
jmcb@power.ufscar.br ou clelia@power.ufscar.br

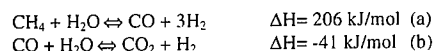
Resumo-Abstract

Os catalisadores de Ni suportado em alumina promovidos com Ag apresentam efeito de compensação para a reforma a vapor do CH₄. A adição de Ag como promotor (0,1 a 0,6% em massa) reduz a formação de carbono durante os ensaios catalíticos realizados. Estudos DRIFTS do CO adsorvido, mostram que a adição de Ag reduz a intensidade das bandas relativas à espécie de alta interação com o Ni, o CO adsorvido na forma bidentada. As energias de ativação aparentes (E_a^{ap}) medidas experimentalmente e os fatores pré-exponenciais k₀ mostram um efeito de compensação para a reforma a vapor do metano. A diminuição do valor de E_a^{ap} com a diminuição da quantidade do promotor pode estar relacionada com o aumento da estabilidade dos intermediários. Catalisadores contendo Ag são bastante estáveis para a reação de reforma a vapor do CH₄ e esta estabilidade pode ser atribuída ao bloqueio dos sítios de menor coordenação que bloqueiam também a nucleação do C sobre a superfície do Ni.

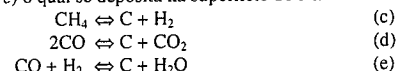
The alumina supported Ni catalysts promoted with low quantities of Ag show the compensation effect for CH₄ steam reforming. The addition of Ag as a promoter (0,1 to 0,6%wt) greatly reduces the carbon formation during the catalytic tests performed. DRIFTS of adsorbed CO studies, show that the Ag addition reduces the intensity of bands attributed to species with high interaction with Ni, the two-fold CO specie. The experimentally measured apparent activation energies (E_a^{ap}) and pre-exponential factors k₀ show a compensation effect for steam reforming of methane. Besides, the decreasing E_a^{ap} with increasing promoter loading can be related with increasing intermediaries' stability. Ag-containing catalysts are very stable to methane steam reforming and this stability can be attributed to blocking of low-coordination sites that also block C nucleation over Ni surface.

Introdução

O catalisador de Ni suportado em Al₂O₃ é o mais utilizado industrialmente na reforma a vapor do CH₄ para obtenção de H₂. Esta reação segue a equação estequiométrica *a* e paralelamente ocorre a reação representada pela equação *b* denominada *Shift*:



Temperaturas de reação acima de 700°C são necessárias por se tratar de um processo altamente endotérmico. Nestas condições o catalisador passa a promover reações paralelas de formação de carbono (Eq. *c*, *d* e *e*) o qual se deposita na superfície do Ni.



Embora catalisadores a base de metais nobres como Pt e Pd sejam menos suscetíveis às reações de formação de carbono (1), apresentam alto custo. Por isso, busca-se melhorar as propriedades do catalisador de Ni, que é ativo e de custo reduzido. Trabalhos anteriores (2-4) mostram que a adição de pequenas quantidades de um promotor pode de várias formas, auxiliar no controle da formação deste carbono.

O efeito promotor de metais como Pt, Ir, Ag, Cu (4) é baseado num mecanismo denominado controle de tamanho de partícula (*ensemble size control*), no qual o promotor delimitaria a superfície do Ni gerando partículas de tamanho suficiente apenas para a reação de reforma e insuficiente para originar os filamentos de carbono. Já os metais *p* penta e tetravalentes como Ge, Sn, Pb, As, Sb ou Bi têm estrutura eletrônica similar à do C. Considerando que a formação do filamento de carbono inicia-se com a formação do carvão de Ni,

formado pela interação dos elétrons *3d* do Ni com elétrons *2p* do C, a adição de um metal *p* que interagisse com o Ni e evitasse a formação do carvão reduziria a deposição do carbono (4). A formação de uma liga superficial Ni-promotor, embora possa modificar as propriedades do Ni para a reforma, seria interessante para evitar a formação do carvão de níquel (4). Deve-se, no entanto, utilizar um segundo metal que permaneça na superfície. A formação de ligas superficiais é termodinamicamente favorecida, em termos de energia de segregação e energia de mistura quando a energia de mistura tem valor > 0 (formação de liga) e energia de segregação < 0 (adsorbato permanece na superfície). Levando em consideração a combinação destes dois fatores, metais como Cu, Rh, Pd, Ag, Pt e Au teriam essa propriedade de formação de liga superficial com o Ni (5).

O efeito promotor da Ag foi primeiramente descrito na patente US4060498, para a reforma a vapor de hidrocarbonetos (6). Mas, na literatura aberta o mecanismo de promoção da Ag não está elucidado. O interesse deste trabalho é portanto, o estudo dos efeitos da promoção com Ag nas propriedades catalíticas e estrutura superficial do catalisador Ni/Al₂O₃.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

As amostras foram preparadas pelo método de co-impregnação úmida do suporte γ -alumina (Strem Chemicals) pré-calcinada a 900°C por 8h em ar sintético. Ao suporte contido em um béquer mantido em banho-maria, foi adicionada às gotas, solução dos sais Ni(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich) e AgNO₃ (Merck). A cada adição a amostra era misturada até a secar para nova adição da solução. Os precursores foram mantidos em estufa a 80°C por 12h, e calcinados a 450°C por 2h em ar sintético. Foram obtidos catalisadores contendo 15%Ni/Al₂O₃ com teores nominais de Ag iguais a 0, 0,1, 0,3 e 0,6% em massa. Na Tab. 1 estão apresentados os catalisadores preparados e a nomenclatura a ser utilizada.

Tabela 1 – Teor nominal dos catalisadores preparados com porcentagem em peso e nomenclatura utilizada

Catalisador	Nominação utilizada
15%Ni/Al ₂ O ₃	15NiAl
0,1%Ag-15%Ni/Al ₂ O ₃	0,1Ag15NiAl
0,3%Ag-15%Ni/Al ₂ O ₃	0,3Ag15NiAl
0,6Ag%-15%Ni/Al ₂ O ₃	0,6Ag15NiAl

Os precursores foram reduzidos em presença de H₂, com velocidade de aquecimento de 10°C/min até 800°C permanecendo neste patamar por 6 horas para a ativação. Para adsorção de CO as condições de pré-redução eram as mesmas diminuindo-se o tempo de redução para 3h.

Caracterização

Os catalisadores foram caracterizados por medida de área superficial (BET) e DRIFTS do CO adsorvido.

A Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS), associada à adsorção de CO (molécula sonda), foi utilizada na caracterização da superfície do Ni. As medidas foram realizadas em Espectrofotômetro FT-IR NICOLET 4700 NEXUS equipado com acessório de reflectância difusa e célula DRIFT HTHV – Spectra Tech® própria para estudos *in situ*. O equipamento possui sistema de purga com N₂, detector MCT e está acoplado a um sistema de vácuo. As amostras pré-reduzidas em linha de gases a 800°C foram novamente reduzidas *in situ* a 650°C em mistura 25%H₂/N₂ por 2h.

Após os ensaios de adsorção, foram realizados também ensaios de desorção com aumento de temperatura de 25°C até 250°C, em fluxo de N₂ para verificar a estabilidade térmica das espécies de CO adsorvidas.

Ensaio de Atividade e Ensaio Estabilidade

Ensaio de Reforma a Vapor do metano foram realizados com catalisadores 15NiAl contendo teores entre 0 e 0,6% de Ag. As medidas foram realizadas em reator tubular de quartzo de leito fixo, com Cromatógrafo a gás *on-line* onde os efluentes eram analisados. As condições dos ensaios foram estipuladas de modo a comparar os diversos teores de Ag adicionados. Para os Ensaio de Atividade para medida de E_a^{ap}, foi utilizada razão vapor/carbono igual a 2 e a temperatura foi variada de forma a se obter a conversão máxima de 10%.

Resultados e Discussão

Medida de área superficial específica

A área superficial obtida para o catalisador 15Ni/Al foi de 67 m²/g. Observou-se que a adição de Ag não influencia significativamente a área total do catalisador. Resultado esperado, uma vez que os teores de Ag utilizados são bastante baixos.

DRIFTS do CO adsorvido

Observa-se no conjunto de espectros apresentados na Fig. 1, quatro bandas bem definidas. A posição destas bandas pode ser dividida em duas regiões: a primeira

denominada Região de Alta Frequência (AF) com bandas em 2080 - 2050 cm^{-1} (AF1) e em 2040-2030 cm^{-1} (AF2) e a segunda, a Região de Baixa Frequência (BF) com bandas em 1950 cm^{-1} (BF1) e 1905 cm^{-1} (BF2).

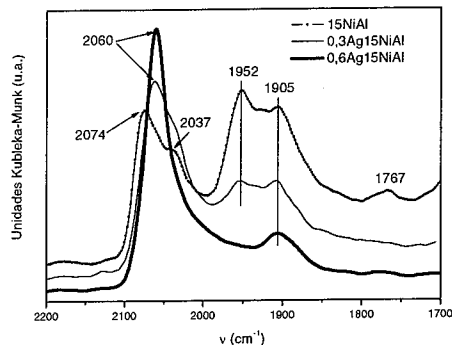


Figura 1. Espectros DRIFT do CO adsorvido para as amostras de 15NiAl contendo 0, 0,3 e 0,6% Ag.

Como pode-se observar nos espectros acima, a razão entre a intensidade relativa das bandas AF e BF (AF/BF) aumenta com o aumento do teor de Ag. Isto sugere que a adição do promotor suprime a adsorção de espécies que dão origem às bandas em BF. Trabalhos anteriores (6-12) atribuem as bandas em baixa frequência (1960 - 1880 cm^{-1}) a espécies de CO adsorvidas na forma bidentada, já as bandas na região AF são atribuídas a espécies de CO adsorvidas linearmente ao Ni. Alguns autores (6,7) atribuem ainda, uma banda acima de 2100 cm^{-1} ao CO adsorvido em átomos de Ni vizinhos a átomos de oxigênio. Esta banda não é observada nos espectros da Fig. 1, ausência essa esperada pelas condições de redução adotadas. O aumento da intensidade relativa AF/BF pode ser atribuído à presença da Ag na superfície de Ni que reduz a fração dos átomos com geometria adequada para adsorção de CO na forma bidentada e então a adsorção linear de CO torna-se preferencial (5).

Observa-se também um deslocamento de AF1 de 2074 cm^{-1} na amostra 15NiAl para menor número de onda 2060 cm^{-1} quando se adiciona o promotor. Esse deslocamento pode ser atribuído a um efeito geométrico causado pela presença da Ag na superfície diminuindo o efeito dipolo-dipolo entre as moléculas de CO adsorvidas.

Ou ainda, a presença da Ag estaria provocando um efeito eletrônico. Os valores da função trabalho (Φ) para a Ag^0 ($\Phi_{\text{Ag}} = 4,64$ eV) e para o Ni^{II} ($\Phi_{\text{Ni}} = 5,22$ eV) (13) mostram que é possível uma interação eletrônica entre os dois metais com a transferência de elétrons da Ag para o Ni, que leva a um aumento da densidade eletrônica dos

orbitais antiligantes do CO, resultando num deslocamento da banda para menor número de onda (14). Besenbacher e colaboradores (15) estudaram superfície de Ni(111) modificada com Au. Eles observaram por Microscopia de Tunelamento (STM) um aumento na densidade eletrônica nos átomos de Ni vizinhos a átomos de Au. ($\Phi_{\text{Au}} = 5,1$).

Nos espectros de desdorção em função da temperatura para a amostra 15NiAl apresentados na Fig. 2, observa-se uma redução na intensidade relativa da banda AF1 em temperatura acima de 100°C. AF1 deve estar relacionada a espécies de CO adsorvido fracamente ao Ni, bastante instáveis termicamente. Observa-se paralelamente um aumento na intensidade das bandas BF1 e BF2. É possível que a decomposição da espécie AF1 esteja gerando espécies de baixa frequência de absorção. Isto sugere que AF1 pode ser atribuída a espécies do tipo policarbonilo (dois ou mais CO adsorvidos em um mesmo átomo de níquel) que se decompõe originando CO linearmente adsorvido ou esteja re-adsorvendo na forma bidentada (7). A 200°C BF2 permanece bastante intensa indicando maior estabilidade térmica de espécies bidentadas. Acima de 250°C há apenas uma banda pouco intensa em 1818 cm^{-1} , que pode ser atribuída a espécies de CO adsorvidas na forma tri-coordenada (16).

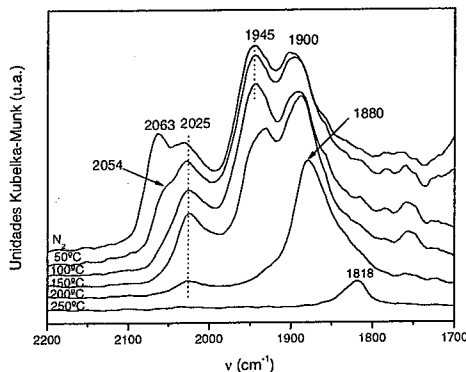


Figura 2. Espectros DRIFT da desdorção das espécies de CO em fluxo de N_2 em função da temperatura para a amostra 15NiAl.

As figuras 3 e 4 mostram um perfil de desdorção semelhante para as amostras contendo 0,3 e 0,6% de Ag respectivamente. Nestes conjuntos de espectros, observa-se desdorção total das espécies relativas a AF1 acima de 100°C e a inexistência de bandas acima de 250°C. Observa-se também que as bandas em BF são bem menos intensas para as amostras promovidas. Para a amostra 0,6Ag15NiAl a banda BF1 não é evidente (Fig.1), mas pode ser observada nos espectros de desdorção (Fig.4). Com a adição da Ag ocorre redução na

intensidade das bandas em BF, região relativa a espécies mais fortemente adsorvidas no Ni. Pode-se dizer que a adição de Ag está diminuindo o número de espécies adsorvidas mais fortemente ao Ni (CO na forma bidentada) ou mesmo reduzindo a estabilidade térmica destas espécies na superfície.

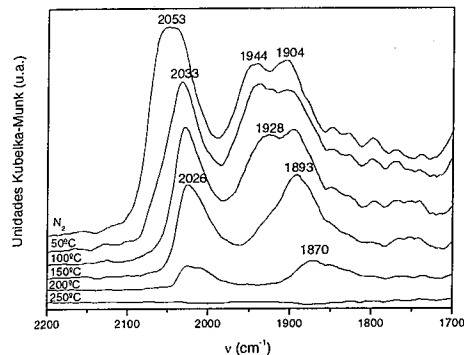


Figura 3. Espectros DRIFT da desdorção das espécies de CO sob fluxo de N_2 em função da temperatura para a amostra 0,3Ag15NiAl.

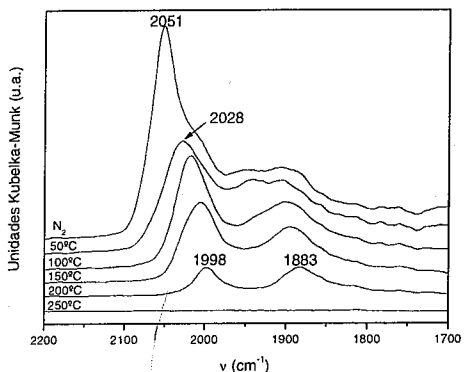


Figura 4. Espectros DRIFT da desdorção das espécies de CO em fluxo de N_2 em função da temperatura para a amostra 0,6Ag15NiAl.

AF1 aqui atribuída a policarbonilos, é bastante intensa para as amostras contendo Ag, mas a espécie é bastante instável termicamente assim como em 15NiAl. O aumento de intensidade da banda AF1 para 0,3Ag15NiAl e 0,6Ag15NiAl, pode estar relacionado com um aumento no número de sítios de formação de policarbonilos. Uma vez que esta espécie adsorve preferencialmente em átomos de Ni de baixa coordenação (7) já que a presença da Ag diminui o número de Ni vizinho a Ni, é possível dizer que a Ag age na superfície de modo a aumentar o número de defeitos, diminuindo a coordenação do Ni.

Medida de Energia de Ativação Aparente (E_a^{app})

Na Fig. 5 estão apresentadas curvas de velocidade de reação em função da temperatura para os catalisadores estudados. Observa-se que a velocidade de reforma a vapor do CH_4 diminui com o aumento do teor de Ag adicionado ao catalisador 15NiAl (Fig. 5). A partir destes dados, foram obtidos os valores de TOF e os valores de k_0 e E_a através do ajuste da equação:

$$TOF_{dir} = k_0 e^{E_a^{app}/k_B T} \quad (I)$$

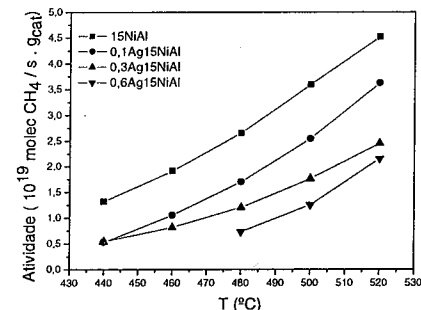
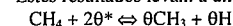


Figura 5. Atividade dos catalisadores medidas durante a obtenção das E_a^{app} .

Trabalhos recentes demonstraram (18-21) que a etapa limitante da velocidade da reação de reforma a vapor do CH_4 é a ativação do próprio CH_4 . A ativação da molécula ocorre através da sua colisão com a superfície metálica livre, seguida de dissociação, não havendo a etapa de adsorção da molécula de CH_4 antes da dissociação (23). Estes resultados levam a um modelo cinético:



na qual a turnover frequency (TOF_{CH_4}) é dada por

$$TOF_{\text{CH}_4}(T, P_x) = k P_{\text{CH}_4} \theta^{*2} \left(\frac{1 - P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{K_{eq} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2,0}} \right) \quad (g)$$

onde θ^* é a probabilidade de um sítio ativo de Ni estar livre, P_x é a pressão parcial das espécies x na fase gasosa, K_{eq} é a constante de equilíbrio para a reação de reforma global. Considera-se que a etapa limitante da velocidade é a dissociação da molécula de CH_4 e que k é representado por uma equação do tipo Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/k_B T} \quad (h)$$

Este modelo cinético de primeira ordem em relação ao metano está de acordo com os dados experimentais para reforma a vapor do metano e os valores de TOF obtidos foram calculados pela equação f.



Catalisadores de Níquel para Oxidação Parcial do Etanol

Carlos E. M. Guarido^{1*}; Mariana M. V. M. Souza^{1,2}; Martin Schmal^{1,2}

¹NUCAT/PEQ/ COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco G, sala 128, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

²Escola de Química – UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco E, sala 206, CEP 21940-900 Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

*E-mail: guarido@peq.coppe.ufrj.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho, catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ni/ZrO₂ foram comparados com seus respectivos suportes por redução a temperatura programada (RTP), dessorção a temperatura programada (DTP) e reação superficial a temperatura programada (SRTP) com 5% O₂/He. A análise dos perfis de DTP permitiu concluir que o caráter ácido do suporte alumina favorece a desidratação do etanol e a presença de níquel deslocou os picos a menores temperaturas. A reação predominante foi a decomposição do etanol, formando metano, hidrogênio e monóxido de carbono. Em SRTP com 5% O₂/He, a presença de níquel contribuiu para maior formação de metano e pouco monóxido de carbono. A presença de níquel também deslocou os picos para menores temperaturas.

In this work, Ni/Al₂O₃ and Ni/ZrO₂ catalysts were compared with its respective supports by temperature-programmed reduction (TPR), temperature programmed desorption (TPD) and temperature-programmed surface reaction (TPSR) with 5% O₂/He. The analysis of the TPD profiles allowed to conclude that the acid character of the alumina support favors the dehydration of ethanol and the nickel presence shifted the peaks to the lower temperatures. The predominant reaction was the decomposition of ethanol, forming methane, hydrogen and carbon monoxide. In TPSR with 5% O₂/He, the nickel presence contributed for larger methane formation and smaller carbon monoxide. The nickel presence also displaced the peaks for lower temperatures.

Introdução

A importância da energia como fator determinante do desenvolvimento econômico e, a crise energética delineada de forma aguda devido à escassez das fontes energéticas tradicionais, frente ao aumento da população mundial e da produção industrial são constatações suficientemente fortes que justificam a urgência de pesquisas e desenvolvimento na geração de hidrogênio como combustível em células a combustível.

Célula a combustível (Fuel Cells) é uma tecnologia que utiliza o hidrogênio e o oxigênio para gerar eletricidade com alta eficiência, e também vapor d'água quente resultante do processo químico na célula a combustível. A importância da célula está na sua alta eficiência e na ausência de emissão de poluentes quando se utiliza o hidrogênio puro, além de ser silenciosa.

A produção de hidrogênio via reforma do metanol é um processo simples que está sendo considerado como gerador de hidrogênio para alimentar células a combustível em veículos automotivos. No entanto, a produção de metanol ainda usa matéria-prima de origem fóssil, não-renovável e num balanço geral sempre haverá produção de CO₂, senão na combustão automotiva, então

na reforma com a produção de hidrogênio (CO₂ também é produto). A alternativa de utilização de etanol, substituindo o metanol como matéria-prima, é atraente, pois o balanço de CO₂ é nulo. O etanol provém de fonte renovável (fermentação de caldo de cana), não contribuindo para o aumento de CO₂ na atmosfera. Em países como o Brasil essa alternativa é particularmente atraente, pois o etanol é produzido em larga escala, com baixo preço (1).

Recentemente, várias reações foram observadas reagindo etanol sobre metais e óxidos metálicos. Reação de desidrogenação do etanol sobre metais nobres (2-4) e as reações de etanol sobre os catalisadores Ni/CeO₂ foram investigados (5). Catalisadores de metal de transição suportados apresentaram a seguinte ordem de seletividade a hidrogênio na reforma a vapor do etanol: Co>Ni>Rh>Pt>Ru,Cu. Entretanto, a oxidação parcial e a reforma de álcoois produzem aldeído (formaldeído e acetaldeído). O sistema de reações da oxidação parcial do etanol é complexo, inclui muitas reações, como decomposição do etanol, reação de deslocamento, reforma do metano, etc. (6)

Os catalisadores de níquel são muito utilizados como catalisadores nas reações de desidratação e desidrogenação devido à sua grande atividade e baixo custo. O catalisador Ni/Al₂O₃ apresenta eficácia na reforma do metano com CO₂, mas sofre sérios problemas de deposição de carbono, sinterização do níquel e transformação de fase, enquanto o catalisador Ni/ZrO₂ apresenta menor deposição de carbono devido à influência da zircônia. A zircônia possui alta estabilidade térmica, apresenta sítios ácidos e básicos ao mesmo tempo e, além disso, propriedades redutoras e oxidantes (7).

Neste trabalho foram preparados os catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/ZrO₂, caracterizados por RTP (temperatura programada de redução), DTP (dessorção a temperatura programada) e SRTP (reação superficial a temperatura programada), com o intuito de analisar a influência do metal e do suporte na adsorção/dessorção e na oxidação parcial do etanol.

Experimental

Preparação dos Catalisadores.

Os suportes utilizados foram a γ -alumina (ENGELHARD – AL-3916 P) e o óxido de zircônio obtido da calcinação do cloreto de zircônio (ACROS). O precursor do níquel foi o nitrato de níquel (ACROS). O seguinte procedimento de preparação foi adotado:

- os suportes foram impregnados com uma solução aquosa de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂), em um balão de rotavapor, deixado sob agitação a 80°C e sob vácuo, até a completa evaporação do solvente.

- o mesmo balão foi deixado em estufa a 100°C por 18h, com intuito de facilitar a remoção do precursor catalítico;
- a mistura foi moída em gral e calcinada à taxa de 10°C/min até 550°C, mantido por duas horas, sob fluxo de ar (30 ml/min). O teor nominal de níquel foi de 14% mássico.

Caracterização dos Catalisadores

RTP (Redução a Temperatura Programada): uma amostra do catalisador foi inserida em um reator de quartzo e pré-tratada por corrente de argônio, 40 ml/min a 120°C por 1h, para eliminar a umidade. Após esta etapa, o catalisador foi submetido ao fluxo de mistura redutora 1,65% H₂/Ar (40 ml/min) com taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 900°C, sendo mantido nesta temperatura por 1h. O monitoramento da corrente gasosa efluente do reator foi feito por um detector de condutividade térmica (TCD), sendo utilizado um programa de aquisição de dados (peak2), para registrar o sinal (mV) em função do tempo.

DTP (Dessorção a Temperatura Programada): após secagem e redução do catalisador até 700°C, os catalisadores foram saturados por etanol (Merck) durante 1h, a temperatura ambiente. Decorrido este tempo, um fluxo de He (40 ml/min) foi passado pela amostra com o intuito de retirar o etanol não adsorvido. A seguir, o catalisador foi aquecido a 400°C, a uma taxa de 5°C/min,

sob fluxo de He. A unidade foi acoplada a um espectrômetro de massa Balzers (Quadstar 422), com quadrupolo Prisma QMS200, onde foi possível detectar as massas dos produtos da reação.

SRTP (Reação Superficial a Temperatura Programada): os catalisadores e os suportes foram resfriados sob fluxo de hélio (40 ml/min) até temperatura ambiente. Cada amostra foi novamente saturada por etanol durante 1h a 25°C e, a seguir, um fluxo de hélio foi passado para a retirada do etanol não adsorvido. Após este tempo, os catalisadores de níquel e os suportes foram aquecidos, sob fluxo de 5% O₂/He (40 ml/min), a uma taxa de 20°C/min, até 700°C, onde permaneceram por 1h.

Resultados e Discussão

RTP

A Figura 1 apresenta os perfis de RTP para os catalisadores de níquel.

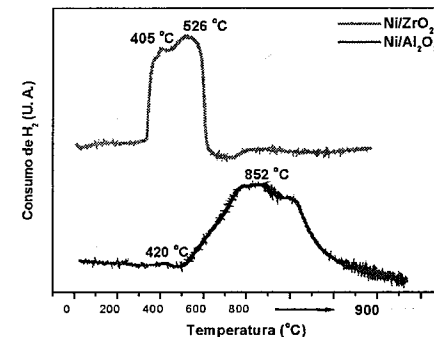


Figura 1 – Perfis de RTP dos catalisadores de níquel.

A tabela 1 apresenta o resultado obtido para o consumo de H₂ durante o RTP dos catalisadores de níquel.

Tabela 1 – Quantidade de H₂ consumida no RTP.

Catalis.	Teor Real de NiO*	Consumo de H ₂ no RTP (mmol/g _{cat})	Consumo de H ₂ necessário à redução NiO → Ni ⁰ (mmol/g _{cat})
Ni/Al ₂ O ₃	14,7	1,50	1,97
Ni/ZrO ₂	13,9	1,46	1,86

* Análise por Fluorescência de Raios-X

O perfil obtido para o catalisador Ni/Al₂O₃ apresenta dois picos, um a 420°C associado à redução do NiO a Ni⁰ e outro a 852°C, que está associado à redução da fase NiAl₂O₄. De acordo com Noronha (8), o aluminato de níquel é formado pela difusão dos íons Ni dentro do

suporte e esta fase é observada sobre catalisadores calcinados a alta temperatura. Souza e seus colaboradores (9), também observaram a redução do aluminato de níquel no catalisador 14%Ni/γ-Al₂O₃. A coexistência das espécies óxido e aluminato é esperada somente quando a temperatura de calcinação é menor que 550°C, a altas temperaturas ambos interagem metal-suporte e fração de aluminato de níquel aumentam, tornando mais difícil a redução (10). O perfil obtido para o catalisador Ni/ZrO₂ apresenta dois picos, um a 405°C e outro a 526°C. A 405°C, o pico correspondente à redução do NiO a Ni. A 526°C o pico também corresponde à fase NiO, apresentando uma interação maior com o suporte que o pico anterior. O consumo de H₂ teórico é relativamente maior que o experimental, comprovando uma redução incompleta do óxido de níquel. Além disso, a redução da zircônia ocorre em temperaturas acima de 700°C.

DTP

A Figura 2 apresenta os perfis de DTP para o catalisador Ni/Al₂O₃.

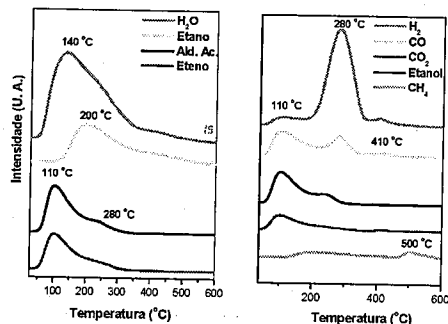
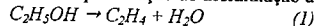
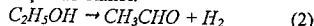


Figura 2 – Perfis de DTP do catalisador Ni/Al₂O₃.

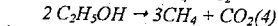
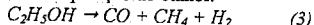
Observa-se da figura acima que a 110°C houve formação de eteno pela reação de desidratação do etanol:



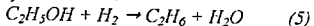
O acetaldeído foi formado através da reação de desidrogenação do etanol:



e os produtos hidrogênio, metano, CO e CO₂, pelas reações de decomposição do etanol:



A 200°C observa-se a formação de etano pela hidrogenação do etanol:



A 280°C, a formação de metano, hidrogênio e CO estão associados à decomposição do etanol (reação 3). A 410°C, ainda ocorre a decomposição do etanol.

A Figura 3 apresenta os perfis de DTP para o catalisador Ni/ZrO₂.

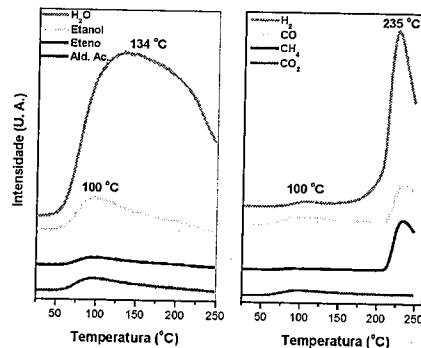


Figura 3 – Perfis de DTP do catalisador Ni/ZrO₂.

Através da Figura 3, observa-se que a 100°C houve formação de eteno (reação 1), acetaldeído (reação 2) e os produtos, hidrogênio, metano, CO e CO₂ pela reações 3 e 4. A 235°C, a formação de metano, hidrogênio, CO e CO₂ também está associado à decomposição do etanol e, a formação de etano (reação 5).

A Figura 4 apresenta os perfis de DTP para o suporte alumina.

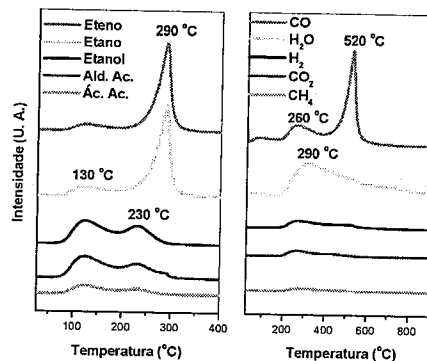
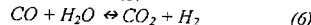


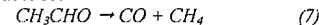
Figura 4 – Perfis de DTP do suporte Al₂O₃.

Há quatro temperaturas principais onde as reações ocorreram. A 130°C observa-se a formação de eteno (reação 1) e etano (reação 5). Ainda a 130°C, nota-se a formação de aldeído acético (reação 2) e a dessorção do etanol, possivelmente devido à fraca interação entre as multicamadas remanescentes e a superfície catalítica. A quantidade de ácido acético formado a esta temperatura é desprezível.

A 230°C a formação de CO, CH₄ e H₂ é correspondente a decomposição do etanol. O CO₂ formado está associado à reação de deslocamento:



Em 290°C, a formação de eteno, aldeído acético e etano correspondem às reações 1, 2 e 5, respectivamente e à dessorção de água remanescente. A formação de CO em 520°C está associado à reação de decomposição do aldeído acético:



e CO₂ pela reação de deslocamento.

A Figura 5 mostra os perfis de DTP para o suporte ZrO₂. Há duas temperaturas principais de reação. A 120°C e 330°C, a formação de monóxido de carbono, metano e hidrogênio é correspondente à reação de decomposição do etanol. O aldeído acético é formado pela desidrogenação do etanol (reação 2) e o CO formado da reação de decomposição reagiu com a água para formar CO₂ (reação 6). Nota-se que o eteno formado é desprezível.

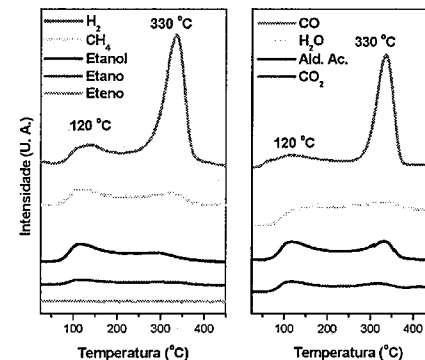


Figura 5 – Perfis de DTP do suporte ZrO₂.

De acordo com Yec (11), as reações de desidrogenação e desidratação de álcoois são umas das reações mais comuns observadas sobre materiais óxidos, com a estrutura da superfície afetando a coordenação dos cátions (a presença de duplas vacâncias dos cátions pode acomodar dois alcóxidos, leva a reação de desidratação); polaridade do oxigênio, etc.

Nota-se que o caráter ácido do suporte alumina favorece a desidratação do etanol, formação de eteno. A presença do metal níquel desloca a formação tanto de eteno quanto etano para menores temperaturas.

De acordo com Rachmady e Vannice (12), os átomos de hidrogênio adsorvidos sobre os sítios metálicos combinam com a espécie acetato adsorvido sobre sítios óxidos produzindo acetaldeído e água. A presença de níquel desloca a formação de acetaldeído para menores temperaturas.

O metano é um gás indesejável neste processo, tendo em vista que ele é um dos grandes responsáveis pela queda do rendimento em hidrogênio. Observa-se que pouco se formou de metano no catalisador Ni/Al₂O₃ e

desprezível em relação ao seu respectivo suporte. Já o suporte ZrO₂ favoreceu mais sua formação e a presença de Ni deslocou os picos para menores temperaturas.

A formação de H₂ foi mais evidenciada no catalisador Ni/ZrO₂ e seu respectivo suporte, pois há influência do suporte na atividade catalítica. Quanto mais ácido o suporte, maior a dificuldade de redução do níquel sobre sítios ácidos (13).

A maior formação de CO ocorreu nos suportes. A alta temperatura, o CO foi formado pela decomposição do acetaldeído, ao passo que em temperaturas menores sua formação ocorreu por decomposição do etanol. A presença de níquel além de diminuir sua formação, desloca para menores temperaturas.

Nota-se pouca formação de CO₂ a alta temperatura e em baixas temperaturas a reação predominante é a de deslocamento (WGS) e a de decomposição do etanol.

SRTP

A Figura 6 representa o perfil dos fragmentos selecionados para o SRTP do etanol com 5% O₂/He para o catalisador Ni/Al₂O₃.

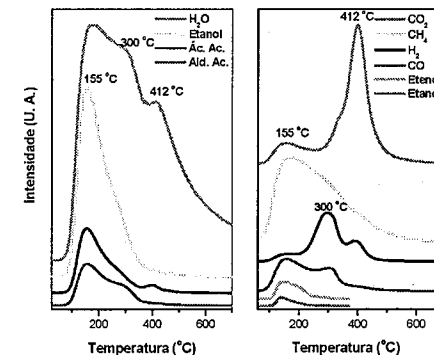
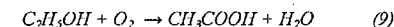
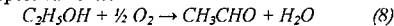


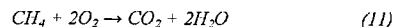
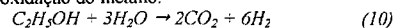
Figura 6 – Perfis de SRTP com 5% O₂/He após adsorção do etanol com o catalisador Ni/Al₂O₃.

Há três temperaturas principais onde as reações superficiais ocorreram. A 155°C houve a formação de acetaldeído e ácido acético pela oxidação do etanol, respectivamente:



Nesta temperatura houve ainda a formação de metano, hidrogênio e CO pela decomposição do etanol (reação 3) e, eteno e etano pelas reações 1 e 5, respectivamente. O CO formado reagiu com a água para formar CO₂ (reação 6). A 300°C a formação de metano, hidrogênio e CO está associado à decomposição do etanol. A 412°C a formação do ácido acético ocorre pela reação 8, sendo a água remanescente desta reação. O hidrogênio e o CO₂,

também formados a esta temperatura, são correspondentes da reação de reforma a vapor do etanol e da oxidação do metano:



A Figura 7 representa o perfil dos fragmentos selecionados para o SRTP do etanol com 5% O₂/He para o catalisador Ni/ZrO₂.

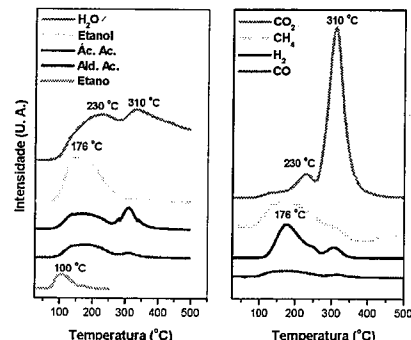


Figura 7 – Perfis de SRTP com 5% O₂/He após adsorção do etanol com o catalisador Ni/ZrO₂.

Há quatro temperaturas principais onde as reações superficiais ocorreram. A 100°C ocorre a formação de etano (reação 5), não evidenciado a formação de eteno. A 176°C, a formação do acetaldeído (reação 8) e ácido acético (reação 9) pela oxidação do etanol e, a decomposição do etanol para a formação de metano, hidrogênio e CO. A 230 °C a formação de CO₂ possivelmente ocorreu pela reação 6. A 310°C a formação do ácido acético é dada pela reação 9, sendo a água remanescente desta reação. O metano, hidrogênio e CO₂, também formados a esta temperatura, são correspondentes à reação 10 e também pela reação de oxidação do metano (reação 11).

A Figura 8 representa o perfil dos fragmentos selecionados para o SRTP do etanol com 5% O₂/He para o suporte Al₂O₃.

Há três temperaturas principais onde as reações superficiais ocorreram. Em 100°C houve a formação de CO, CO₂, CH₄ e H₂ dada pela reação de decomposição do etanol (reações 3 e 4). A 180°C, a formação de aldeído acético e ácido acético ocorreu pela oxidação do etanol. A formação de CO, H₂ e CH₄ ocorreu pela decomposição do etanol. E, ainda, a 340°C houve formação de etano e eteno.

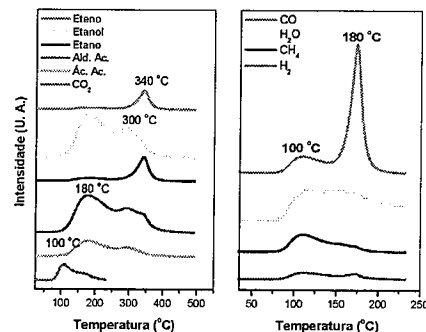


Figura 8 – Perfis de SRTP com 5% O₂/He após adsorção do etanol com o suporte Al₂O₃.

A Figura 9 mostra o perfil dos fragmentos selecionados para o SRTP do etanol com 5% O₂/He para o suporte ZrO₂.

Há duas temperaturas principais onde as reações superficiais ocorreram. A 180°C a formação de aldeído acético e ácido acético pela oxidação do etanol, tendo água também como produto. Em 210°C, observam-se os fragmentos CO, CH₄ e H₂ através da decomposição do etanol e CO₂ que advém da reação 11.

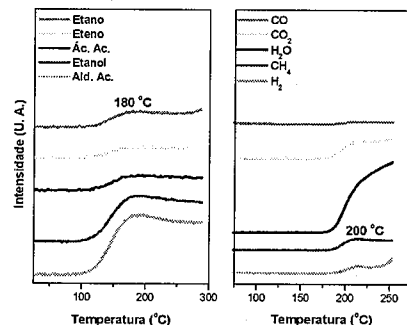


Figura 9 – Perfis de SRTP com 5% O₂/He após adsorção do etanol com o suporte ZrO₂.

Apesar de pouca quantidade de eteno e etano formada, a presença do metal níquel desloca a formação destes fragmentos para menores temperaturas.

A presença de níquel favoreceu a formação tanto de hidrogênio quanto do ácido acético. Segundo Yee (5), o etanol adsorvido sobre o níquel pode dissociar-se, formando etóxidos que reagem com a superfície produzindo acetatos.

Nota-se, também que o metal níquel é responsável pela maior formação de metano, além de deslocar seus picos a temperaturas mais elevadas.

A formação de CO é acentuada com o suporte ácido e em presença de níquel decai, embora o níquel desloque os picos para temperatura maiores. A reação de decomposição do etanol prevalece para a formação de CO.

Em relação à formação de CO₂, a altas temperaturas a reação que prevalece é a reforma a vapor do etanol. Observa-se que a presença do níquel aumenta a quantidade de CO₂ formada nos catalisadores.

Conclusões

Na análise DTP, pode-se concluir que o caráter ácido do suporte alumina favoreceu a desidratação do etanol, formando eteno. A presença do metal níquel deslocou os picos dos fragmentos eteno, etano, acetaldeído, metano e CO para menores temperaturas.

A maior formação de CO ocorreu nos suportes. A alta temperatura, o CO foi formado pela decomposição do acetaldeído, ao passo que em temperaturas menores sua formação ocorreu por decomposição do etanol. A presença de níquel além de diminuir sua formação, deslocou para menores temperaturas.

Nota-se pouca formação de CO₂, a alta temperatura a reação predominante foi a de deslocamento (WGS) e em baixas temperaturas a reação predominante foi a de decomposição do etanol.

Na análise de SRTP, o metal níquel foi responsável por maior formação de metano.

A formação de CO foi acentuada com o suporte ácido e em presença de níquel decaiu. A reação de decomposição do etanol prevaleceu para a formação de CO.

Em CO₂, a altas temperaturas a reação que prevaleceu foi a reforma a vapor do etanol. Observou-se que a presença do níquel aumentou a quantidade de CO₂ formada nos catalisadores.

Agradecimentos

Ao CNPQ pela possibilidade de desenvolver esse trabalho.

Referências Bibliográficas

1. R. C. P. Rizzo e N., R. C. Fernandes Machado in Anais do XV COBEQ, Curitiba, 2004.
2. H. Amandusson, L. G. Ekedahl e H. Danneun *J. of Cat.*, 2000, 195, 376-382.
3. H. Amandusson, L. G. Ekedahl e H. Danneun *Ap. Catalysis A: General*, 2001, 217, 157-164.
4. H. Amandusson, L. G. Ekedahl e H. Danneun *J. of Mem. Sc.*, 2001, 193, 35-47.
5. A. Yee, S. J. Morrison e H. Idriss *J. of Cat.*, 2000, 191, 30-45.
6. H. Idriss e E. G. Seebauer *Journal of Molecular Catalysis A: Chemica*, 2000, 152, 201-212.

7. J. Sun, Xin-Ping Qiu, F. Wu e Wen-Tao Zhu *Int. J. of H. En.*, 2005, 30, 437-445.
8. F. B. NORONHA, M. C. DURÃO, M. S. BATISTA e L. G. APPEL *Catalysis Today*, 2003, 85, 13-21.
9. M. M. V. M. SOUZA, L. CLAVÉ, V. DUBOIS, C. A. C. PEREZ e M. SCHMAL, *Ap. Catalysis A: General*, 2004, 272, 133-139.
10. S. WANG e G. Q. LU, *Ap. Catalysis A: General*, 1998, 169, 271-280.
11. A. Yee, S. J. Morrison e H. Idriss *J. of Cat.*, 1999, 186, 279-295.
12. W. RACHMADY e M. A. VANNICE, *J. of Cat.*, 2002, 207, 317-330.
13. S. FRENI, S. CAVALLARO, N. MONDELLO, L. SPADARO e F. FRUSTERI, *Catalysis Communications*, 2003, 4, 259-268.



Catalisadores de Rutênio suportado em CeO₂/Al₂O₃ para Reação de Reforma a Vapor de Etanol

Letícia B. Gomes, Elisabete M. Assaf *

* Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São-Carlense 400, 13560-970, São Carlos-SP, Brasil. e-mail: cassaf@iqsc.usp.br

Resumo-Abstract

O comportamento dos catalisadores de rutênio suportado na reação de reforma a vapor de etanol tem sido investigado, nas temperaturas de 400 e 600°C, com respeito à fase ativa e a influência dos suportes γ -Al₂O₃, CeO₂ e 20%CeO₂-Al₂O₃. Os suportes e catalisadores, com 3% em massa de Ru, foram preparados pelo método da impregnação e caracterizados por difração de raios-X (DRX) e redução à temperatura programada com hidrogênio (RTP-H₂). Através dos ensaios catalíticos pode-se verificar que todos os catalisadores, com exceção do 3%Ru/Al₂O₃ e 3%Ru/20%CeO₂-Al₂O₃, ambos a 400°C, foram ativos e estáveis para a reforma a vapor de etanol, e apresentaram seletividade para formação de hidrogênio na seguinte ordem decrescente: 3%Ru/CeO₂ (400°C) > 3%Ru/Al₂O₃ (600°C) = 3%Ru/20%CeO₂-Al₂O₃ (600°C) > 3%Ru/CeO₂ (600°C).

Palavras chave: Rutênio, reforma a vapor de etanol, CeO₂, Al₂O₃

The performance of supported-ruthenium catalysts for ethanol steam reforming has been investigated at 400 and 600°C with respect to the active phase and influence of γ -Al₂O₃, CeO₂ and 20%CeO₂-Al₂O₃ supports. The supports and catalysts, with 3%Ru (w/w), were prepared by impregnation method and were characterized by X-ray diffraction (XRD) and temperature programmed reduction with hydrogen (TPR-H₂). The catalytic tests showed that all the catalysts, excepting of 3%Ru/Al₂O₃ and 3%Ru/20%CeO₂-Al₂O₃ catalysts, were active and stable for hydrogen production and presented selectivity for H₂ decreasing in the following sequence: 3%Ru/CeO₂ (400°C) > 3%Ru/Al₂O₃ (600°C) = 3%Ru/20%CeO₂-Al₂O₃ (600°C) > 3%Ru/CeO₂ (600°C).

Key words: Ruthenium, ethanol steam reforming, CeO₂, Al₂O₃

Introdução

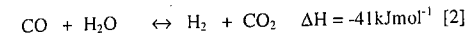
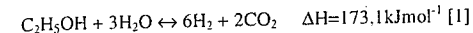
O interesse mundial em energia renovável tem crescido nas últimas décadas, principalmente pelas exigências ambientais que acarretaram, em 1992, na Convenção Mundial que decretou o Protocolo de Kyoto (1). Entre diferentes processos alternativos de geração de energia, uma atenção particular foi recentemente direcionada para o aproveitamento da biomassa vegetal como uma fonte de produção de gás de síntese, pelo processo de gaseificação, que pode ser diretamente usado como combustível em gerador de turbinas elétricas, ou pela produção de bio-etanol, que pode ser empregado como um combustível líquido para transporte veicular. Futuramente, o bio-etanol poderá constituir a matéria-

prima para a produção industrial de hidrogênio (2), devido a viabilidade natural, alto teor de hidrogênio, não ser tóxico e ser seguro na estocagem e no manejo. O mais importante, em contraste com os combustíveis fósseis, é que o etanol pode ser produzido por várias fontes de biomassa renováveis (3-5).

O hidrogênio, por ser um combustível não poluente e renovável, quando utilizado na célula eletroquímica, representa uma alternativa, não agressiva ao meio ambiente, para a geração de energia elétrica.

O etanol pode ser convertido em hidrogênio pela reação de reforma a vapor, reação [1] (5,6). Esta reação, visando a produção máxima de hidrogênio, apresenta como vantagem adicional o consumo do CO₂, produzido na reação, durante o crescimento da biomassa,

oferecendo assim um ciclo quase fechado para o carbono (4). Porém, a reação de reforma, geralmente, forma também o monóxido de carbono, que pode ser convertido em dióxido de carbono pela reação de deslocamento gás-gás, reação [2].



Sabendo que a reforma a vapor de etanol é viável termodinamicamente, o desafio é, portanto, desenvolver catalisadores que exibam alta estabilidade e atividade para a geração de hidrogênio, bem como alta resistência à formação de coque. O interesse nesta reação tem crescido, e estudos com respeito à performance de vários catalisadores, tais como Ni, Co, Cu e metais nobres suportados, incluindo Rh, Pd e Pt têm surgido na literatura (3).

Estudos têm relatado que o Ru suportado em γ -Al₂O₃ exibe seletividade para esta reação (7-9) e os catalisadores de metais nobres contendo céria como suporte ou promotor são muito promissores devido às propriedades ácido-base e redox da céria (10-11). É conhecido que a céria é um componente de promoção estrutural, aumentando a dispersão metálica e participando na estabilização do suporte alumina contra a sinterização térmica.

Devido a atual necessidade em desenvolver novas fontes alternativas de energia e sabendo-se que o hidrogênio, quando usado na célula eletroquímica, fornece esta energia sem geração de poluentes, neste trabalho estudou-se a produção de hidrogênio através da reação de reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Ru suportado em γ -Al₂O₃, CeO₂ e CeO₂- γ -Al₂O₃ com o objetivo de investigar a atividade e seletividade do rutênio neste sistema reacional, bem como o efeito do suporte misto.

Experimental

Preparação das amostras

A γ -Al₂O₃ (Degussa) utilizada como suporte, com área superficial 220m².g⁻¹, volume de poros 0,62 cm³.g⁻¹ e tamanho de partículas na faixa de 65-80 mesh (0,21-0,17mm), inicialmente foi submetida a um tratamento a 500°C por 3h sob fluxo de ar sintético, para remoção de água superficial e para estabilizá-la termicamente.

A CeO₂ também utilizada como suporte, foi obtida a partir do sal de nitrato de cério (III) hexa-hidratado (Ce(NO₃)₃.6H₂O - 99,5% - Alfa Aesar), calcinado a 500°C por 3 h sob fluxo de ar sintético.

O suporte misto de CeO₂- γ -Al₂O₃, foi obtido pelo método da impregnação, onde o sal de cério foi solubilizado em água e adicionado a γ -Al₂O₃. A mistura

foi levada ao evaporador rotativo sob baixa pressão e 70°C até a remoção da maior parte da água. Após, o suporte foi seco em estufa a 80°C por 24h, para retirar a água residual, e, posteriormente, foi calcinado a 500°C por 3h sob fluxo de ar sintético (100 mL/min). O teor mássico de CeO₂ impregnado na γ -Al₂O₃ foi 20%, prevenindo-se a formação da monocamada. Este valor está baseado em resultados apresentados por Monteiro et al.(12).

Os catalisadores de Ru suportados foram obtidos também pelo método da impregnação a partir do sal RuCl₃.1H₂O, adotando-se o mesmo procedimento já descrito. Os catalisadores, após secagem, foram calcinados por 3h a 600°C. Esta temperatura de calcinação foi utilizada devido às temperaturas de reação empregadas posteriormente. O teor mássico de Ru impregnado em todas as amostras foi de 3%.

Caracterização das amostras

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), a fim de identificar as fases cristalinas presentes, e redução à temperatura programada com hidrogênio (RTP-H₂), para determinar o comportamento de redução das espécies de rutênio depositadas sobre os diferentes suportes.

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro URD-6-Carl Zeiss-JENA, utilizando radiação CuK α (λ =1,54178nm), tensão de 40mV, velocidade do goniômetro de 2° min⁻¹ no intervalo de 3 a 80°. A identificação das fases cristalinas foi baseada nos dados do JCPDS (13).

Os perfis de RTP-H₂ foram obtidos em um equipamento Micromeritics Chemisorb 2705, usando uma amostra de 100mg de catalisador e uma rampa de temperatura de 50 até 500°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Uma velocidade de fluxo de 30mL/min de uma mistura contendo 5%H₂/N₂ (v/v) foi usada durante a redução.

Ensaio Catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo, utilizando-se razão molar de alimentação água/etanol de 3:1, com fluxo total de 2,5 mLh⁻¹, obtido através de uma bomba de alta pressão. A mistura passava por um evaporador a 180°C e, em seguida era conduzida até o reator. A massa de catalisador utilizada nas reações foi de 150mg. O catalisador foi ativado, durante 1 h sob fluxo de hidrogênio a 600°C. A mistura efluente do reator passava por um condensador, onde ocorria a separação da fase líquida e gasosa. A fase líquida ficava retida até o final da reação, quando era coletada para análise dos produtos líquidos. A fase gasosa era analisada em linha através de cromatógrafo a gás Varian CG-3800, operando com dois detectores de condutividade térmica, sendo um com He como gás de

arraste e o outro com N₂. As colunas cromatográficas utilizadas foram Porapak-N e Peneira Molecular 13X.

Os produtos líquidos foram analisados através de cromatógrafo a gás HP, com H₂ como gás de arraste, com coluna capilar FFAP.

A seletividade percentual para o componente *i* em função do tempo de reação, foi calculada conforme a equação 1.

$$S_i(\%) = \frac{n^\circ \text{ mol produzido}_i}{\sum_{j=1}^n n^\circ \text{ mol produzido}_j} \quad \text{Eq.: [1]}$$

onde *n* corresponde ao número total de produtos gasosos.

O número de mols produzido por mol de etanol alimentado foi calculado através da equação 2.

$$n^\circ \text{ mol}_{\text{produzido}_i} = \frac{F_T \times y_i}{F_{\text{EtOH}}} \quad \text{Eq.: [2]}$$

onde, *F_T* é o fluxo molar total dos gases na saída, *F_{EtOH}* é o fluxo molar de etanol alimentado, e *Y_i* é a fração molar do componente *i*.

Resultados e Discussão

Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos suportes γ -Al₂O₃, CeO₂ e 20%CeO₂/Al₂O₃, após calcinação a 500°C/3h, são mostrados na Figura 1.

As amostras contendo γ -Al₂O₃ e CeO₂ puras, mostram os picos de difração característicos de cada óxido (13). A γ -Al₂O₃ apresentou picos centrados em 2 θ = 36,5; 46,0 e 66,8°, enquanto que a CeO₂ mostrou picos em 2 θ = 28,2; 32,8; 47,1; 56,0; 58,8; 69,1; 76,3 e 78,5°, picos estes responsáveis pela estrutura fluorita (14).

Para o suporte 20%CeO₂/ γ -Al₂O₃ todos os picos de difração dos óxidos isolados estão presentes, porém com menor intensidade, indicando que ocorreu uma mistura das fases, que a estrutura cristalina de cada fase não sofreu alteração e que não formou uma monocamada de CeO₂, sugerindo a ocorrência de aglomerações de CeO₂ na superfície da γ -Al₂O₃.

Os resultados da difração de raios-X dos catalisadores, após calcinação a 600°C/3h, são mostrados na Figura 2.

No catalisador 3%Ru/CeO₂ os sinais referentes ao CeO₂, já comentados, estão bem definidos e os sinais em 2 θ = 34,8°, 27,0° e 53,5° foram atribuídos ao RuO₂. O sinal em 2 θ = 27,0°, pode estar sobreposto ao sinal do CeO₂

em 28,2°. A adição de rutênio ao suporte céria diminuiu a intensidade do pico de CeO₂ em 28,2° (Figuras 1 e 2).

No catalisador 3%Ru/Al₂O₃ pode-se verificar os sinais referentes a γ -Al₂O₃, bem como sinais em 2 θ = 27,0; 34,8 e 53,5° que, novamente, foram atribuídos ao óxido de rutênio.

No catalisador 3%Ru/20%CeO₂/ γ -Al₂O₃ verifica-se a presença de picos referentes a γ -Al₂O₃, CeO₂ e RuO₂. Neste catalisador os sinais referentes a γ -Al₂O₃ diminuíram de intensidade quando comparados com os obtidos no catalisador 3%Ru/Al₂O₃, e os sinais referentes ao RuO₂, presentes no catalisador 3%Ru/Al₂O₃ perderam sua intensidade, provavelmente pela adição da céria.

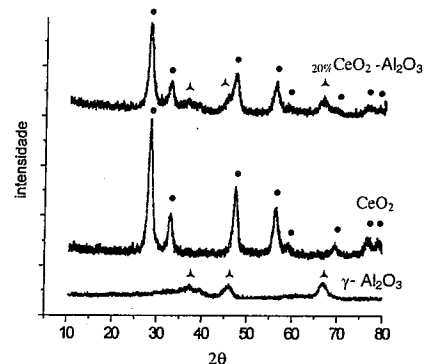


Figura 1: Difratogramas de raios-X dos suportes calcinados a 500°C/3h. \blacktriangle γ -Al₂O₃; \bullet CeO₂.

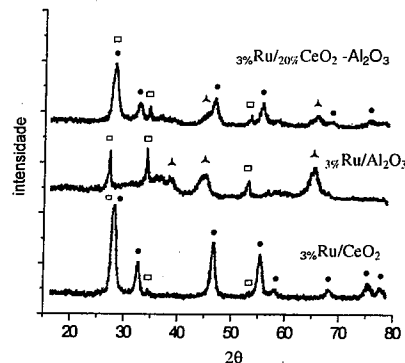


Figura 2: Difratogramas de raios-X dos catalisadores após calcinação a 600°C/3h. \square RuO₂; \blacktriangle γ -Al₂O₃; \bullet CeO₂.

Redução à temperatura programada (RTP)

Na Figura 3, estão apresentadas as curvas de redução dos catalisadores, onde se tem o consumo de hidrogênio para a redução dos óxidos metálicos presentes em função da temperatura. No catalisador 3%Ru/Al₂O₃, foram observados 2 picos de redução para o metal rutênio, o que está de acordo com os resultados apresentados por Mazzieri et al. (15), onde o pico a 257°C pode ser atribuído a redução de cloretos do sal precursor do metal, interagidos com γ -Al₂O₃, e o pico a 313°C a redução do RuO₂ para Ru⁰. No catalisador 3%Ru/CeO₂, foram observados 3 picos de redução, podendo ser atribuídos da seguinte maneira: (i) o pico a 147°C a redução de cloretos, do sal precursor de Ru interagido com CeO₂; (ii) o pico a 153°C, a redução de Ru⁴⁺ para Ru²⁺; e (iii) o pico a 190°C, de maior intensidade, a redução de Ru²⁺ para Ru⁰, como sugerido por Hosokawa et al. (16). A curva de RTP para o catalisador 3%Ru/20%CeO₂/Al₂O₃, apresentou um comportamento de soma das curvas dos catalisadores 3%Ru/Al₂O₃ e 3%Ru/CeO₂, podendo atribuir os picos da seguinte maneira: (i) o pico a 138°, a redução de cloretos interagidos com CeO₂; (ii) o pico a 231°C, a redução dos óxidos de rutênio a Ru⁰ interagidos com céria; (iii) o pico a 250°C, a redução dos cloretos interagidos com γ -Al₂O₃; e (iv) o pico a 270°C, a redução de óxidos de rutênio a Ru⁰, interagidos com alumina.

Os perfis de RTP foram quantificados e verificou-se para o catalisador 3%Ru/Al₂O₃, que o consumo de H₂ real condiz com o consumo teórico de H₂ necessário para reduzir o Ru⁴⁺/Ru⁰. Porém, para as amostras contendo CeO₂ (3%Ru/CeO₂ e 3%Ru/20%CeO₂/Al₂O₃), o consumo real de H₂ foi superior ao consumo necessário para a redução de rutênio, sugerindo a ocorrência da redução parcial de cério nestas amostras.

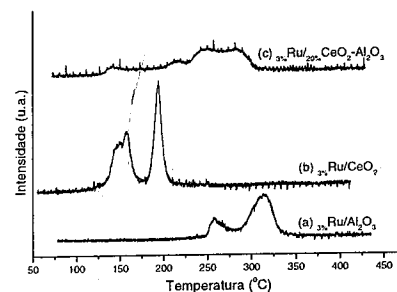
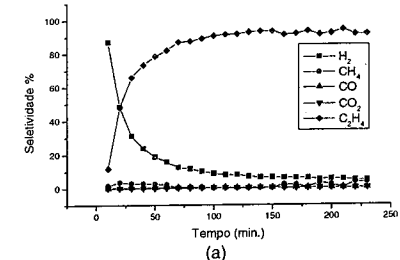


Figura 3: Curvas de redução a temperatura programada (RTP) dos catalisadores: (a) 3%Ru/Al₂O₃; (b) 3%Ru/CeO₂; e (c) 3%Ru/20%CeO₂/Al₂O₃.

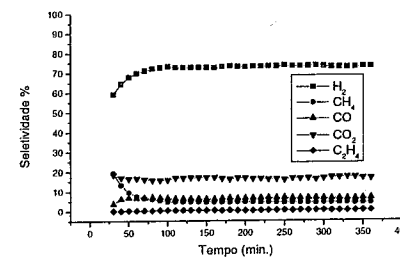
Ensaios Catalíticos

Os testes catalíticos mostraram o efeito do suporte e do aumento da temperatura de reação, de 400 para 600°C, sobre a atividade dos catalisadores na reação de reforma a vapor de etanol e distribuição dos produtos.

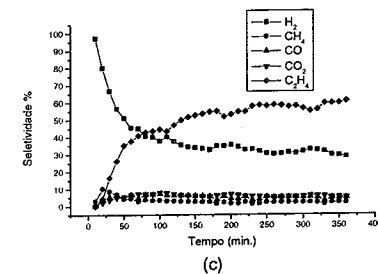
Na Figura 4, estão apresentadas as seletividades, obtidas a 400°C, para os catalisadores 3%Ru/Al₂O₃, 3%Ru/CeO₂ e 3%Ru/20%CeO₂/Al₂O₃. E, na Figura 5, as seletividades para os mesmos catalisadores na temperatura de reação 600°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 4: Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante as reações catalíticas a 400°C. (a) 3%Ru/Al₂O₃, (b) 3%Ru/CeO₂, (c) 3%Ru/20%CeO₂/Al₂O₃

A Tabela 1 mostra os valores da conversão do etanol para as diferentes temperaturas e catalisadores.

Tabela 1: Conversão do etanol (%) para os diferentes catalisadores utilizados.

Catalisador	400°C	600°C
$3\%Ru/Al_2O_3$	91,99	96,78
$3\%Ru/CeO_2$	68,07	99,27
$3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$	95,53	96,69

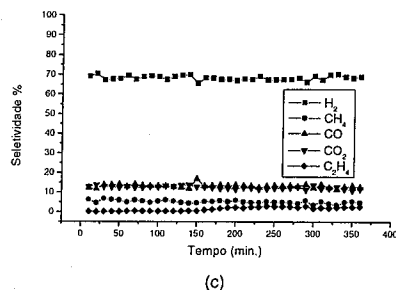
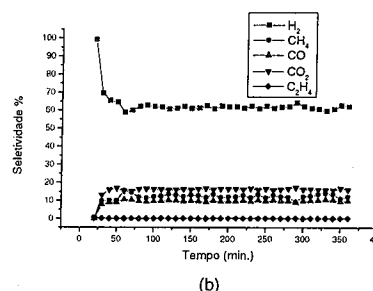
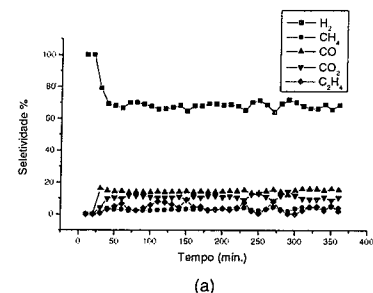


Figura 5: Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante as reações catalíticas a 600°C. (a) $3\%Ru/Al_2O_3$, (b) $3\%Ru/CeO_2$, (c) $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$.

Nas Figuras 4 e 5, pode-se observar que todos catalisadores, com exceção dos catalisadores $3\%Ru/Al_2O_3$ e $3\%Ru/20\%CeO_2/Al_2O_3$, ambos a 400°C, foram ativos para a produção de hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor de etanol. O catalisador $3\%Ru/Al_2O_3$ (Figura 4a), apresentou uma conversão de etanol de 91,99% (Tabela 1), e seletividade para H_2 menor que 10%. A alta seletividade para eteno, maior que 90%, deve-se aos fortes sítios ácidos da alumina, responsáveis pela desidratação do etanol. Porém, com o aumento da temperatura reacional para 600°C, Figura 5a, tem-se um aumento tanto na conversão de etanol, 96,78% (Tabela 1), quanto na seletividade para H_2 , 70%. Nesta condição, a seletividade para eteno foi da ordem de 5%, ou seja a reação de desidratação foi desfavorecida pelo aumento da temperatura.

Nas Figuras 4b e 5b, são mostradas as seletividades dos produtos da reação de reforma sobre o catalisador $3\%Ru/CeO_2$ nas temperaturas de 400 e 600°C, respectivamente. A reação catalítica a 400°C mostrou uma conversão de etanol de 68,07% (Tabela 1), com alta seletividade para H_2 (73%). A 600°C (Figura 5b), há, também, um aumento na conversão de etanol, passando para 99,27% (Tabela 1), com uma seletividade de 65% para H_2 . Sobre este catalisador, em ambas temperaturas, a produção de eteno foi praticamente nula, estando presente, apenas sob a forma de traços. As seletividades para CO e CO_2 foram de 10 e 18%, respectivamente.

Na Fig. 4c e 5c, tem-se a seletividade para a reforma sobre o catalisador $3\%Ru/20\%CeO_2/Al_2O_3$ a 400 e 600°C, respectivamente. Pode-se verificar novamente, a 400°C, a significativa seletividade para eteno (~60%), frente a uma conversão de etanol de 95,53% (Tabela 1), contra a baixa seletividade para H_2 (~35%), provavelmente provocada pelo baixo recobrimento de céria sobre a γ -alumina. Novamente com o aumento da temperatura, a desidratação do etanol provocada pela γ -alumina deixa de ser importante, passando a apresentar uma seletividade praticamente nula para eteno, enquanto a seletividade para H_2 torna-se 70%. Com este catalisador a conversão de etanol foi de 96,69% (Tabela 1), e a seletividade para CO e CO_2 foi abaixo de 15%.

A partir dos resultados apresentados, verificou-se que a ordem decrescente de seletividade para H_2 foi: $3\%Ru/CeO_2$ a 400°C > $3\%Ru/Al_2O_3$ a 600°C = $3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$ a 600°C > $3\%Ru/CeO_2$ a 600°C.

Ao término da reação catalítica, foi recolhida a fase líquida para análise dos compostos formados. Esta fase apresentou etanol não reagido, assim como, alguns subprodutos derivados do etanol, como: acetaldeído, éter etílico e acetato de etila. Acetona e ácido acético apenas foram detectados como traços. Na Tabela 2, encontram-se os mols de líquidos produzidos para cada mol de etanol alimentado.

Tabela 2: Produtos líquidos formados durante as reações.

T (°C)	400	600
	mol acetaldeído / mol etanol	
$3\%Ru/Al_2O_3$	0,06	0,03
$3\%Ru/CeO_2$	0,19	0,01
$3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$	0,08	0,01
	mol éter etílico / mol etanol	
$3\%Ru/Al_2O_3$	0,16	0,07
$3\%Ru/CeO_2$	1,40	0,05
$3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$	0,19	0,00
	mol acetato de etila / mol etanol	
$3\%Ru/Al_2O_3$	0,18	0,08
$3\%Ru/CeO_2$	0,31	0,06
$3\%Ru/20\%CeO_2-Al_2O_3$	0,16	0,01

Conclusões

Catalisadores de rutênio suportados em alumina, céria e céria-alumina foram preparados e resultaram na formação da fase RuO_2 suportada. A fase ativa para a reação de reforma a vapor de etanol foi o Ru^0 . Os ensaios catalíticos mostraram que o aumento da temperatura de reação favoreceu a conversão do etanol e a seletividade para a formação de hidrogênio, desfavorecendo o aparecimento do eteno. O catalisador mais ativo foi o $3\%Ru/CeO_2$ a 600°C, com conversão de etanol de 99,27%, porém o mais seletivo para a formação de hidrogênio foi o $3\%Ru/CeO_2$ a 400°C. Portanto, o sistema catalítico utilizando CeO_2 como suporte parece ser muito promissor e merece ser ainda explorado.

Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar, pelas análises de RTP e DRX.

Referências Bibliográficas

- T. V. Reche, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2004.
- S. Cavallaro; V. Chiodo; S. Freni; N. Mondello; F. Frusteri *Appl. Catal. A: General*. **2003**, 249, 119-128.
- D. K. Liguras; D. I. Kondarides; X.E. Verykios *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 43, 345-354.

- A. N. Fatsikostas; D. I. Kondarides; X. E. Verykios *Catal. Today*. **2002**, 75, 145-155.
- D. K. Liguras; K. Goundani; X.E. Verykios *Intern. J. of Hydrogen Energy*. **2004**, 29, 419-427.
- T. Utaka; T. Okanishi; T. Takeguchi; R. Kikuchi; K. Eguchi *Appl. Catal. A: General*. **2003**, 245, 343-351.
- S. Velu; N. Satoh; C. S. Gopinath; K. Suzuki *Catalysis Letters*. **2002**, 82, 145-152.
- J. Llorca; P. L. Piscina; J. A. Dalmon; J. Sales; N. Homs *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 43, 355-369.
- A. Miyazaki; I. Balint; K. Aika; Y. Nakano *J. Catalysis*. **2001**, 204, 364-371.
- S. Damyanova; J. M. C. Bueno *Appl. Catal. A: General*. **2003**, 253, 135-150.
- R. Craciun; W. Daniell; H. Knözinger *Appl. Catal. A: General*. **2002**, 230, 155-168.
- R. S. Monteiro; L. C. Dieguez; M. Schmal *Catal. Today*. **2001**, 65, 77-89.
- JCPDS - International Centre for Diffraction Data. Power Diffraction File - PDF-2. Database sets 1-44 Pensilvânia, ICDD, 1994. (CD-Rom).
- J. Llorca; P. L. Piscina; J. Sales; N. Homs *J. Catal.* **2002**, 209, 306-317.
- V. Mazzieri; F. C. Pascual; A. Arcoya; P. C. Argentièr; N. S. Figoli *Appl. Surface Science*. **2003**, 210, 222-230.
- S. Hosokawa; H. Kanai; K. Utani; Y. Taniguchi; Y. Saito; S. Imamura *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 45, 181-187.



Catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/ZrO₂/Al₂O₃ para Hidrogenação de Estireno

Keila dos Santos Alves¹, Alexandre Barros Gaspar², Mônica Antunes Pereira da Silva^{1*}

¹Escola de Química, UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco E, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, 21949-900, FAX: 55-21-25627567, * e-mail: monica@eq.ufrj.br

²Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, Sl. 518, Centro, Rio de Janeiro, RJ, 20084-310

Resumo-Abstract

Catalisadores de níquel suportados em Al₂O₃ e ZrO₂/Al₂O₃ foram preparados e caracterizados por FRX, DRS, DRX e TPR. Os catalisadores foram empregados na hidrogenação de estireno a etilbenzeno, representando o hidrotratamento da gasolina de pirólise, utilizando a técnica de planejamento experimental. Desta forma, foi possível verificar a influência de parâmetros como temperatura e pressão na atividade catalítica. Distintas espécies de níquel foram observadas nos catalisadores preparados: NiO mássico, NiO com interação com a alumina, NiO com interação com a zircônia e NiAl₂O₄. O planejamento experimental empregado permitiu avaliar a atividade de cada catalisador através da realização de um número reduzido de experimentos. O catalisador Ni/Al₂O₃ mostrou-se mais ativo em todas as condições empregadas.

Nickel catalysts supported on Al₂O₃ and ZrO₂/Al₂O₃ were prepared and characterized by XRF, DRS, XRD and TPR. The catalysts were tested in the hydrogenation of styrene to ethylbenzene, representing the pyrolysis gasoline hydrotreatment, using experimental design. Thus, it was possible to study the influence of parameters such as temperature and pressure in the catalytic activity. Distinct nickel species were observed in the catalysts: bulk NiO, NiO/Al₂O₃ interaction, NiO/ZrO₂ interaction and NiAl₂O₄. The experimental design permitted to evaluate the activity of each catalyst using few experiments. Ni/Al₂O₃ catalyst showed higher activity for all experimental conditions.

Introdução

Catalisadores de níquel suportados em sílica ou alumina têm sido utilizados em processos industriais que envolvam reações de hidrogenação, por apresentarem baixo custo em relação a catalisadores de metais nobres [1]. Suas propriedades físico-químicas dependem das etapas de preparação, ativação e presença de compostos que modificam a interação metal-suporte, como ocorre em outros sistemas catalíticos.

Nos últimos anos, o óxido de zircônio tem sido largamente empregado como suporte catalítico para reações como hidrogenação de hidrocarbonetos, metanação e reforma de metano [2]. O comportamento da zircônia nestas reações é devido a uma combinação de propriedades superficiais, como alta estabilidade térmica, presença de sítios ácidos e básicos e capacidade de armazenamento de oxigênio. A zircônia, no entanto, apresenta baixa área superficial e é mais cara que óxidos tradicionais, como alumina e sílica. A dispersão da zircônia em tais óxidos constitui uma opção atrativa, pois permite combinar as propriedades químicas da zircônia com alta

área superficial e estabilidade mecânica destes últimos [2]. A preparação e a caracterização dos sistemas ZrO₂/Al₂O₃ têm sido estudadas por alguns pesquisadores [3]. Damyanova e col. [3] relataram que a monocamada de ZrO₂ sobre Al₂O₃ é formada na faixa de 13-17%(p/p) para uma γ -alumina de 200 m²/g de superfície específica.

O aproveitamento da corrente de gasolina de pirólise, proveniente do processamento de nafta, no "pool" de gasolina nas centrais petroquímicas requer etapas de hidrotratamento para atender à legislação ambiental acerca de comercialização de derivados de petróleo [4].

Estes processos de hidrogenação em altas temperatura e pressão utilizam catalisadores de paládio ou níquel, visando remover mono e di-olefinas, sulfurados e nitrogenados e reduzir os teores de aromáticos policondensados [4]. O procedimento adotado prevê o uso de moléculas representativas de cada um destes grupos de substâncias. Para representar as mono e di-olefinas, utiliza-se a hidrogenação de estireno, por ser uma das menos reativas [5].

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de parâmetros como temperatura e pressão na atividade catalítica para a hidrogenação de estireno a etilbenzeno, utilizando a técnica de planejamento experimental. Para isso, catalisadores de níquel suportados em alumina e ZrO₂/Al₂O₃ variando o teor de zircônia (ZrO₂) foram preparados e caracterizados através de técnicas físico-químicas (FRX, DRX, DRS e TPR).

Experimental

Preparo dos suportes e catalisadores.

Foram preparados catalisadores de níquel suportados em alumina e ZrO₂/Al₂O₃ variando o teor de zircônia (0, 10 e 20% p/p). O teor nominal de níquel foi o mesmo em todos os catalisadores (10% p/p).

Os suportes ZrO₂/Al₂O₃ foram preparados por impregnação úmida de soluções aquosas de acetato de zircônio (Zr(C₂H₃O₂)_{1,4}(OH)_{2,6}, Aldrich) sobre alumina comercial (γ -Al₂O₃, Engelhard). A impregnação foi feita em evaporador rotativo por 18h, seguida de secagem a vácuo por 2h. Após a secagem, os suportes foram calcinados a 823 K (10K/min) por 4h sob fluxo de ar comprimido (30cm³/min).

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida de solução aquosa de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Vetec) sobre os suportes ZrO₂/Al₂O₃ e Al₂O₃ utilizando as mesmas condições empregadas para os suportes. Os catalisadores foram calcinados a 773 K (10K/min) por 2h sob fluxo de ar comprimido seco (30cm³/min).

Caracterização dos catalisadores

Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química das amostras foi determinada por FRX, usando um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100 com lâmpada de ródio.

Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em todos os catalisadores e suportes calcinados num difratômetro Rigaku Miniflex (voltagem: 30kV; corrente: 15mA), equipado com um tubo de cobre ($\lambda=1,5417\text{\AA}$), na faixa de 10 a 70° com intervalo de 2 $\theta=0,05^\circ$ e 2s por passo.

Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

Os catalisadores calcinados foram analisados por DRS num espectrofotômetro Varian Cary 5 UV-VIS-NIR equipado com acessório Praying Mantle da Harrick. Os espectros foram obtidos na região 200-800 nm. Como referência foi utilizado o próprio suporte.

Redução a temperatura programada (TPR)

Experimentos de TPR de H₂ foram realizados em um equipamento com detector de condutividade térmica (TCD) utilizando reator de quartzo. Os catalisadores (0,5 g) foram secos a 423-K por 30 minutos com fluxo de argônio (AGA, 99,99%) e reduzidos até 1273K (10K/min) com mistura 10,17% H₂/Ar (30 cm³/min).

Hidrogenação de estireno

Os experimentos de hidrogenação de estireno foram realizados num reator batelada "Parr Instruments" de 160 cm³ operando com agitação de 700 rpm. Os catalisadores (0,3 g) foram reduzidos previamente *in situ* com hidrogênio puro sob pressão (10 bar) a 523 K por 2 horas. Após a redução, o reator foi resfriado até 333 K e adicionados 100 cm³ da mistura reagente de 6% (v/v) estireno+tolueno, sob atmosfera de N₂. As condições de agitação foram otimizadas para evitar a influência de efeitos difusivos. Foram retiradas alíquotas a intervalos regulares, analisadas em cromatógrafo HP 6890 com coluna HPI de metil-silicone (L=60m, d_m=0,53mm) e dotado de detector de ionização de chama.

Planejamento Experimental

Foi desenvolvido um planejamento fatorial 2² com ponto central e distribuição estrela ($\alpha=\sqrt{2}$) para as variáveis pressão e temperatura, que foi aplicado para todos os catalisadores. A Tabela 1 apresenta os níveis de cada variável estudada.

Os resultados foram analisados utilizando o software STATISTICA^{TM,9.9} for Windows versão 5.5 da Statsoft, onde foram determinados os valores dos efeitos de cada um dos parâmetros estudados e suas interações em relação à taxa inicial da hidrogenação do estireno. Os resultados foram apresentados sob a forma de uma superfície de resposta para cada catalisador estudado. Os modelos matemáticos codificados possuem termos lineares e quadráticos dos efeitos principais e interações de 2^o ordem, tendo a seguinte expressão geral:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot \theta_1 + \beta_2 \cdot \theta_2 + \beta_3 \cdot \theta_1^2 + \beta_4 \cdot \theta_2^2 + \beta_5 \cdot \theta_1 \cdot \theta_2$$

onde θ_1 é a temperatura codificada, θ_2 é a pressão codificada, Y é a taxa inicial de reação, β_0 é a média global e os termos β_1 - β_5 são os coeficientes dos fatores.

Tabela 1. Valores atribuídos às variáveis.

Nível (variável codificada)	Temperatura (K)	Pressão (bar)
-1	373	25
0	393	35
+1	413	45

Resultados e Discussão

Os suportes Al₂O₃, 10ZrO₂/Al₂O₃ e 20ZrO₂/Al₂O₃ apresentaram superfície específica de 220, 177 e 156 m²/g, respectivamente, após adsorção de N₂ a 77K, mostrando diminuição aproximadamente linear com o aumento do teor de zircônia, de acordo com a literatura [3]. A adição de 10% p/p de níquel também resultou na redução na superfície específica em relação aos suportes, conforme apresentado na Tabela 2. Comparando os suportes 10ZrO₂/Al₂O₃ e 20ZrO₂/Al₂O₃ com os catalisadores correspondentes, a redução na superfície com a adição de níquel foi de 21% e 26% respectivamente. Portanto, a diminuição da superfície específica com adição de níquel é

pouco sensível ao teor de óxido de zircônio presente nos suportes.

Tabela 2. Análise textural e composição dos catalisadores.

Catalisador	S (m ² /g)	Ni (%p/p)	ZrO ₂ (%p/p)
Ni/Al ₂ O ₃	175	11,5	-
Ni/10ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	130	12,7	12,3
Ni/20ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	123	12,8	23,1

A Figura 1 apresenta os resultados de DRX dos suportes calcinados. Foram verificadas raia atribuída à alumina, em $2\theta = 37, 47$ e 67° , e à zircônia, em $2\theta \approx 30,4, 50,7$ e $60,5^\circ$, para o suporte $20ZrO_2/Al_2O_3$. No suporte $10ZrO_2/Al_2O_3$ observa-se principalmente raia relativas à alumina, embora raia relativas à zircônia também tenham sido identificadas, porém com menor intensidade.

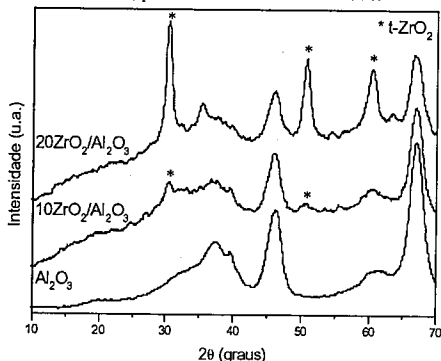


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos suportes calcinados.

A Figura 2 ilustra os difratogramas dos catalisadores calcinados. Segundo a literatura [6], as espécies NiO ($2\theta = 37,2^\circ, 43,3^\circ$ e $67,2^\circ$) e NiAl₂O₄ ($2\theta = 37,0^\circ, 45,1^\circ$ e $65,7^\circ$) apresentam raia características aproximadamente nas mesmas regiões das raia da alumina. No entanto, a raia a $43,3^\circ$, característica de estruturas cristalinas do NiO (JCPDF-47-1049), identifica a presença de tal espécie. Assim, pela análise dos difratogramas ilustrados na Figura 2, pode-se considerar que a quantidade de NiO cristalino nos catalisadores aumenta com o teor de ZrO₂ presente nos suportes.

No catalisador Ni/20ZrO₂/Al₂O₃, também foram identificadas raia referentes à zircônia cristalina, com maior intensidade que no Ni/10ZrO₂/Al₂O₃. Este resultado está de acordo com Damyanova e col. [3]. Os autores observaram a formação de cristallitos de ZrO₂ com teores acima de 13% (p/p) ZrO₂ em γ -Al₂O₃ com características texturais semelhantes à utilizada no presente estudo.

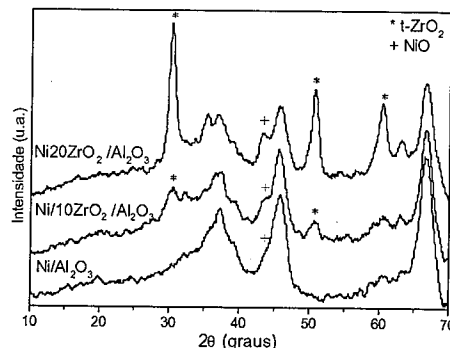


Figura 2. Análises de DRX dos catalisadores calcinados.

Foram realizadas análises de DRS para identificar as espécies de níquel presentes nos catalisadores. A Figura 3 apresenta os espectros obtidos da análise de DRS dos catalisadores calcinados.

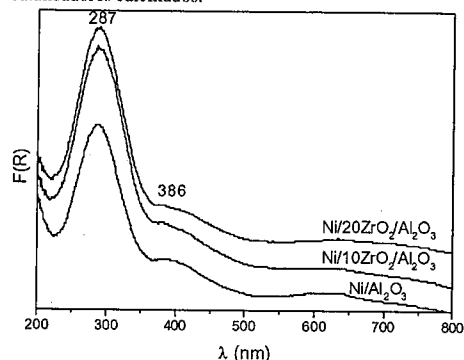


Figura 3. Análise de DRS dos catalisadores.

A descrição dos espectros foi dividida em três regiões de comprimento de onda: Região I (220 - 350nm), Região II (350 - 550nm) e Região III (550 - 750nm). A Figura 4 mostra uma ampliação dos espectros de DRS-UV-Vis nas regiões 350 - 550nm e 550 - 750nm.

Todos os catalisadores apresentaram bandas nas três regiões. A Figura 3 mostra que a banda mais intensa é observada na região I (287nm), sendo atribuída à transferência de carga de NiO (CTB), também observada por Escobar e col. [7]. Outros autores [8] também verificaram a presença de bandas de transferência de carga nessa região para catalisadores Ni/Al₂O₃. Na Figura 4, a região II apresenta "ombros" em torno de 382nm e 420nm para o catalisador Ni/20ZrO₂/Al₂O₃, aproximadamente 382nm para Ni/10ZrO₂/Al₂O₃ e 400nm para Ni/Al₂O₃. A região III apresenta um duplete em 593 e 634nm em todas as amostras e um "ombro" em 720nm para o catalisador Ni/20ZrO₂/Al₂O₃. Segundo Escobar e col. [7],

um ombro na região de 400nm pode ser atribuído a espécies Ni²⁺(Oh) octaédricas e um duplete em 550 - 650nm corresponde a espécies Ni²⁺(Td) tetraédricas. De acordo com Scheffer e col. [8], espécies de Ni (Oh) e Ni (Td) são encontradas entre 350 - 450nm e entre 450 - 750nm, respectivamente, para catalisadores NiO/Al₂O₃.

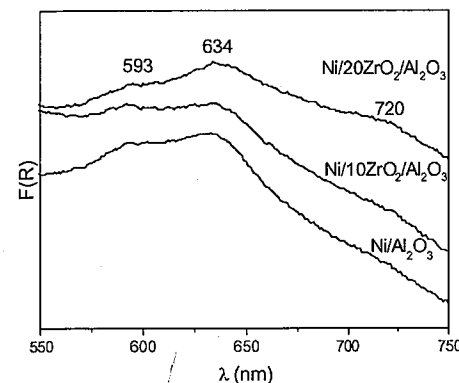
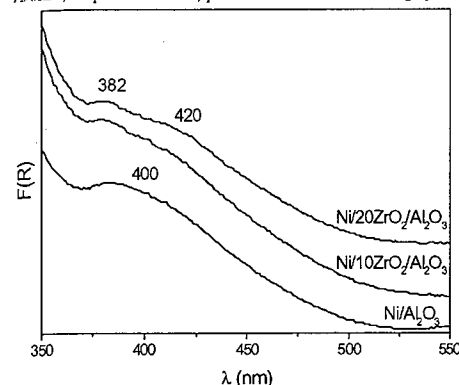


Figura 4. Ampliação dos espectros de DRS-UV-Vis nas regiões de 350 - 550nm e 550 - 750nm.

De acordo com Romualdo e col. [9], o óxido de níquel cristalino apresenta bandas características em 380, 420 e 720nm. Segundo os autores [9], foi observado um duplete em 599 e 637nm, típico de espécies Ni²⁺(NiAl₂O₄) em sítios de simetria tetraédrica na subsuperfície do suporte, indicando a presença de uma fase tipo espinélio em catalisadores Ni/Al₂O₃.

As bandas aproximadamente a 382, 420 e 720nm, evidenciadas principalmente no catalisador com maior teor de óxido de zircônio (Figura 2), foram atribuídas aos óxidos de níquel cristalino. As bandas em aproximadamente 400nm da região II e o duplete das análises de DRS deste trabalho foram atribuídas às espécies NiO (Oh) e NiAl₂O₄ (Td), respectivamente.

Os catalisadores foram submetidos à análise de TPR com mistura 10,17% H₂/Ar até 1273K, a fim de determinar a redutibilidade das espécies de níquel nas amostras. Os perfis de redução são apresentados na Figura 5.

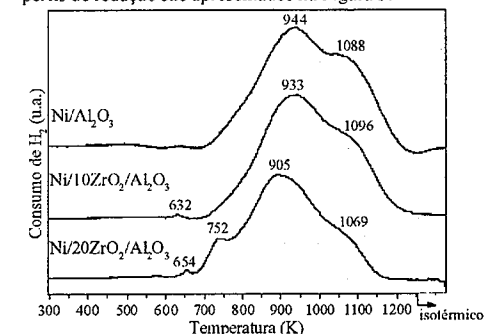


Figura 5. Perfis de TPR dos catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni/10ZrO₂/Al₂O₃ e Ni/20ZrO₂/Al₂O₃.

Todos os catalisadores apresentaram um pico de redução à temperatura de 905-944K e um "ombro" em 1069-1096K. Os catalisadores com ZrO₂ mostraram um pico em 632-654K. Também foi verificado um pico em 752K apenas no catalisador Ni/20ZrO₂/Al₂O₃.

Ioffer e col. [10] identificaram diferentes espécies em catalisadores de níquel suportados em alumina, com base na temperatura de redução: até 600K - redução do óxido de níquel mássico; 600K até 1000K - redução de óxido de níquel disperso, interagindo com o suporte; 1000K até 1273K - redução de aluminatos de níquel.

A curva de TPR do catalisador Ni/Al₂O₃ (Figura 5) mostra que a redução das espécies de níquel se inicia em torno de 700K e que há um máximo de consumo de hidrogênio na temperatura de 944K. Assim, segundo a literatura [10], na região de 944K ocorre a redução de óxido de níquel disperso, interagindo com a alumina. Em torno de 1088K se observa um "ombro" atribuído à redução de compostos com maior interação com o suporte, sugerindo a presença de aluminato de níquel (NiAl₂O₄).

Nos catalisadores suportados em ZrO₂/Al₂O₃, os perfis de TPR mostraram a presença de um pico na faixa de temperatura 632-654K e um pico a 752K apresentado apenas pelo catalisador Ni/20ZrO₂/Al₂O₃. Estes resultados estão de acordo com Diskin e col. [11] que atribuíram picos em 642K e 721K às interações de NiO-ZrO₂ em catalisadores de níquel suportados em ZrO₂. De fato, a intensidade relativa dos picos nestas temperaturas aumentou com o teor de ZrO₂.

A Tabela 3 apresenta o consumo de H₂ para os diferentes catalisadores, distribuídos pelas faixas de temperatura. Pode-se observar que o aumento do teor de ZrO₂ diminuiu o consumo de hidrogênio na faixa de temperatura 1069-1096K. Isto sugere a diminuição das espécies de aluminato de níquel, associadas a Ni²⁺ em

coordenação tetraédrica, respaldando os resultados de interpretação dos espectros de DRS, que apresentavam um duplete característico de Ni^{2+} em sítios de simetria tetraédrica, indicação que confirma a presença de uma fase tipo espinélio, segundo a literatura [10].

Tabela 3. Consumo de H_2 no TPR.

Catalisador	Consumo de H_2 (μ mol/mg Ni)			
	632-654 K	752 K	905-944 K	1069-1096 K
Ni/Al_2O_3	-	-	8,49	2,52
$Ni/10ZrO_2/Al_2O_3$	0,03	-	8,62	2,04
$Ni/20ZrO_2/Al_2O_3$	0,04	0,57	9,13	1,32

O consumo de H_2 relativo a espécies de níquel em interação com zircônia foi apreciável apenas no catalisador

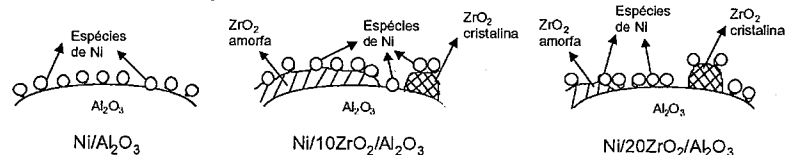


Figura 6. Esquemas de distribuição das espécies de níquel nos catalisadores calcinados.

Os resultados das reações de hidrogenação de estireno foram expressos em fração molar dos componentes da mistura (tolueno, estireno e etilbenzeno). A taxa de reação inicial foi a variável escolhida para avaliar a importância da temperatura e da pressão, sendo calculada a partir da derivada da curva que melhor ajustou os resultados experimentais. Os resultados obtidos para as condições do planejamento experimental dos catalisadores estão apresentados na Figura 7. Os maiores valores de taxa inicial foram obtidos com temperatura de 421K e pressão de 35bar.

Os coeficientes do modelo codificado, os erros padrões associados e os efeitos estão ilustrados na Tabela 4. De acordo com a tabela, observa-se que, para todos os catalisadores, os efeitos principais são positivos, indicando um aumento na taxa inicial de reação com o aumento das variáveis estudadas (T e P). Os modelos gerados ajustaram bem os pontos experimentais

Tabela 4. Valores dos parâmetros estatísticos dos modelos codificados.

Fator	Ni/Al_2O_3			$Ni/10ZrO_2/Al_2O_3$			$Ni/20ZrO_2/Al_2O_3$		
	Coefficiente	Erro Padrão	Efeito	Coefficiente	Erro Padrão	Efeito	Coefficiente	Erro Padrão	Efeito
Média	0,703702	0,041960	0,704	0,470296	0,032394	0,470	0,502234	0,024415	0,502
T	0,302146	0,029823	0,604	0,256995	0,023024	0,514	0,276187	0,017353	0,552
T ²	0,060553	0,033645	0,121	0,053262	0,025974	0,107	0,098761	0,019577	0,198
P	0,088687	0,029823	0,177	0,056162	0,023024	0,112	0,171465	0,017353	0,343
P ²	-0,046845	0,033645	-0,094	-0,024544	0,025974	-0,049	-0,028535	0,019577	-0,057
T*P	-0,032000	0,041964	-0,064	-0,052250	0,032397	-0,105	-0,012750	0,024418	-0,026

$Ni/20ZrO_2/Al_2O_3$ correspondendo a 5% do total, representado pelo pico a 752K.

As técnicas de caracterização utilizadas para os catalisadores permitiram sugerir a distribuição de espécies de níquel apresentada na Figura 6. No catalisador Ni/Al_2O_3 foram observadas as espécies de níquel NiO e $NiAl_2O_4$ com interação com o suporte. Nos catalisadores $Ni/10ZrO_2/Al_2O_3$ e $Ni/20ZrO_2/Al_2O_3$ foi observada a formação de cristais de ZrO_2 com intensidade crescente no DRX com o aumento do teor de ZrO_2 . De acordo com o difratograma dos catalisadores, a quantidade de NiO cristalino nas amostras, aumenta com o teor de ZrO_2 presente nos suportes.

Com isto, diferentes espécies de níquel foram observadas nestas amostras: NiO mássico, NiO com interação com a alumina, NiO com interação com a zircônia e $NiAl_2O_4$.

apresentando coeficientes de correlação quadráticos (R^2) iguais a 0,94, 0,97 e 0,98, respectivamente.

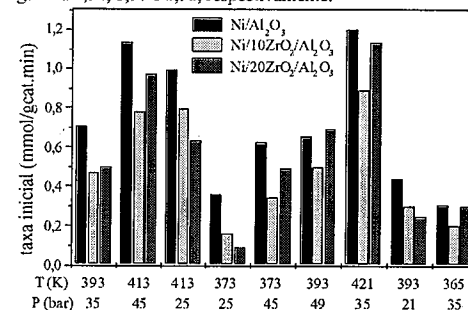


Figura 7. Influência das variáveis (T e P) na taxa inicial da reação de hidrogenação de estireno.

Para avaliar se os efeitos calculados eram significativamente diferentes de zero, utilizou-se o teste t de Student. Na Figura 8 estão ilustradas essas avaliações através do gráfico de Pareto. Uma linha vertical indica a mínima magnitude dos efeitos estatisticamente significativos para um nível de 95% de confiança. Os valores apresentados nas colunas horizontais são os valores do teste t de Student para cada fator. Um efeito que exceda a linha vertical é considerado significativo.

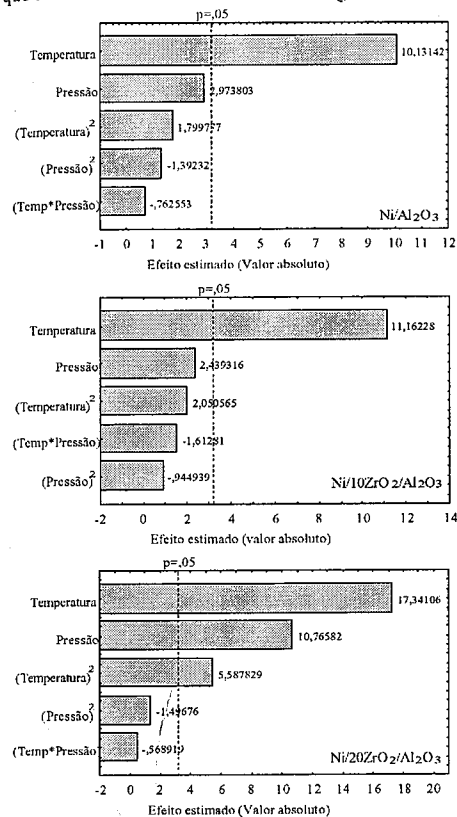


Figura 8. Gráficos de Pareto de significância dos parâmetros dos modelos.

A partir dos resultados observados, conclui-se que, para todos os catalisadores o efeito do termo de temperatura linear é o que apresenta maior significância estatística.

De acordo com a Figura 7, o catalisador Ni/Al_2O_3 apresentou maior atividade, na maioria das condições testadas. Dentre os catalisadores de níquel suportados em ZrO_2/Al_2O_3 , o mais ativo foi o $Ni/20ZrO_2/Al_2O_3$ na maioria das condições. Estes resultados sugerem que as espécies

de níquel suportadas em Al_2O_3 são mais ativas que as suportadas em ZrO_2 , considerando os resultados de caracterização.

Conclusões

A caracterização dos catalisadores permitiu verificar distintos graus de interação Ni-suporte com a variação do teor de zircônia. Os resultados mostraram que a quantidade de NiO cristalino nos catalisadores aumentou com o teor de ZrO_2 , sugerindo a formação de cristais de ZrO_2 . Com base nos perfis de redução, o aumento do teor de ZrO_2 diminuiu o consumo de hidrogênio na faixa de temperatura de 1069 a 1096K, indicando a diminuição da quantidade das espécies de $NiAl_2O_4$ nos catalisadores suportados em ZrO_2 . Os espectros de DRS apresentaram um duplete característico do espectro de $NiAl_2O_4$, confirmando a presença de uma fase tipo espinélio nos catalisadores.

O planejamento experimental empregado permitiu avaliar a atividade de cada catalisador através da realização de um número reduzido de experimentos. O catalisador Ni/Al_2O_3 apresentou predominantemente a maior atividade entre os catalisadores testados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ (E-26/170.547/2003 e E-26/170.886/03) pelo suporte financeiro. Os autores agradecem ao Núcleo de Catálise/PEQ/COPPE/UFRJ pela realização das análises de caracterização.

Referências Bibliográficas

- B.W. Hoffer, R.L.C. Bonne, A.D. van Langeveld, C. Griffiths, C.M. Lok, J.A. Moulijn *Fuel* **2004**, *83*(1), 1.
- M.M.V.M. Souza; D.A.G. Aranda; C.A.C. Perez *Phys. Stat. Sol. A-App. Res.* **2001**, *187*(1), 297.
- S. Damyanova; P. Grange; B. Delmon *J. Catal.* **1997**, *168*, 421.
- A.J. Suchanek; G.L. Hamilton in NPRA Ann. Meeting, San Antonio, Texas, 1991, AM-91-35.
- T.A. Nijhuis; F.M. Dautzenberg; J.A. Moulijn *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 1113.
- J.-H. Lee; B.G. Lee; O.-S. Joo; K.-D. Jung *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *269*, 1.
- J. Escobar; J.A. de los Reyes; T. Viveros *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *253*, 151.
- B. Scheffer; J.J. Heijenga; J.A. Moulijn *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4752.
- A.J.M.M.Jr Romualdo; S.H. Probst; J.C. Afonso; M. Schmal in 8º Congresso Brasileiro de Catálise, Nova Friburgo, 1995, v.2, 33.
- B.W. Hoffer; A.D. Van Langeveld; J.P. Janssens; R.L.C. Bonnê; C.M. Lok; J.A. Moulijn *J. Catal.* **2000**, *192*, 432.
- A.M. Diskin; R.H. Cunningham; R.M. Ormerod *Catal. Today* **1998**, *46*, 147.



Degradação de Nitratos em Água, para o Consumo Humano, por Hidrogenação Catalítica

José Antônio de Moura¹, Antonio Souza Araujo¹, Joana Maria de Farias Barros¹ e Marcelo José Barros de Souza¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Natal/RN, CEP: 59072-970
E-mail: jamouraq@yahoo.com.br

Resumo-Abstract

O aumento da concentração de nitratos nas águas subterrâneas tem sido um problema para muitas cidades devido à toxicidade destes para seres humanos. A redução do nitrato a nitrito no organismo pode conduzir a cianose clínica (blue baby syndrome) em crianças ou ocorrer à formação de nitrosaminas carcinogênicas. Neste trabalho foi desenvolvido um processo para degradação de nitratos em água por hidrogenação catalítica usando catalisadores mono e bimetalícos de cobre e níquel suportados em sílica e alumina. Estes catalisadores foram preparados com impregnação via úmida utilizando como sais precursores nitrato de níquel e de cobre em solução aquosa com diferentes concentrações de metais (0 a 6%). A caracterização dos catalisadores foi realizada utilizando-se: termogravimetria, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. O teste de degradação consistiu de uma solução de 200 ppm de nitrato em reator leito de lama com fluxo contínuo de hidrogênio à pressão atmosférica e volume constante. Os resultados apresentados foram satisfatórios obtendo-se alta performance na degradação de nitratos na ordem de 100% para catalisadores com alta concentração de níquel, no período de 2 horas.

The increase of the nitrate concentration in underground water has been a problem for many cities due to the potential carcinogenic of these for human beings. In this work a process was developed for nitrate degradation in drinking water by hydrogenation catalysis using bimetallic catalyst of copper and nickel supported on silica and alumina. These catalysts were prepared by a wet impregnation method starting from nickel and copper nitrate as salts precursory in aqueous solution with different concentrations of metals (0 to 6%). The characterizations were accomplished by thermogravimetry, X-ray diffraction, scanning electron microscopy. The tests of catalytic degradation were carried out in a solution containing 200 ppm of nitrate in a reactional system innovative, composed of reactor slurry with continuous flow of hydrogen to the atmospheric pressure, constant volume and temperature. The presented results were satisfactory being obtained high performance in the nitrates degradation in the order of 100% for catalysts with high nickel concentration, in the period of 2 hours of reaction.

Introdução

O aumento da concentração de nitrato em águas subterrâneas vem estimulando intensivas pesquisas no processo de desnitrificação da água potável, haja vista que os nitratos em teores acima do permitido pela legislação (45 mg/L) podem causar sérios riscos à saúde. Outra preocupação está relacionada com a contaminação dessas na água subterrânea, uma vez que seu processo de remoção torna-se praticamente impossível e de elevado custo. Desta forma, a única solução atualmente posta em prática, por companhias de abastecimento de água, tem

sido a redução dos níveis de nitrato pela dispersão e difusão com águas descontaminadas, ou simplesmente, a desativação do poço (1).

A toxicidade A toxicidade de nitratos para seres humanos é devido à redução de nitrato a nitrito no organismo, podendo conduzir a cianose clínica (blue baby syndrome) em crianças recém-nascidas ou ocorrer à formação de nitrosaminas carcinogênicas (2-5,10).

De 1947 a 1950, foram registrados, no Estado de Minnesota - USA, 139 casos de metemoglobinemia, destes ocorreram 14 óbitos devido a presença de nitratos

em águas de poços rurais. As concentrações elevadas de nitratos são encontradas freqüentemente em poços de pouca profundidade, geralmente em sítios, isso se deve, em grande parte, à deficiência na proteção dos poços e a proximidade de estâbulos ou fossas sépticas. Outro fator que contribui para o aumento de nitrato na água é a drenagem do produto da fertilização no solo e os despejos de indústrias de fertilizantes (6).

A Agência de Proteção do Meio Ambiente dos Estados Unidos (EPA-1972) e Organização Mundial de Saúde baseando-se nos efeitos fisiológicos do nitrato em crianças e adultos, bem como por o processo convencional de tratamento da água não ter nenhum efeito sobre a sua remoção, recomenda que a concentração nos mananciais em nenhum momento ultrapasse a 10 mg/L (expresso em Nitrogênio).

Vários trabalhos convergem na direção de alternativas eficazes para desnitrificação da água, onde diversos autores (7-10) citam a redução catalítica do nitrato usando gás hidrogênio, como sendo um processo promissor e economicamente interessante para desnitrificação da água.

Neste trabalho foi estudado um novo processo para degradação de nitratos em água potável pelo método de hidrogenação usando catalisadores de cobre e níquel suportados em sílica e alumina. Estes catalisadores foram preparados pelo método de impregnação via úmida com excesso de solvente utilizando como sais precursores nitrato de níquel e nitrato de cobre em solução aquosa com diferentes concentrações de metais (0 a 6%). Estes metais foram selecionados devido ao seu alto poder hidrogenante e baixo custo. A caracterização dos catalisadores foi realizada utilizando-se: termogravimetria, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura - MEV. Para os testes de degradação catalítica partiu-se de uma solução contendo 200 ppm de nitrato em um sistema reacional inovador, composto de um reator de leito de lama, onde foi obtidos resultados satisfatórios na degradação de nitratos na ordem de 100%.

Procedimento experimental

Síntese dos catalisadores

Foram sintetizados catalisadores mono- e bimetalícos com percentagem de 6,0 % de fase metálica - cobre e níquel, suportados em sílica amorfa (Merck - área superficial 314 m²/g) e γ -alumina (Porocel Corporation - área superficial 201,4 m²/g), pelo método de impregnação via úmida com excesso de solvente. Para impregnação dos metais no suporte foi definida uma razão de 1,0 grama do suporte (sílica ou γ -alumina) para cada 2 mL de solução aquosa de nitrato de cobre e/ou níquel nas concentrações desejadas. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 100 °C por um período

de 2 horas. Após a secagem, amostras de cada catalisador foram submetidas à análise termogravimétrica na faixa de temperatura de 30 a 900 °C em atmosfera dinâmica de ar, com vazão de 25 mL min⁻¹ e com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, para a determinação da temperatura ótima de calcinação. As amostras obtidas foram calcinadas em atmosfera dinâmica de ar em torno de 80 mL min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até alcançar 500 °C com uma taxa de aquecimento 10 °C e permanecendo nessa temperatura durante 3 horas.

Caracterização

Os catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas, tais como: termogravimetria (TG/DTG), difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura com EDX e testes catalíticos.

As análises de DRX foram realizadas, utilizando-se um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000, com tubo CuK α operado na voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os difratogramas foram obtidos com 2 θ variando de 10-80 graus e velocidade do goniômetro de 2 $^{\circ}$ /min.

Os difratogramas obtidos foram utilizados na identificação da estrutura dos óxidos dos metais sobre os suportes.

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança TG/SDTA 851 da Mettler, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, na faixa de temperatura ambiente até 900 °C, utilizando-se atmosfera dinâmica de ar sintético, na vazão de 25 mL min⁻¹. Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de 70 μ L e uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

Com a obtenção das curvas TG foram determinadas as temperaturas de decomposição dos sais precursores de níquel e cobre, servindo como indicador da temperatura ideal de calcinação para obtenção dos respectivos óxidos.

As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da PHILIPS modelo ESEM. O procedimento de preparação dos materiais para análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra.

As análises do MEV foram realizadas para observar a morfologia das partículas e verificação da deposição dos óxidos, bem como, para efeito de visualização de alteração da estrutural da sílica. Através do EDX, acoplado ao equipamento, foi possível verificar a deposição e distribuição dos metais sobre as partículas do suporte.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator leito de lama o qual pode ser visualizado na Fig. 1. Os testes foram conduzidos à pressão atmosférica e

temperatura do banho termostático de 60 °C e vazão de hidrogênio de 80 mL min⁻¹. Para cada experimento foi utilizada uma massa de 150 mg de catalisador para 20 mL de solução aquosa de nitrato de 200 ppm. Antes das reações as amostras de catalisadores foram previamente reduzidas com fluxo de 50 mL min⁻¹ de hidrogênio a uma temperatura de 550 °C por um período de 3 horas. As avaliações dos teores de níquel nas amostras ocorreram através de retiradas de alíquotas a cada hora até a estabilização, sendo analisadas através de cromatografia em fase líquida em um equipamento 761 Compact IC – Metrohm. A partir dos testes catalíticos foi observada a influência da composição do catalisador sobre a atividade catalítica, bem como, observado o efeito de sinergismo entre os metais.

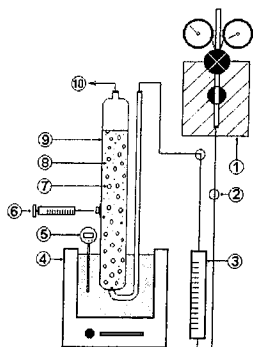


Figura 1. Reator tipo coluna de bolhas para degradação de nitratos sobre catalisadores de cobre e níquel. Onde: (1) Válvula reguladora de hidrogênio; (2) válvula reguladora; (3) rotâmetro; (4) sistema de aquecimento; (5) termômetro digital; (6) seringa para amostragem; (7) bolha de hidrogênio; (8) água com nitrato e catalisador; (9) reator tubular leito de lama e (10) saída de efluentes.

Resultados e discussão

Análises Termogravimétricas

A partir das curvas termogravimétricas TG/DTG foram identificadas tipicamente dois eventos correspondentes a perdas de massa, a primeira na faixa de temperatura ambiente a 100 °C associados à saída de água adsorvida fisicamente, a segunda na faixa de 200-350 °C atribuída à degradação dos sais precursores, conforme apresentado nas Figuras 2 e 3.

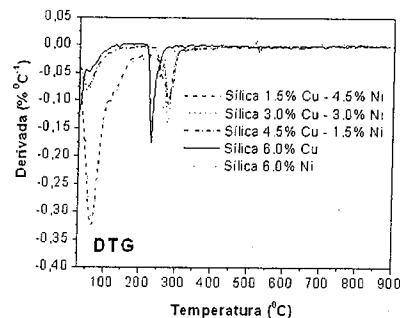


Figura 2. Curvas DTG dos catalisadores suportados em sílica.

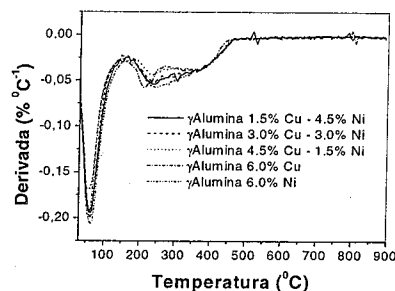


Figura 3. Curvas DTG dos catalisadores suportados em γ -alumina.

Difração de raios X

As análises de difração de raios X das amostras sintetizadas foram realizadas com o objetivo de identificar as fases cristalinas de óxidos presentes nas amostras calcinadas, partindo de diferentes teores de metais. As Figuras 4 e 5 apresentam os difratogramas dos catalisadores sintetizados utilizando γ -alumina e sílica, respectivamente.

A Figura 4 apresenta os difratogramas dos catalisadores de cobre e níquel suportados em γ -alumina. Neste suporte não foi possível perceber, na faixa regular analisada, a presença de fases cristalinas dos óxidos de cobre e níquel, evidenciando provavelmente que esses após o processo de calcinação ficaram dispostos na forma de óxidos amorfos ou poderiam ter interagido com os centros ácidos da alumina formando outras espécies.

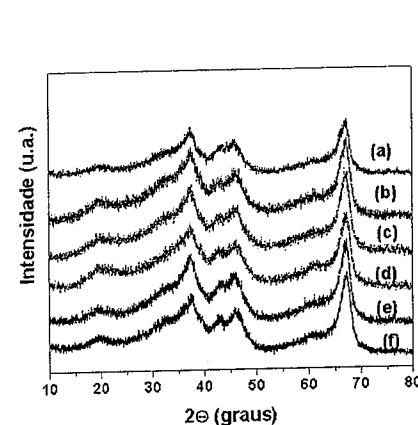


Figura 4. DRX sobrepostos dos diferentes catalisadores suportados em γ -alumina: onde: a) γ -alumina, b) 6,0% Ni, c) 4,5% Ni - 1,5% Cu, d) 3,0% Ni - 3,0% Cu, e) 1,5% Ni - 4,5% Cu; f) 6,0% Cu.

Na Figura 5 evidencia-se a decomposição dos nitratos de cobre e níquel após o processo de calcinação sobre o suporte de sílica, levando a formação de fases cristalinas dos óxidos. No caso do cobre as deposições dos picos presentes no difratograma revelaram a formação do CuO ($2\theta = 35,51^\circ; 38,74^\circ; 48,66^\circ$), enquanto que para o níquel foi formado o NiO ($2\theta = 37,27^\circ; 43,30^\circ; 62,90^\circ$).

Nos catalisadores pode-se observar que ambas as fases estavam presentes. Da amostra "b" para a "f" se observa a diminuição dos picos referentes às fases cristalinas do NiO, com o aumento gradativo da intensidade dos picos referentes às fases do CuO. De uma forma geral se pode observar um aumento ou diminuição na intensidade dos picos referentes a cada fase de óxido presente em função do maior ou menor teor dessas fases presentes no suporte de sílica.

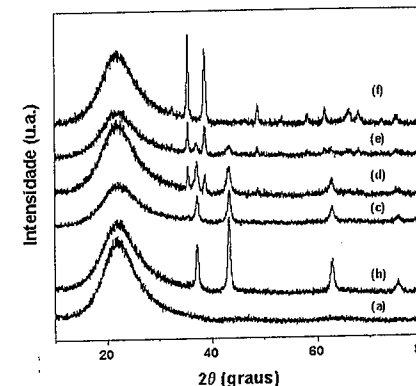


Figura 5. DRX sobrepostos dos diferentes catalisadores suportados em sílica, onde: a) sílica, b) 6,0% Ni, c) 4,5% Ni - 1,5% Cu, d) 3,0% Ni - 3,0% Cu, e) 1,5% Ni - 4,5% Cu; f) 6,0% Cu.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das amostras indicam que os materiais precursores utilizados como fonte de cobre e níquel se depositaram na superfície do suporte, podendo ser observado a morfologia das partículas. Através da microscopia foi possível observar o óxido de cobre e níquel, sendo corroborado pela técnica do EDX, conforme ilustra a Fig. 6b em que está em destaque óxido de cobre disperso sobre a superfície, e na Fig. 6d, destaca-se o óxido de níquel sobre uma partícula de sílica.

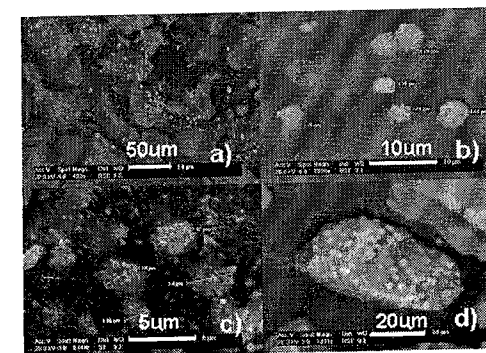


Figura 6. MEV dos catalisadores Cu/SiO₂ (a,b) e Ni/SiO₂ (c,d).

Testes catalíticos

Os testes catalíticos mostraram que todos catalisadores mono e bimetalicos apresentaram atividades nas reações de degradação de nitratos, conforme as Figuras 7 e 8, as quais ilustram a conversão percentual de nitratos na solução aquosa em função do tempo sobre diversos catalisadores suportados em γ -alumina. A partir dessas curvas observa-se que os catalisadores com maiores percentuais de níquel apresentaram uma maior atividade que os de cobre devido ao maior poder hydrogenante do níquel em relação ao cobre.

Os resultados dos testes catalíticos dos catalisadores mono e bimetalicos suportados em sílica e γ -alumina mostraram que os catalisadores suportados em sílica apresentaram de modo geral resultados mais satisfatórios, corroborando alguns estudos encontrados na revisão da literatura, tais como (3 e 11).

Em um estudo comparativo usando catalisadores Pd/Cu suportados em alumina e hidrotacilita, (12) concluíram que a atividade dos metais é bastante diferente dependendo do suporte empregado.

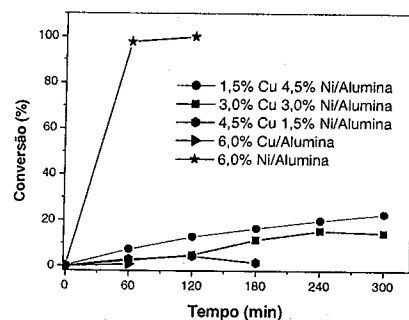


Figura 7. Concentração percentual de nitratos na solução aquosa em função do tempo sobre diversos catalisadores suportados em γ -alumina.

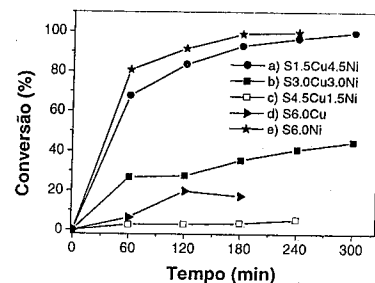


Figura 8. Conversão percentual de nitratos na solução aquosa em função do tempo sobre diversos catalisadores suportados em sílica.

Comparando os valores da degradação deste catalisador suportado em sílica observa-se mais uma vez a influência da interação metal-suporte, onde quando utilizamos a γ -alumina houve uma redução da atividade catalítica e a obtenção de nitrito como produto da reação.

A Figura 8 apresenta os catalisadores, suportados em sílica e alumina, que apresentaram como produto da reação a formação de nitrito em função do tempo. Através desta figura, observa-se uma maior formação do íon nitrito para os catalisadores suportados em alumina e numa razão percentual de 1:1 de metal. Esse resultado pode ser justificado levando-se em consideração que os catalisadores suportados em alumina exerceram uma maior interação metal - suporte, disponibilizando assim, uma menor quantidade de sítios ativos para reação de hidrogenação e apresentado um produto intermediário - o nitrito.

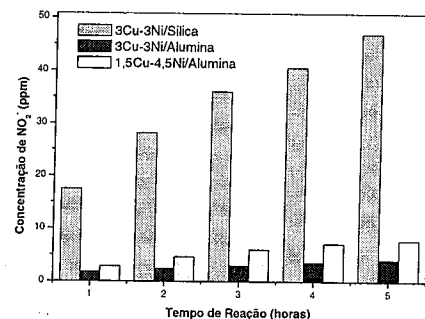


Figura 9. Formação de nitrito em função do tempo sobre diversos catalisadores suportados em sílica e alumina.

Conclusões

No presente trabalho foram sintetizados uma série de catalisadores a base de cobre e níquel suportados em sílica e γ -alumina. Estes catalisadores foram testados na reação de degradação de nitratos em água, apresentando atividade catalítica satisfatória.

Todos os catalisadores sintetizados, com exceção do cobre suportado em alumina, apresentaram atividade catalítica satisfatória. Entretanto, as amostras que apresentavam maiores concentrações de níquel, alcançaram maiores conversões.

Também foi observado que os catalisadores suportados em sílica de modo geral foram mais eficientes na reação de degradação, bem como atuaram como inibidores na formação de nitrito.

Dos dez catalisadores estudados três apresentaram formação de nitritos (3,0% Cu 3,0% Ni/ γ -alumina; 1,5% Cu 4,5% Ni/ γ -alumina, 3,0% Cu 3,0% Ni/ sílica).

Os testes catalíticos também indicaram que se pode obter uma excelente degradação de nitratos em água utilizando-se catalisadores monometálicos de níquel (6,0% Ni/ γ -alumina) e (6,0% Ni/ sílica), ambos nessa condição apresentaram resultados igualmente satisfatórios, 100% de conversão entre 2 e 3 horas de reação, respectivamente.

Com exceção do catalisador 6,0% Ni/ γ -alumina, se observou que os demais catalisadores suportados em γ -alumina apresentaram atividade catalítica na reação de degradação de nitrito inferiores aos semelhantes suportados em sílica.

Agradecimentos

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da UFRN.

Referências Bibliográficas

- PITT, R.; CLARK, S.; FIELD, R. Groundwater Contamination Potential from Stormwater Infiltration Practices. Urban Water, 1999, 1, 217.
- CENTER, L.W. in: Nitrates in Ground water. CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.
- HÖROLD, S., VORLOP, K. D., TACKE, T. & SELL, M. Catal. Today, 1993, 17, 27.
- HÖROLD, S., TACKE, T., VORLOP, K. D. & SELL, M. Environ. Tech. 1993, 14, 931.
- BATISTA, J., PINTAR, A. & Ceh, M. Catal. Lett. 1997, 43, 79.

- ARAÚJO, A. C. P.; MÍDIO, A. F. Nitratos, nitritos e compostos N-nitrosos em alimentos: onde está o problema? SBPC - Ciência e Cultura, 1989, 41, n.10, 947.
- PINTAR, A., BATISTA, J., LEVEC, J. & KAJIUCHI, T. Appl. Catal B. 1996, 11, 81.
- PINTAR, A. & KAJIUCHI, T. Acta Chim. Slovenica, 1995, 42, 431.
- DAUB, K. et al. Chemical Engineering Science, 1999, 54, 1577.
- MOURA, J.A., ARAUJO, A. S., COUTINHO, A. C. S. L., AQUINO, J. M. B., SILVA, A. O. S., SOUZA, M. J. B. Thermal Analysis Applied to Characterization of Copper and Nickel Catalysts. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2005, 79, 435.
- PINTAR, A. Catalysis Today, Catalytic Processes for the purification of drinking water and industrial effluents. 2003, 77, 451.
- PALOMARES, A. E., Prato, J. G., Márquez, F., Coma, A. Denitrification of Natural Water on Supported Pd/Cu Catalysts. Applied. Catalysis B: Environmental, 2003, 41, 3.



Desempenho de catalisadores RuSn suportados em Nb₂O₅ e CeO₂ na hidrogenação do adipato de dimetila

Sabrina M. dos Santos¹, Adriana M. Silva^{1*}, Elizabete Jordão¹ e Marco A. Fraga²

¹Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, DESQ/FEQ/UNICAMP, Cidade Universitária "Zeferino Vaz", Campinas/SP, C.P. 6066, CEP 13083-970, Fax (19) 3788-3946

²Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82/518, Rio de Janeiro/RJ, 20081-312, marcofra@int.gov.br

Resumo-Abstract

A seletividade ao 1,6-hexanodiol foi investigada a partir da hidrogenação do adipato de dimetila em fase líquida (250 °C e 50 bar) sobre catalisadores de RuSn suportados em CeO₂ e Nb₂O₅. Os sistemas foram reduzidos em duas temperaturas distintas, 250 °C e 400 °C. Os catalisadores monometálicos não foram seletivos ao hexanodiol independentemente da temperatura de redução usada. Por outro lado, a formação de diol foi efetivamente verificada nos sistemas bimetalícos, sendo mais favorável quando temperaturas de redução mais baixas foram utilizadas. O principal efeito na produção de diol está relacionado às espécies de estanho. Verificou-se ainda que a extensão do efeito SMSI varia de óxido para óxido, ou seja, o grau de redutibilidade de cada um, bem como sua natureza, são característicos de cada suporte redutível.

The selectivity to 1,6-hexanediol was investigated in the liquid phase hydrogenation of dimethyl adipate, using moderate reaction conditions (250 °C and 50 bar) over RuSn catalysts supported on CeO₂ and Nb₂O₅. The catalysts were reduced at two different temperatures, 250 and 400 °C. The monometallic samples were not selective towards hexanediol regardless of the reduction temperature applied. On the other hand, the production of diol was effectively detected over the bimetallic systems, being more favorable when lower reduction temperatures were used. The main effect on diol formation was associated to tin species present on such systems. It could also be observed that the extension of SMSI effect varies according to the oxide, that is, the support reducibility degree, as well as its chemical nature, seem to be characteristic of each reducible support.

Introdução

Por vários anos, a hidrogenação catalítica de ácidos carboxílicos e seus ésteres (C₃-C₆) vem sendo estudada a fim de se obter resultados promissores na produção de álcoois (1-5). Em particular, a produção de dióis a partir de ácidos dicarboxílicos e seus ésteres é de grande interesse, uma vez que participam como intermediários industriais de vários outros produtos, tais como poliésteres, poliuretanos, vernizes, adesivos, dentre outros. Todavia, a produção de dióis é complicada visto que no curso da reação há a possibilidade de formação de inúmeros subprodutos (1, 6-11).

Tradicionalmente, a hidrogenação de ácidos dicarboxílicos e seus ésteres para a produção de dióis tem sido feita em presença de catalisadores de cobre, mássicos ou suportados (1), porém sob altas pressões de hidrogênio, da ordem de 300 bar. Mais recentemente, alguns estudos mostram que é possível produzir dióis sob condições mais brandas, 50-100 bar (6-11).

Vários fatores podem afetar a seletividade a diol, como por exemplo, a natureza do metal nobre (5). Todavia, é amplamente sabido que catalisadores monometálicos são totalmente não seletivos a dióis (5-11). Catalisadores de Ru promovidos por Sn, por outro lado, parecem ser

altamente promissores (5,10,11). De qualquer forma, o papel principal na ativação da C=O do ácido/éster é atribuído às formas oxidadas de Sn (⁴⁺ ou ²⁺), que são sítios ácidos de Lewis e interagem preferencialmente com a C=O (5, 10,11).

Por outro lado, a interação entre estes metais, sua distribuição na superfície e a redutibilidade do Sn dependem diretamente das propriedades ácido-básicas do óxido no qual são suportados (12).

Há que se considerar ainda o efeito dos suportes classificados como redutíveis. TiO₂, Nb₂O₅, CeO₂. Estes suportes, sob condições de redução em temperatura alta (>300°C), são parcialmente reduzidos, gerando espécies não estequiométricas, as quais migram do suporte para a interface metal-suporte. O fenômeno descrito é denominado de interação forte metal-suporte (SMSI). O efeito benéfico da presença desses óxidos, obtidos principalmente em presença de TiO₂ e CeO₂, sobre a seletividade a álcoois tem sido evidenciado nas reações de hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados e o mecanismo promotor é semelhante ao Sn (3,5). Desse modo, as espécies não estequiométricas do tipo TiO_x ou CeO_x, formadas durante a redução em alta temperatura, polarizariam a C=O, por se tratarem também de sítios ácidos de Lewis, favorecendo, assim, a hidrogenação a álcool. No caso da hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados o aumento da temperatura de redução de catalisadores monometálicos já é suficiente para promover a formação do respectivo álcool segundo o mecanismo descrito (3,5).

Contudo, em trabalhos anteriores de hidrogenação do adipato de dimetila na superfície de catalisadores Ru/TiO₂ foi constatado que o aumento da temperatura de redução não foi suficiente para promover a produção do 1,6-hexanodiol (10,11). De qualquer modo, a redução desse catalisador conduziu a uma supressão na formação de produtos indesejados, formando, basicamente, o éster monometílico do ácido adipico, o qual poderia ser um intermediário na reação para a formação do diol. Em contrapartida, no caso do sistema bimetalico foi constatado que o uso da TiO₂ proporcionou alta seletividade ao 1,6-hexanodiol indicando um efeito sinérgico entre SnO₂ e TiO_x (10,11).

Apesar das inúmeras evidências verificadas oriundas do efeito SMSI, não existe ainda um estudo relativo às variações deste fenômeno à medida que se vai de um óxido redutível para outro.

O presente trabalho avaliou o efeito da temperatura de redução nos catalisadores suportados em óxidos de nióbio (Nb₂O₅) e cério (CeO₂) na reação de hidrogenação do adipato de dimetila usando catalisadores bimetalícos RuSn, visando produzir seletivamente o 1,6-hexanodiol. Seus resultados são comparados com prévios trabalhos realizados por nosso grupo com o sistema RuSn/TiO₂ (10,11).

Experimental

Preparação dos Catalisadores.

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação e co-impregnação com excesso de solvente a partir de precursores clorados. Os óxido redutíveis, Nb₂O₅.nH₂O (CBMM, 78 m²/g) e CeO₂ (Aldrich, 24 m²/g) foram usados como suportes. A carga nominal do Ru foi de 2% e do Sn de 4,7%, em peso, a fim de obter uma razão atômica Ru:Sn de 1:2. Depois de impregnados e secos, os catalisadores foram calcinados a 400 °C por 4 h. Antes do início das reações, as amostras foram reduzidas a 250 °C ou 400 °C por 2 h. O emprego de uma temperatura elevada teve como finalidade caracterizar o efeito de interação forte entre o metal e o suporte (SMSI), avaliando assim o efeito da temperatura de redução.

Testes Catalíticos

As reações de hidrogenação do adipato de dimetila (Aldrich) foram realizadas utilizando-se 1,4 gramas de catalisador previamente reduzido, como descrito no item anterior.

Os testes catalíticos foram efetuados num reator semibatelada (PARR), em meio líquido, utilizando n-dioxano como solvente. A temperatura e a pressão de hidrogênio foram mantidas constantes, 255 °C e 50 bar, respectivamente. A quantidade de substrato introduzida no reator foi de 400 μ mol/L diluídos em n-dioxano, perfazendo um volume total de 100mL.

Antes do início dos testes catalíticos, o catalisador foi ativado *in situ* sob atmosfera de hidrogênio, na temperatura e pressão da reação. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo Thermoquest/Trace, equipado com uma coluna capilar OV-1 (100% dimetil-siloxano). Alguns produtos foram identificados por meio de um espectrômetro de massas modelo CG/MS 5988 A.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra, resumidamente, o esquema da hidrogenação do adipato de dimetila, evidenciando a complexidade da reação, uma vez que podem ser formados inúmeros produtos, tais como lactonas, éter cíclico, álcool, ácido/éster carboxílico, além do produto de interesse, o diol.

A atividade da reação de hidrogenação do adipato de dimetila foi avaliada em termos do consumo do substrato.

As curvas de conversão do adipato de dimetila em função do tempo de reação são apresentadas nas Figuras 2 e 3, mostrando o efeito da temperatura de redução sobre a atividade global dos sistemas monometálicos e bimetalícos suportados em Nb₂O₅ e CeO₂, respectivamente.

* Endereço atual: Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia (INT), Rio de Janeiro
*e-mail: adrianas@int.gov.br

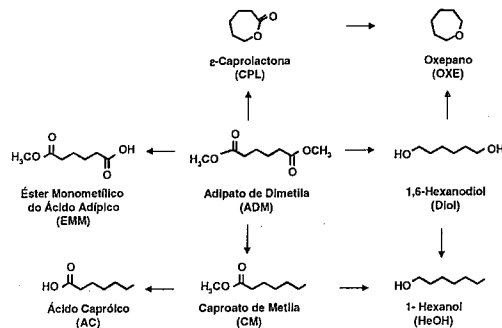


Figura 1. Esquema simplificado da hidrogenação do adipato de dimetila.

De acordo com a Figura 2, pode-se notar que o catalisador monometálico Ru/Nb₂O₅ reduzido a 400 °C foi mais ativo do que o reduzido a 250 °C, sendo o oposto verificado para o sistema Ru/CeO₂.

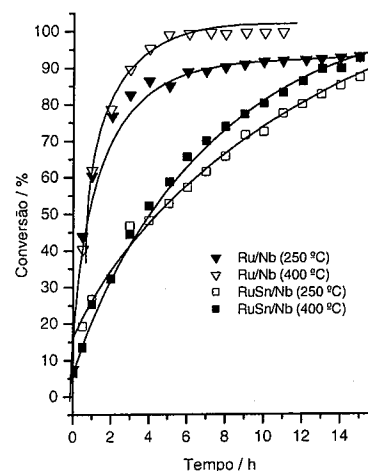


Figura 2. Conversão do adipato de dimetila sobre catalisadores monometálicos e bimetalícos suportados em nióbia para ambas temperaturas de redução.

É interessante notar que o comportamento exibido pelo sistema suportado em nióbia diverge do que geralmente se observa no caso da hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados. Nestes casos, o aumento da temperatura de redução de catalisadores metálicos conduz a um decréscimo da atividade global da reação.

Tal comportamento é atribuído a um recobrimento da área metálica ativa pelas espécies não estequiométricas do suporte (3,5).

Por outro lado, a alta atividade verificada para os catalisadores suportados em nióbia, reduzidos em alta temperatura (400 °C), mostrados neste trabalho, sugere a criação de novos sítios na interface metal-suporte, os quais seriam ativos na reação.

No caso dos catalisadores suportados em CeO₂, Figura 3, o efeito do aumento da temperatura de redução está em acordo com o previsto quando o fenômeno de SMSI é estabelecido, ou seja, nestes sistemas houve um decréscimo na atividade global da reação devido à ação das espécies CeO_x.

A adição de Sn provoca uma queda na atividade independente da temperatura de redução aplicada. Tal fato indica que o efeito do Sn prevalece sobre aquele causado pela temperatura de redução. A menor atividade exibida pelos catalisadores bimetalícos pode ser explicada pela migração dos óxidos de Sn para a superfície dos sítios metálicos de Ru, conforme sugerido na literatura (3).

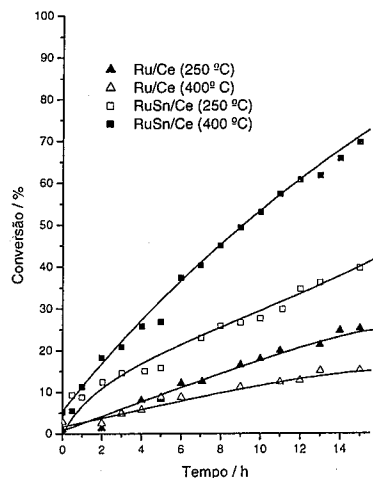


Figura 3. Conversão do adipato de dimetila sobre catalisadores monometálicos e bimetalícos suportados em céria para ambas temperaturas de redução.

As Tabelas 1 e 2 mostram a influência da temperatura de redução sobre a distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila, considerando um período de 10 horas, para os catalisadores suportados em nióbia e céria, respectivamente. Deve-se ressaltar que foram listados somente os produtos de maior interesse,

sendo aqueles provenientes da excessiva hidrogenação do substrato agrupados como outros.

Tabela 1. Seletividade dos produtos (%) sobre catalisadores monometálicos e bimetalícos suportados em Nb₂O₅ (10 horas de reação).

Cat	T _{RED} (°C)	Seletividade (%)					
		HeOH	CPL	AC	CM	Diol	EMM
Ru	250	-	-	1	-	-	11
	400	-	-	5	1	-	-
RuSn	250	3	6	-	23	7	4
	400	2	5	-	16	3	2

HeOH= hexanol, CPL= caprolactona, AC= ácido caprónico, CM= caproato de metila, DIOL= hexanodiol, EMM= éster monometílico do ácido adípico.

Verifica-se que no caso dos catalisadores monometálicos, reduzido em menor temperatura, o principal produto é o éster monometílico do ácido adípico (EMM) indicando que os sítios responsáveis pela hidrogenólise da ligação O-CH₃ do éster são os sítios metálicos de Ru, em acordo com prévios resultados de hidrogenação do adipato de dimetila (6,10,11). Em contrapartida, o aumento da temperatura de redução resulta na supressão da formação do éster monometílico do ácido adípico tanto para os catalisadores suportados em Nb₂O₅ como em CeO₂.

Tabela 2. Seletividade dos produtos (%) sobre catalisadores monometálicos e bimetalícos suportados em CeO₂ (10 horas de reação).

Cat	T _{RED} (°C)	Seletividade (%)				
		HeOH	CPL	CM	Diol	EMM
Ru	250	-	2	2	-	35
	400	-	5	7	-	-
RuSn	250	3	7	19	18	6.0
	400	1	3	16	8	-

HeOH= hexanol, CPL= caprolactona, CM= caproato de metila, DIOL= hexanodiol, EMM= éster monometílico do ácido adípico.

Tal comportamento sugere que os sítios responsáveis pela hidrogenólise da O-CH₃ podem ter sido recobertos pelas espécies reduzidas de NbO_x ou, ainda, que tais espécies estariam promovendo outras reações em detrimento da hidrogenólise. Todavia, verifica-se que a inserção de Sn exibe um comportamento semelhante

sobre a seletividade a EMM, indicando que a queda na seletividade a esse produto é resultado, principalmente, de um bloqueio dos sítios metálicos de Ru pelas espécies SnO_x e NbO_x uma vez que tais espécies tendem a migrar para a superfície metálica.

Pelos resultados mostrados nas Tabelas 1 e 2 verifica-se, nitidamente, que a formação do 1,6-hexanodiol ocorreu somente em catalisadores promovidos por Sn, embora em quantidades muito modestas.

É constatado também que o aumento da temperatura de redução foi negativo sobre a seletividade a diol para ambos os suportes usados.

As Figuras 4 e 5 apresentam a evolução da seletividade ao hexanodiol sobre RuSn/Nb₂O₅ e RuSn/CeO₂, respectivamente, reduzido a 250 °C e 400 °C em 5, 10, 15 h de reação.

De acordo com a Figura 4, a seletividade ao diol para os catalisadores suportados em Nb₂O₅ em 5 h de reação foi muito baixa em ambas as temperaturas de redução, ao redor de 2%. A partir desse período a produção de diol aumentou atingindo somente 8% após 15h. O catalisador reduzido em temperatura alta apresenta evolução semelhante sendo, entretanto, menos expressiva.

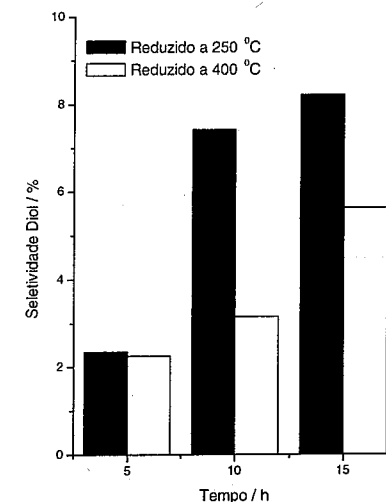


Figura 4. Seletividade ao diol sobre RuSn/Nb₂O₅ durante a reação, para catalisadores reduzidos a 250°C e 400°C.

Para os sistemas catalíticos suportados em céria (Figura 5), a seletividade ao diol na amostra reduzida a 250 °C foi superior a do catalisador reduzido a 400 °C. Nota-se que a produção aumentou gradativamente: em 5h tem-se uma seletividade de 9%, em 10h de 14%, atingindo um máximo de 18% em 15h de reação. Para uma temperatura alta de redução, a produção de diol foi

baixa até 10 h, atingindo apenas 8% em 15 h. A evolução da seletividade a diol é semelhante àquela observada no sistema suportado em nióbia, sendo, entretanto, ligeiramente superior.

É interessante notar que este comportamento difere de resultados anteriores de hidrogenação do adipato de dimetila em presença de catalisadores RuSn/TiO₂ com a mesma razão molar Sn/Ru (10,11).

Nesse caso, o efeito benéfico sobre a seletividade foi atribuído à presença das espécies TiO_x na superfície do catalisador. Todavia, o efeito principal na ativação do grupamento C=O é atribuído ao Sn em suas formas oxidadas, sendo que os óxidos não estequiométricos do suporte atuam sobre a seletividade pela desativação de sítios não seletivos.

Embora os óxidos Nb₂O₅ e CeO₂ sejam também redutíveis, a diferença de desempenho em relação a TiO₂ indica que a extensão do fenômeno SMSI estabelecido durante a redução seja diferente. No caso da Nb₂O₅ é, de fato, relatado que a presença de Sn inibe o efeito SMSI (13). Todavia, até mesmo a amostra Ru/Nb₂O₅ não mostrou evidências de estar ocorrendo o fenômeno de forte interação metal suporte uma vez que a atividade da amostra reduzida em maior temperatura foi superior a da reduzida em menor temperatura.

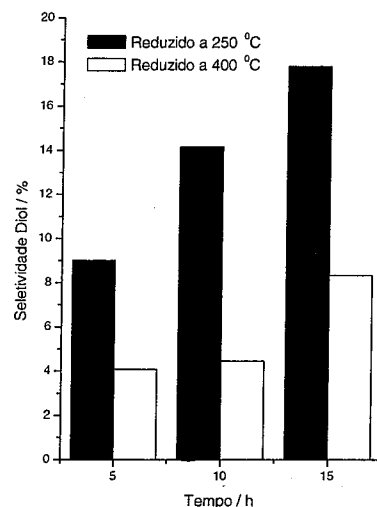


Figura 5. Seletividade ao diol sobre RuSn/CeO₂ durante a reação, para catalisadores reduzidos a 250°C e 400°C.

Os resultados desse trabalho são consistentes com essa observação, uma vez que temperaturas altas de redução não levaram à perda de atividade ou benefícios quanto à seletividade à hidrogenação do grupamento carbonila.

No que diz respeito à céria, o estabelecimento do efeito SMSI pode ser sugerido. Porém, o grau de redução do suporte bem como a natureza das espécies não estequiométricas formadas parecem estar diretamente relacionadas à natureza química do óxido.

Conclusões

Este trabalho mostra que sistemas bimetálicos RuSn levam efetivamente a alguma seletividade a 1,6-hexanodiol. Além disso, o desempenho dos catalisadores revelou que a extensão do efeito SMSI varia de óxido para óxido, ou seja, o grau de redutibilidade de cada um bem como sua natureza, são característicos de cada suporte redutível.

Agradecimentos

Agradecemos a CAPES pelo auxílio financeiro concedido através de bolsa.

Referências Bibliográficas

1. T. Turek e D. L. Trimm, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1994**, 36 (4), 645.
2. A. B. Silva, E. Jordão, M. J. Mendes e P.Fouilloux, *Appl. Catal. A* **1997**, 148, 253.
3. P. Gallezot e D. Richard, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1998**, 40 (1&2), 81.
4. M. J. Mendes, O. A. A. Santos, E. Jordão e A. M. Silva, *Appl. Catal. A*, **2001**, 217, 253.
5. A. M. Silva, O. A. A. Santos, M. J. Mendes, E. Jordão e M. A. Fraga, *Appl. Catal. A*, **2003**, 241, 155.
6. S. M. Santos, A. M. Silva, E. Jordão e M. A. Fraga, *Catal. Comm.*, **2004**, 5, 377.
7. M. Toba, S. Tanaka, S. Niwa, F. Mizukami, Z. Koppány, L. Guzzi, K-Y Cheah, T-S Tang, *Appl. Catal. A*, **1999**, 189, 243-250.
8. M. Deshpande, V.V. Buwa, C.V. Rode, R.V. Chaudhari, P.L. Mills, *Catal. Comm.* **2002**, 3, 269-274.
9. Y. Hara e K. Endou, *Appl. Catal. A*, **2003**, 239, 181.
10. A. M. Silva, S. M. Martins, E. Jordão e M. A. Fraga, anais do *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2004**, Mérida, México.
11. A. M. Silva, S. M. Martins, E. Jordão e M. A. Fraga, *19th North American Catalysis Society Meeting*, **2005**, aceito para apresentação oral.
12. A. Aurox, D. Sprinceana, e A. Gervasini, *J. Catal.* **2000**, 195, 140.
13. D. A. Aranda, F. B. Passos, F. B. Noronha e M. Schamal, *Catal. Today* **1993**, 16, 397.



Desenvolvimento de Protótipo de SOFC: atividade do eletro-catalisador e desempenho da célula.

Cláudio P. de Cerqueira,¹ Marcelo G. F. de Alencar,¹ Marcos A. Silva,¹ Raigenis P. Fiúza,¹ Jeeves L. dos Santos,¹ Jaime S. Boaventura.¹

¹ Instituto de Química, UFBA, Campus de Ondina, 40190-270 Salvador-BA bventura@ufba.br

Resumo-Abstract

As células a combustível permitem a produção de energia sem a restrição termodinâmica de conversão de calor em trabalho. A célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC), na qual o combustível pode ser convertido a hidrogênio diretamente no ânodo, apresenta grande potencial tecnológico. O principal elemento da SOFC é a pastilha A/E/C: Ânodo/Eletrólito/Cátodo, toda sinterizada a alta temperatura. Para a obtenção de uma pastilha adequada, é necessária a sinterização de camadas com características mecânicas e texturais apropriadas, exigindo excelente junção entre elas. Este trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar eletro-catalisadores bem como protótipos de células combustível tipo SOFC, utilizando esses catalisadores como ânodo.

Fuel cells convert chemical into electrical energy without the thermodynamic restriction of heat to work conversion. Solid oxide fuel cell (SOFC), that may produce hydrogen from the fuel directly on the anode, presents great technological potential. The major SOFC component is the anode/electrolyte/cathode structure, which is sinterized at high temperature. An adequate assembly requires sinterized layers with appropriate mechanical and textural properties and excellent junction between them. This work aims at developing and evaluating electro-catalysts, as well as SOFC prototypes using these catalysts as anode.

Introdução

A célula a combustível é a melhor alternativa para uma geração mais eficiente e mais limpa de eletricidade. Entre os vários tipos, a célula a combustível de óxido sólido (SOFC) desperta muito interesse, pois oferece uma ampla margem de aplicações, flexibilidade na escolha do combustível, elevada eficiência e a possibilidade de reforma interna [1-5]. Assim a SOFC apresenta alto potencial para a produção de energia elétrica a partir de combustíveis baratos [6].

A SOFC típica, utilizando sempre óxidos metálicos quimicamente estáveis, é constituída de quatro elementos principais: um substrato do eletrólito, com eletrodos de combustível (ânodo) e de ar (cátodo), e interconectores elétricos para completar o circuito de corrente. O ânodo é produzido a base de um *cermet* de níquel desopositado em zircônia; o eletrólito constituído de zircônia estabilizada; o cátodo utiliza manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM); e os interconectores feitos de cromita dopada com lantânio. A temperatura de operação da SOFC varia de 800 a 1000°C, podendo ser alimentada por uma variedade de

combustíveis, como hidrogênio, metano e etanol [6,7]. O *cermet* de Ni/YSZ (zircônia estabilizada com ítria) apresenta várias propriedades desejáveis, como elevada condutividade e boa estabilidade microestrutural [8]. Uma pilha de SOFC inclui uma pluralidade de células unitárias, cada uma consistindo em um substrato do eletrólito, com ânodo, cátodo, interconectores, coletores de corrente e vedantes. Os eletrodos têm uma estrutura porosa e o eletrólito apresenta uma estrutura densa, não permitindo a permeação de gases [7]. O melhor combustível para uma pilha de SOFC é o hidrogênio, mas outros podem ser usados, incluindo metano, etanol e hidrocarbonetos pesados, como combustível de jato (JP8); vapor de água é tipicamente adicionado à fonte do combustível [9].

Xue, Yamanis e Donaldson [7] destacam a importância do coeficiente da expansão térmica (CET) dos materiais para aplicação adequada em SOFC. Matus et al. [3] apresentam vários requerimentos para correta operabilidade de unidades de SOFC: alta densidade de potência, compatibilidade dos materiais usados do sistema de SOFC para que entre rapidamente em

operação. Considerações econômicas impõem também o uso de materiais intrinsecamente baratos e novas arquiteturas da membrana. Elangovan e Khandkar [5] observam que a alta temperatura de operação da SOFC é desafio especial à estabilidade do ânodo. A fase metálica de níquel parece ser ainda o melhor material do ânodo para a oxidação do combustível, sendo a principal desvantagem sua elevada expansão térmica.

Pham et al. [4] prevêem que, apesar de demonstrações bem sucedidas, a comercialização da SOFC não ocorrerá imediatamente, devido ao preço proibitivo. Novas arquiteturas, como a SOFC planar, podem apresentar alternativas mais atraentes. Matus et al. [3] sugerem uma nova configuração de SOFC, na qual uma liga metálica porosa é o suporte mecânico do filme eletrolítico, servindo também como conexão elétrica; a eletrocatálise é desempenhada por uma fina camada (10-15 µm) de Ni/YSZ.

A caracterização de SOFC tem-se mostrado muito complexa. Lee et al. [8] desenvolveram técnicas de análise quantitativa de micro-fotografias obtidas por MEV para a caracterização de ânodos de SOFC. Esses autores observaram que a condutividade elétrica do cermet, fator de polarização ôhmica, é controlada pela conexão da fase condutora, enquanto a permeabilidade do ânodo, causa de perdas por polarização difusional, é controlada pela conexão apropriada dos poros do material. Liu e Jiao [10] estudaram um espécime da conexão do ânodo e eletrolítico de SOFC testada por mais de 1800 horas. Ao longo da fronteira entre o ânodo e eletrolítico, acumulou-se uma fase de impureza com estrutura vítrea amorfa, composta principalmente SiO₂ e, em menor teor, óxidos de sódio, cálcio, zircônio e vanádio.

Experimental

Neste trabalho foram desenvolvidos quatro protótipos de células combustíveis: SOFC-UFBA-CATY-1/04, SOFC-UFBA-CATY-2/04, SOFC-UFBA-CATA02-3/04, SOFC-UFBA-CATMC-4/05, buscando-se sempre uma melhoria constante principalmente na preparação do conjunto Ânodo/Eletrolítico/Cátodo (A/E/C).

SOFC-UFBA-CATY-1/04

O eletro-catalisador (CATY) que constitui o ânodo desta célula foi uma camada porosa de 0,6 g, composto de 35% NiO (Merk, 100 mesh) e 65% YSZ (10% Y₂O₃ em ZrO₂, NexTech, 100µm); no ânodo ocorrem as reações de formação e oxidação do hidrogênio, produzindo eletricidade. O eletrolito foi uma camada densa com 0,2 g de YSZ, responsável pelo transporte de O²⁻ e separação do ar e combustível. O cátodo foi uma camada porosa com 0,4 g de perovskita a base de óxido misto de manganês, lantânio e estrôncio (LSM, NexTech). A porosidade do ânodo e cátodo foi obtida pela adição de grafite Synth, finamente pulverizado. As

camadas foram dispostas alternadamente em um molde de aço (diâmetro de 1,3 cm) e prensada a 165 kgf/cm².

Em seguida o conjunto foi sinterizado a 1320°C, com rampas de aquecimento e resfriamento, obtendo-se a pastilha da figura 1. Após sinterização, o material apresentou contração linear de 40% e porosidade de 20%.

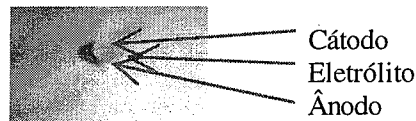


Figura 1. Estrutura Ânodo/Eletrolítico/Cátodo (A/E/C) via moldagem por pressão e sinterização a 1320°C.

A pastilha foi montada em uma placa perfurada de alumina, por meio de cimento de alta temperatura; os coletores de corrente foram telas de platina, mecanicamente coladas à pastilha (Figura 2).

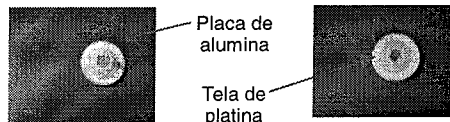


Figura 2. Montagem da célula numa placa de alumina e fixação da tela de platina.

A pastilha encontra-se na extremidade em contacto com ar de um reator tubular concêntrico, confeccionado em alumina. O combustível é alimentado pelo tubo interno. O circuito elétrico é fechado por fios de platina. A figura 3 mostra a SOFC unitária, reator com pastilha A/E/C e o forno onde a mesma foi instalada. O NiO foi reduzido *in situ* a 950°C com o combustível (10% molar de H₂ em He). A SOFC foi operada a várias temperaturas, a 1 bar e 1 mL/s de combustível.

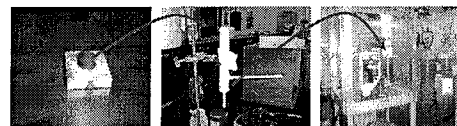


Figura 3. SOFC unitária, reator com pastilha, forno.

SOFC-UFBA-CATY-2/04

A montagem dessa célula ocorreu em duas etapas: primeiro montou-se o CATY, ânodo da célula (NiO/YSZ+grafite), juntamente com o eletrolito (YSZ), seguindo o mesmo procedimento e proporções da SOFC-UFBA-CATY-1/04. O conjunto foi prensado a 165 kgf/cm² e sinterizado a 1320°C. A segunda etapa foi à síntese do cátodo; inicialmente, preparou-se uma pasta

contendo 0,6 g de LSM, 0,4 g de YSZ, 0,4 g de grafite, 0,4 mL de dispersante (Rohm & Haas, D-3005), 0,8 mL de água e 0,8 mL de ligante (Rohm & Haas, B-1000). Em seguida, essa massa foi fixada à pastilha ânodo/eletrolito e então todo o conjunto foi novamente sinterizado a 1250°C.

Nesta célula grande atenção foi dirigida à conexão entre os eletrodos, principalmente o ânodo, e a tela de platina (coletor de corrente). Neste caso uma pequena tela de platina, dobrada sobre si mesma, foi cuidadosamente colocada entre o eletrodo e a tela de platina coletora de corrente. A primeira tela funcionava como uma mola entre o eletrodo e o coletor, mantendo constantemente uma interligação entre esses dois elementos; a grande vantagem desse sistema está no fato que o aumento de temperatura de operação beneficia a conexão, ao dilatar a primeira mola e aumentar a tensão entre o eletrodo e a segunda tela. Esta tela de platina foi fixada ao eletrodo, colando sua bordas ao anel de alumina no qual o conjunto A/E/C foi montado; para a colagem foi utilizada uma cola cerâmica de alta temperatura, fornecida pela Aremco.

SOFC-UFBA-CATA02-3/04

O ânodo dessa célula foi preparado com outro eletro-catalisador (CATA02), contendo cobalto. O suporte para o CATA02 foi preparado como segue: 1,5 g de nitrato de cobalto [Co(NO₃)₂.6H₂O] (Merck) foi mecanicamente misturado com 5,0 g de YSZ e calcinado a 850°C por 3 horas, obtendo-se um sólido contendo 7% em massa de CoO em YSZ. O objetivo da impregnação em separado do cobalto foi à obtenção de maior dispersão do metal. O sólido Co/YSZ (2,8 g) foi misturado com 6,2 g de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂.6H₂O] (Merck) e 2,6 g de ácido cítrico (Merck); toda a mistura foi calcinada em ar a 1000°C por uma hora, obtendo-se o catalisador CATA02. O ânodo foi preparado com 3 g do eletro-catalisador e 1,5 g de grafite. O eletrolito foi uma fina camada de 0,5 g de YSZ. O cátodo foi formado pela mistura de 0,6 g de LSM, 0,4 g de YSZ e 0,4 g de grafite.

A montagem da célula ocorreu pela prensagem do conjunto A/E/C com as telas de platina sob uma pressão de 165 kgf/cm². O destaque na montagem desta célula foi com relação aos coletores de corrente (tela de platina), pois os mesmos foram prensados mecanicamente com o ânodo e o cátodo, sem a utilização de nenhum material colante. Em seguida o conjunto foi sinterizado a 1320°C.

SOFC-UFBA-CATMC-4/05

O conjunto ânodo/eletrolito dessa célula foi preparado separadamente, mas de modo semelhante à SOFC-UFBA-CATA02-3/04; no entanto, o ânodo foi preparado com 1,4 g da mistura Co/YSZ acrescido de 1,1 g de NiO (CATMC) e 0,7 g de grafite. Além disso, para evitar dilatação diferencial entre as duas camadas, produzindo trincas, a pastilha foi colocada em um anel de alumina durante a sinterização. O cátodo foi preparado seguindo

o mesmo procedimento utilizado para a SOFC-UFBA-CATY-1/04. O principal diferencial desta célula foi a junção das telas de platina e os eletrodos, coladas utilizando-se uma tinta de platina (Heraeus, CL11-5349), para melhorar a condução elétrica da interface, e cola cerâmica de alta temperatura, para melhorar a resistência mecânica da adesão. O conjunto foi termicamente tratado a 1100°C.

Caracterização dos catalisadores

Testes catalíticos.

Os testes catalíticos foram executados a pressão atmosférica em um micro-reator de quartzo de leito fixo, aquecido por um forno eletronicamente controlado. Inicialmente, os catalisadores foram reduzidos *in situ* por uma mistura 10% molar de H₂ em N₂ a temperatura de 850°C e vazão de 60 mL/min. A massa de catalisador usada nos testes catalíticos foi de 100 mg. A reação de reforma a vapor foi conduzida entre 700 a 850°C, alimentando-se o reator com 60 mL/min de 30% molar de CH₄ em N₂, adicionando-se vapor por meio de um saturador a 50°C. A figura 4 mostra o desenho esquemático do teste catalítico, que consiste dos seguintes componentes: suprimento de reagentes (1-3); controles de pressão e fluxo (4-12, 21); saturador (13-15); controle de temperatura (16,20); forno (17); reator (18,19); sistema de análise (22-25).

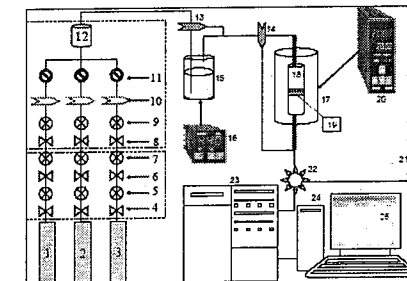


Figura 4. Diagrama esquemático do sistema de avaliação catalítica.

Redução termoprogramada (TPR)

Os testes de TPR foram realizados com uma mistura 5% molar de H₂ em N₂. A redução foi monitorada em função do consumo de hidrogênio, utilizando um detector TCD.

Difração de Raios-X (DRX)

Os catalisadores foram também submetidos ao teste de DRX, utilizando um difratômetro SHIMADZU XRD 6000, a uma velocidade de varredura de 1 grau por minuto.

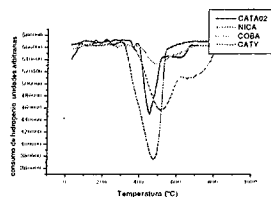
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os conjuntos A/E/C foram caracterizados por técnicas de MEV, utilizando um microscópio eletrônico SHIMADZU SS-550. Os espécimes foram previamente recobertos com uma fina camada de ouro.

Resultados e Discussão

Caracterização e avaliação dos eletro-catalisadores

As amostras CATY e CATA02 foram analisadas por TPR com os resultados apresentados na figura 5. A figura também apresenta resultados para o suporte de YSZ cobaltado (COBA, 7% massa de Co em YSZ) e um catalisador preparado a partir de YSZ e nitrato de níquel



(Merk) (NICA, 44% em massa de NiO em YSZ), ambos para efeito de comparação.

Figura 5. Perfil de TPR para os catalisadores CATA02, CAT2, Co/YSZ (COBA) e Ni/YSZ (NICA).

O CATA02 apresenta duas temperaturas de redução; uma bem definida a 457°C e outra se iniciando em torno de 550°C até aproximadamente 700°C. Para comparação, o NICA e o COBA apresentam perfil semelhante, mas com temperaturas deslocadas em torno de 50°C. O CATY apresenta um único pico de redução a 478°C. A diminuição da temperatura de redução do níquel no CATA02 sugere que o cobalto presente no catalisador facilite esse processo e assim aumentando a sua ação catalítica.

A figura 6 mostra o espectro de Raios-X para o catalisador CATA02, indicando que a amostra é cristalina, com bandas típicas para o NiO e YSZ. Entretanto as bandas de CoO estão ausentes dos espectros, apesar da intensa cor azul-cobalto da amostra, sugerindo que o cobalto se dispersou sobre YSZ, sem a

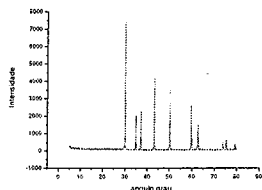


Figura 6. Espectro de difração de raios X do CATA02.

formação de cristallitos.

CATA02 e CATY foram avaliados para a reação de reforma a vapor do metano. O CATA02 é um catalisador bimetalico (cobalto e níquel sobre YSZ) preparado a partir dos nitratos metálicos, em presença de ácido cítrico, usado no protótipo 3 de SOFC. O CATY foi o eletro-catalisador utilizado nos primeiros modelos de célula estudados neste trabalho, sendo preparado pela mistura mecânica de NiO e YSZ. A figura 7 apresenta os resultados de atividade em função da temperatura; a abscissa (H_2/CH_4) representa a relação entre as áreas de H_2 e CH_4 obtidas por análise cromatográfica dos efluentes do reator. O CATA02 apresenta atividade muito superior ao CATY na reforma a vapor do metano. Os resultados mostram o efeito benéfico tanto do método de preparação do catalisador, como da adição de cobalto, permitindo obter-se catalisadores com elevada atividade.

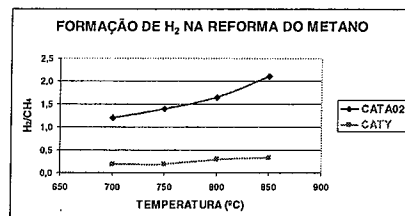


Figura 7. Avaliação Catalítica para a reação de reforma a vapor do metano (CATA02 e CATY).

Avaliação dos Protótipos de SOFC

SOFC-UFBA-CATY-1/04.

A SOFC foi operada a várias temperaturas, a 1 bar e 1 mL/s de combustível (10% molar de H_2 em He), obtendo-se a curva da figura 8. A tensão em circuito aberto foi aproximadamente 500 mV a 950°C, decaindo com a temperatura e aumentando com a concentração de hidrogênio (pontos vermelhos).

Esse protótipo de célula unitária do tipo SOFC não forneceu nenhuma corrente, suspeitando-se que os contatos entre os eletrodos cerâmicos e os coletores de corrente não apresentaram o desempenho necessário. Esses contatos elétricos são elementos críticos nas células do tipo SOFC, por duas razões principais. Primeiro, é um contato elétrico entre materiais de base cerâmica (o ânodo de YSZ e o cátodo de LSM, sinterizados a alta temperatura) e um metal. Segundo, as dificuldades mecânicas e elétricas relacionadas a alta temperatura de operação do equipamento (acima de 800°C).

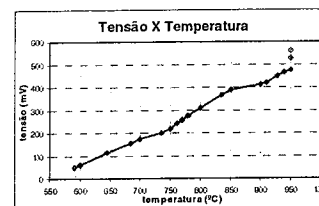
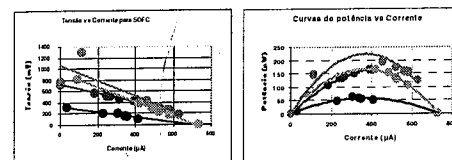


Figura 8. Desempenho de SOFC operada com H_2 em He.

SOFC-UFBA-CATY-2/04

A SOFC foi operada a várias temperaturas, a 1 bar e 1 mL/s de combustível (hidrogênio ou metano, a 850°C e 950°C). A figura 9 apresenta as curvas de tensão e potência versus corrente para a célula; a tensão foi medida entre o ânodo e cátodo; a corrente foi medida entre os eletrodos da célula com uma caixa de resistência em série com o amperímetro. A tensão varia linear e inversamente com a corrente, para todas as temperaturas e combustíveis. Além disso, a tensão produzida pela célula aumenta com o aumento da temperatura de operação. Em todos os casos, a célula operando a hidrogênio apresentou tensão superior quando comparada à operação com metano. A potência da célula apresenta um comportamento típico para esse tipo de equipamento, isto é, mostrando inicialmente um aumento de potência e em seguida um decréscimo, passando por um máximo. Em todos os casos, a célula mostra maior potência para temperatura mais elevada e quando operando com hidrogênio em relação ao metano. Uma observação interessante é que o desempenho da célula operando a metano a 950°C é bastante semelhante à mesma operando com hidrogênio a 850°C. Além disso, a potência máxima ocorreu sempre à mesma corrente, independentemente da temperatura ou combustível.

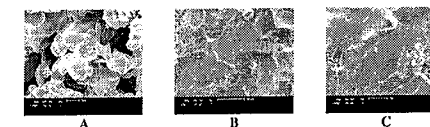


hidrogênio a 950°C, hidrogênio a 850°C, metano a 950°C e metano a 850°C

Figura 9. Curvas de desempenhos para a SOFC-UFBA-CATY-2/04 operando com metano ou hidrogênio.

A figura 10-A mostra a micrografia da fratura do ânodo usado para a SOFC-UFBA-CATY-2/04. O material se apresenta poroso, devido à adição da grafite. Os poros apresentam uma dimensão da ordem de 5 μ . A figura 10-B mostra a micrografia da fratura do eletrólito com ampliação x90. O material apresenta-se denso, sem

presença de poros, sugerindo uma estrutura cristalina cúbica. Essa forma cristalina do YSZ é a forma condutora de íons desse material e, portanto adequada para a formação do eletrólito. Bastante interessante é a comparação entre as micrografias das 10-B e 10-C. A primeira delas foi ampliada em 90 vezes enquanto a segunda tem uma ampliação de 6000 vezes, isto é um fator de ampliação de mais de 50. Entretanto, dificilmente observa-se alguma diferença estrutural entre elas. Ambas apresentam um sólido denso, com arestas cristalinas bem definidas e alguns orifícios. Essa semelhança entre as micrografias em várias ampliações sugere que o material replique a sua estrutura cristalina de dimensões micrométrica para maior escala, como ocorre nos cristais bem formados. Os pequenos orifícios no material são direcionados no sentido perpendicular à fratura, sem mostrar, entretanto aspectos de formação de continuidade, ou seja, a formação de canais. Além disso, o material não apresenta nenhuma formação de poro no sentido transversal à fratura, que poderiam permear entre



o cátodo e ânodo da célula.

Figura 10. MEV para SOFC-UFBA-CATY-2/04. A-ânodo, B- eletrólito x90, C- eletrólito x6000.

SOFC-UFBA-CATA02-3/04

Esse protótipo foi testado em condições semelhantes à SOFC-UFBA-CATY-2/04, entretanto, o mesmo foi operada apenas a temperatura de 850°C, alimentada por 1 mL/s de 10% molar de hidrogênio diluído em nitrogênio. A figura 11 apresenta as curvas de desempenho do dispositivo (tensão e potência versus corrente). A corrente deste modelo atingiu 1,2 mA, em torno de 50% superior ao limite do modelo anterior; não sendo possível atingir valores ainda maiores devido a resistências dos terminais elétricas; a interligação do coletor de corrente e os medidores elétricos se deu por fio de platina de 0,1 mm de diâmetro, o qual atravessava o forno a temperatura de operação. A tensão variou linear e inversamente com a corrente, com valores inferiores ao observado para o modelo anterior. A potência do equipamento apresentou comportamento, tanto qualitativo quanto quantitativo, semelhante ao modelo SOFC-UFBA-CATY-2/04. A SOFC-UFBA-CATA02-3/04, entretanto apresentou baixo valor de sobre-potencial, em torno de 200 mV à corrente de 1 mA; esse valor demonstra uma redução considerável das resistências internas do dispositivo entre esse modelo e o anterior.

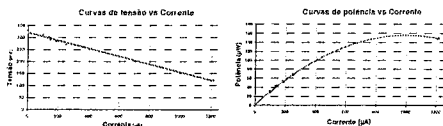
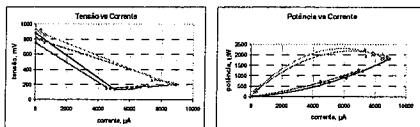


Figura 11. Curvas de desempenho para a SOFC UFBA-CATA02-3/04 operando com hidrogênio a 950°C.

SOFC-UFBA-CATMC-4/05

O protótipo foi testado em condições semelhantes à SOFC-UFBA-CATY-2/04, a várias temperaturas e utilizando metano ou hidrogênio como combustível, diluído a 50% molar em nitrogênio. A vazão de alimentação total foi mantida em 2 mL/s. A figura 12 apresenta as curvas de desempenho do dispositivo (tensão e potência versus corrente). A potência elétrica do novo protótipo foi bastante elevada, em torno de uma ordem de grandeza superior ao modelo anterior. Tanto a potência como a tensão mostrou-se independente do combustível utilizado. A tensão variou inversamente linear com a corrente a 950°C, mostrando-se constante a partir de uma corrente de 5 mA a 850°C. A curva de potência apresenta máximo somente a 950°C.



Hidrogênio a 950°C, hidrogênio a 850°C, metano a 950°C e metano a 850°C

Figura 12. Curvas de desempenhos para a SOFC-UFBA-CATMC-4/05 operando com metano ou hidrogênio.

A figuras 13 mostra micrografias obtidas por MEV para o conjunto A/E/C desse modelo. Inicialmente, observa-se a alta porosidade dos eletrodos (cátodo e ânodo) e alta densificação do eletrólito, o qual mediu 500 µm de espessura. As interfaces entre os eletrodos e o eletrólito mostram-se claramente definidas, mas sem solução de continuidade aparente; além disso, o cátodo apresenta pequenos cristais cúbicos, espaçados, do YSZ adicionado à mistura. A superfície exposta do ânodo reflete também a sua alta porosidade, enquanto a cola de platina adicionada à superfície do ânodo apresenta inúmeras fissuras que permitem o acesso do combustível ao mesmo.

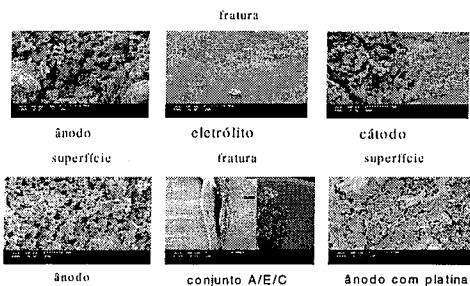


Figura 13. MEV para SOFC-UFBA-CATMC-4/05.

Conclusões

A adição de cobalto a eletro-catalisadores de níquel suportado em YSZ aumenta significativamente sua atividade para a reação de reforma. O efeito benéfico decorre provavelmente devido a maior facilidade de redução do níquel em presença do cobalto. Esses eletro-catalisadores foram utilizados como ânodos em protótipos de SOFC desenvolvidos no trabalho.

Os protótipos mostraram aprimoramento contínuo, tanto na preparação do conjunto A/E/C como nas interconexões elétricas. A técnica desenvolvida permitiu a síntese de eletrodos porosos e eletrólito denso, com interfaces bem construídas.

O protótipo SOFC-UFBA-CATMC-4/05, reunindo todos os aperfeiçoamentos desenvolvidos, converteu satisfatoriamente energia química em elétrica. O dispositivo operou alimentado a hidrogênio ou metano, com desempenho equivalente.

Agradecimentos

Rede Norte/Nordeste de Catálise (RECAT), CTPETRO/FINEP/CNPq, Rohm & Haas.

Referências Bibliográficas

1. S. Assabumrungrat, V. Pavaraajarn, S. Charojrochkul, N. Laosiripojana, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 6015
2. R. Bove, P. Lunghi, N. M. Sammes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 181
3. Y. B. Matus, L. C. de Jonghe, C. P. Jacobson, S. J. Visco, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 443
4. A. Q. Pham e R.S. Glass, U. S. Patent 6,803,141, 2004.
5. S. Elangovan e A. C. Khandkar, U. S. Patent 6,099,985, 2000.
6. L. A. Xue, J. Yamanise R. Donaldson, U. S. Patent 5,807,642, 1998.
7. Y. S. Yoo, Y. H. Han, T. K. Kang, U. S. Patent 6,593,020, 2003.
8. K.-R. Lee, S.H. Choi, J. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee, *Journal of Power Sources* 140 (2005) 226.
9. B. Fasano, K. M. Prettyman, U. S. Patent 6,051,330, 2000.
10. Y.L. Liu, C. Jiao, *Solid State Ionics* 176 (2005) 435.



Desenvolvimento de SOFC a Etanol: Estudo da reforma do etanol e desempenho da célula.

Marcos A. Silva,¹ Cláudio P. de Cerqueira,¹ Marcelo G. F. de Alencar,¹ Daniele R. Souza,¹ Jaime S. Boaventura.¹

¹ Instituto de Química, UFBA, Campus de Ondina, 40190-270 Salvador-BA bventura@ufba.br

Resumo-Abstract

Catalisadores a base de níquel e cobalto suportados em zircônia estabilizada por ítria (YSZ) foram desenvolvidos, caracterizados e utilizados para a produção de hidrogênio a partir de etanol. O teor de metal desses catalisadores foi em torno de 35% em massa, apresentando boa atividade a partir de 400°C. Esses catalisadores foram utilizados como ânodos de células a combustível do tipo SOFC, com protótipos desenvolvidos nesse estudo; as estruturas ânodo/eletrólito/cátodo foram caracterizadas por MEV. A SOFC foi operada com hidrogênio, metano e etanol, mostrando bom desempenho com este combustível. A mistura de etanol e metano também foi testada, apresentando resultados promissores para a produção de energia elétrica.

Catalysts based on nickel and cobalt supported on yttria stabilized zirconia were developed, characterized and used in the hydrogen production from ethanol. These catalysts had metal contents of c.a. 35% in weight and presented high activity above 400°C. The developed catalysts were also used as anode of solid oxide fuel cells (SOFC); the SOFC prototypes were developed and manufactured in this work. The anode/electrolyte/cathode structures were characterized by SEM. The SOFC was operated with hydrogen, methane and ethanol, presenting good performance with the latter combustion. The ethanol and methane mixture was also tested and showed very promising results for the production of electrical energy.

Introdução

As células combustíveis são os processos alternativos mais eficientes e mais limpos para a geração de eletricidade. Entre os vários modelos, a célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC) atrai especial interesse [1]. A alta temperatura de operação da SOFC (acima de 650°C) permite reformar diretamente o combustível no ânodo e oferece elevada flexibilidade na escolha do combustível. Várias opções de combustível, tais como gás natural e etanol, são consideradas exequíveis para a operação da SOFC, oferecendo uma dimensão ecológica significativa no problema da conversão eficaz da energia. Um diferencial do etanol é a possibilidade de sua produção por biomassa. Assim, o etanol pode ser considerado uma alternativa economicamente atraente como fonte de energia verde, apresentando baixas emissões e uma combustão controlada, com impactos positivos tanto na economia como no ambiente. O sistema de reformador a vapor e SOFC alimentado a etanol alcança eficiência teórica na faixa de 84 a 93%, operando entre 800 a 1200 K [2,3].

No Brasil, por causa da produção elevada do etanol, há um forte interesse no desenvolvimento de sua utilização em células a combustível. Além disso, é um combustível renovável, que não contribui com o aumento do efeito estufa [4].

Goula *et al.* investigaram a reforma a vapor do etanol para a produção de um gás rico em hidrogênio, catalisada por paládio suportado em alumina, encontrando que a seletividade a hidrogênio foi proporcional à relação água/etanol, sendo completamente convertido a baixas temperaturas. Seletividades a hidrogênio de 95% foram obtidas próximo a 650°C; a concentração do monóxido de carbono exibe um mínimo próximo a 450°C. A formação de carbono é insignificante para relações água/etanol maior à estequiométrica [5]. Liguras *et al.* estudaram catalisadores suportados de ródio, rutênio, platina e paládio para a reforma do etanol entre 600 a 800°C, observando que o Rh é significativamente mais ativo e seletivo para a formação de H₂ e CO [6]. Cavallaro *et al.* estudaram a conversão total do etanol em Rh/Al₂O₃ a 650°C, com produção de 40 e 10% de CO

e CH₄, respectivamente. Em concordância com predições de equilíbrio, o aumento da temperatura resultou no aumento da quantidade do CO no gás reformado [7, 8].

Haga *et al.* [9] investigaram a reforma do etanol a 400°C em catalisadores suportados em vários metais de transição, concluindo que Co/Al₂O₃ era o catalisador mais efetivo para a reforma total, com 8 e 6% de CO e CH₄, respectivamente. A mesma reação foi estudada por meio de um catalisador de cobalto sobre ZrO₂, MgO, SiO₂ e Al₂O₃ [10]; o último sistema foi também preparado usando diversos precursores do cobalto [11]. Observou-se que, enquanto a atividade para a conversão do etanol era independente dos materiais de partida, a seletividade para hidrogênio era relacionada ao tamanho do cristalito de cobalto. Trabalhos complementares mostraram que suportes com propriedades ácidas e baixas cargas de cobalto promovem a desidratação do etanol para eteno [12]. Por outro lado, os catalisadores de Co/SiO₂ ou Co/MgO impedem a formação de eteno, mas a distribuição de produto (H₂, CO, CO₂ e CH₄) depende das condições da reação [13]. Batista *et al.* [4] estudaram a reforma do etanol com Co/Al₂O₃ e Co/SiO₂, teor de cobalto entre 8 a 18 % em massa, mostrando uma conversão maior do que 70% a 400°C, a qual aumentava com o teor de cobalto. Kaddouri e Mazzocchia [14] utilizaram óxidos do cobalto suportados em SiO₂ e Al₂O₃; atividade catalítica elevada foi obtida para a reforma do etanol com 8% em massa do metal. A distribuição dos produtos da reação foi dependente da natureza do suporte e do método de preparação dos catalisadores. Llorca *et al.* [16] utilizando ZnO e Co/ZnO preparado por impregnação de Co₂(CO)₈, mostraram que acetaldeído era o produto inicial da reforma do etanol; o cobalto favorece a reforma do acetaldeído, através da quebra de ligações C-C [15]. A adição de sódio a esses catalisadores reduziu a deposição de carbono. A respeito do mecanismo da reação, Cavallaro *et al.* [17] observaram que o acetaldeído, formado pela dehidrogenação do etanol, era decarbonilado produzindo CH₄ e CO, enquanto o eteno, produzido pela desidratação, era convertido a metano. Sun *et al.* [18] estudaram níquel suportado em Y₂O₃, apresentando elevada atividade para a reforma do etanol, com conversão constante de 98% e seletividade a hidrogênio de 38% e 55%, a 300 e 380°C, respectivamente. A 600°C, a conversão atinge 100%, com seletividade de 58%. Tsiakara e Demin [19] apresentaram uma análise termodinâmica sobre a utilização do etanol como combustível em SOFC. A máxima eficiência da SOFC, entre 950 e 1100 K, é conseguida com produtos da reforma do etanol com dióxido de carbono; fora dessa faixa, a máxima eficiência é obtida com produtos da reforma a vapor do etanol.

Experimental

Preparação dos catalisadores - Para a formulação dos dois protótipos de SOFC foram preparados os catalisadores CATA02 e CATMC, que se diferenciam pelo método de preparação e precursor metálico. O catalisador CATA02 foi preparado misturando-se mecanicamente 0,63 g de nitrato de cobalto hexahidratado Co(NO₃)₂·6H₂O com 6,24 g de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂·6H₂O, ambos da marca MERCK. Posteriormente foram adicionados 2,6 g do suporte YSZ (10% Y₂O₃ em Zr₂O₃) [NexTec] mais 2,6 g de ácido cítrico [MERCK]; adicionalmente foi acrescentada uma pequena quantidade de água para a completa homogeneização da mistura. A pasta foi calcinada a 800°C durante 3 horas. Na preparação do CATMC inicialmente 1,5 g de nitrato de cobalto [Co(NO₃)₂·6H₂O] foi mecanicamente misturado com 5,0 g de YSZ e calcinado a 850°C por 3 horas, obtendo-se um sólido contendo 7% em massa de CoO em YSZ (CoO/YSZ). O objetivo da impregnação em separado do cobalto foi a obtenção de maior dispersão do metal. Em seguida 1,1 g de NiO [MERCK] foi adicionado a 1,4 g CoO/YSZ. A composição química final dos dois catalisadores em percentagem mássica de metal foi: CATA02 3,2 % Co, 31,6 % Ni e CATMC 3,4 % Co e 38,2 % Ni.

Redução termoprogramada - Os catalisadores CATA02 e CATMC foram analisados por redução termo-programada (TPR) com uma mistura H₂/N₂ 5%, entre 30 a 800°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min para o catalisador CATA02 e 20°C/min para o CATMC. Antes do teste de TPR as amostras foram tratadas em N₂ a 400°C, durante uma hora. O teste foi conduzido em um reator de quartzo de leito fixo, contendo 200 mg do catalisador, e um forno com controlador de temperatura. A mistura gasosa efluente do reator era analisada em linha por um detector de condutividade térmica - TCD.

Teste catalítico - O catalisador CATA02 foi testado na reação de reforma do metano, com água e com etanol 95% [VETEC], entre 700 e 850°C. Os testes foram executados em um micro-reator de quartzo de leito fixo e fluxo contínuo. Inicialmente 100 mg catalisador foi reduzido *in situ* com uma mistura H₂/N₂ 10% entre 30 e 850°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo em 850°C durante uma hora. Uma mistura CH₄/N₂ 30% foi introduzida no reator usando um misturador de gases. A vazão da mistura foi ajustada para 60 mL/min usando um medidor de fluxo mássico do tipo "bolhómetro". Tanto o etanol como a água foram adicionados através de um saturador com temperatura controlada, onde o vapor foi arrastado pela mistura gasosa (CH₄/N₂). Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando uma coluna Carboxen 1010 e detector de condutividade

térmica (TCD) em série com um detector de ionização por chama (FID). O catalisador CATMC foi testado na reforma do etanol entre 100 e 800°C. Neste teste, o gás inerte (N₂) foi substituído por uma mistura He/N₂ 60%, com o objetivo de aumentar a sensibilidade ao CO formado na reação. O uso da mistura possibilitou a detecção simultânea do H₂ e CO no mesmo cromatograma, o que não era possível nos testes anteriores usando He ou N₂ puro.

O etanol foi inicialmente misturado à água, formando uma mistura azeotrópica H₂O/C₂H₅OH 10% molar em água. O uso da mistura da mistura azeotrópica foi visando que a composição não variasse durante a vaporização. A mistura foi introduzida no reator através de um saturador mantido a 60°C, onde o vapor foi arrastado pela mistura He/N₂. Antes da reação o catalisador foi reduzido com uma mistura contendo 5% de H₂ entre 30 a 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Preparação dos protótipos - Os catalisadores CATA02 e CATMC foram o material de partida para a preparação do ânodo das células SOFC-UFBA-CATA02-3/04 e SOFC-UFBA-CATMC-4/04, respectivamente.

SOFC-UFBA-CATA02-3/04 - Na preparação do ânodo foi usado 3 g do catalisador CATA02 que foi mecanicamente misturado a 1,5 g de grafite [SYNTEC] e 0,5 g de YSZ. A mistura foi feita de forma que a composição de grafite fosse gradativamente menor próximo ao eletrólito da célula. Em contraste, a composição do YSZ foi aumentada gradativamente nas vizinhanças do eletrólito. O cátodo foi preparado usando 3 g de LSM [NEXTEC], 1,5 g de grafite e 0,5 g de YSZ, o procedimento de mistura do LSM com grafite e YSZ foi semelhante à preparação do ânodo. Para o eletrólito foi usado 1 g de YSZ puro. A variação da composição da grafite e do YSZ no interior da célula permitiu uma melhor fixação do ânodo e do cátodo ao eletrólito. O conjunto ânodo/eletrólito/cátodo foi prensado juntamente com as telas de platina a uma pressão de 200 kgf/cm². Em seguida a célula foi sinterizada a 1380°C durante 5 horas. Após a sinterização foram colocados os contatos elétricos (fios de platina) e a célula foi montada em um reator de alumina com o auxílio de uma cola cerâmica de alta temperatura [ARENCO]. A figura 1 mostra os componentes e o esquema de prensagem da célula.

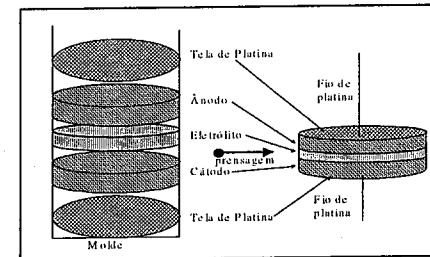


Figura 1. Esquema de prensagem e componentes da célula SOFC-UFBA-CATA02-3/04.

SOFC-UFBA-CATMC-4/04 - O ânodo foi preparado com a mistura de 2,5 g do catalisador CATMC com 0,7 g de grafite. A mistura foi colocada no molde e sobre a mesma foi adicionado o 0,85 g do eletrólito (YSZ). O conjunto ânodo/eletrólito foi prensado a 165 kgf/cm² e sinterizado a 1380°C durante 5 horas. Separadamente, o cátodo foi preparado misturando-se 0,6 g de LSM, 0,4 g de YSZ, 0,4 g de grafite, 0,4 mL de dispersante (Rohm & Haas, D-3005), 0,8 mL de água e 0,8 mL de ligante (Rohm & Haas, B-1000). Em seguida, o cátodo foi fixado ao conjunto ânodo/eletrólito e então todo o conjunto foi novamente sinterizado a 1250°C. O principal diferencial desta célula foi a junção entre os coletores de corrente (telas de platina) e os eletrodos. As telas de platina foram coladas aos eletrodos utilizando-se uma tinta de platina (Heraeus, CL11-5349), para melhorar a condução elétrica da interface. O conjunto foi termicamente tratado a 1100°C.

Teste dos protótipos - A célula SOFC-UFBA-CATA02-3/04 foi testada com uma mistura de combustível (H₂ ou CH₄) diluído em gás inerte (N₂), aproximadamente 1:1 molar. Além do teste com H₂ e CH₄, a célula foi testada também com a mistura H₂O/C₂H₅OH 1, adicionada ao sistema com o auxílio de um saturador. Os terminais das células foram conectados a um voltímetro e um amperímetro em paralelo. As medidas de corrente e voltagem foram feitas a 850 e 950°C, variando-se a resistência do circuito. As células foram caracterizadas também por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Resultados e Discussão

Caracterização por TPR

A figura 2 apresenta os resultado do teste de TPR para a amostra CATA02, do suporte de YSZ cobaltado (COBA, 7% massa de Co em YSZ) e um catalisador preparado a partir de YSZ, NiO e resina fenólica (NICA, 44% em massa de NiO em YSZ), ambos para efeito de comparação.

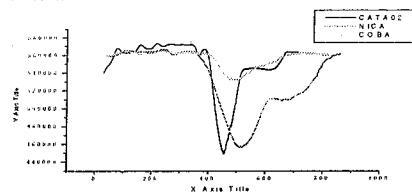


Figura 2. Perfil de TPR para os catalisadores CATA02, Co/YSZ (COB) e Ni/YSZ (NICA).

O CATA02 apresenta duas temperaturas de redução; uma bem definida a 457°C e outra se iniciando em torno de 550°C até aproximadamente 700°C. Para comparação, o NICA e o COBA apresentam perfil semelhante, mas com temperaturas deslocadas em torno de 50°C. A diminuição da temperatura de redução do níquel no CATA02 sugere que o cobalto presente no catalisador facilite esse processo e assim aumentando a sua ação catalítica.

Avaliação Catalítica na Reforma do Etanol

A figura 3 apresenta os resultados de atividade em função da temperatura; a abscissa (H_2/CH_4) representa a relação entre as áreas de H_2 e CH_4 obtidas por análise cromatográfica dos efluentes do reator. Para a reforma a vapor do metano, a produção de hidrogênio aumenta linearmente com a temperatura; a substituição da água por etanol promoveu um aumento em torno de 10% na formação de hidrogênio acima de 750°C.

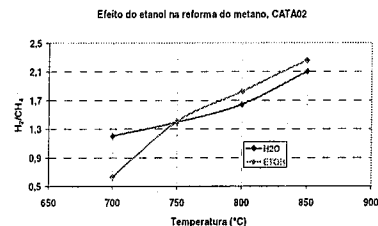


Figura 3. Formação de hidrogênio para a reforma do metano com água e com etanol sobre o CATA02.

O catalisador CATMC foi extensivamente avaliado para a reforma do etanol em presença de pequena quantidade de vapor de água. A figura 4 apresenta a produção de hidrogênio em função da temperatura de reação. Até 400°C há formação incipiente de hidrogênio, acima desta temperatura a concentração de hidrogênio aumenta rapidamente com a temperatura, para em seguida decrescer ligeiramente, estabilizando (ou assumindo um comportamento oscilante) acima de 700°C.

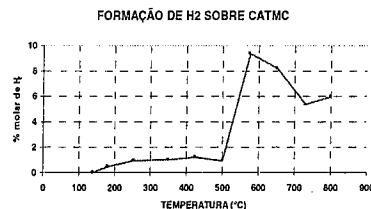


Figura 4. Concentração de hidrogênio à saída do reator para o catalisador CATMC, na reforma do etanol.

A figura 5 apresenta as áreas dos picos cromatográficos dos produtos formados na reação (H_2 , CO e CO_2). Até 200°C, apesar da pequena formação de hidrogênio, não se observa nenhuma produção de CO ou CO_2 . Este último produto segue de perto a formação de hidrogênio, isto é, ambos mostram um rápido incremento de produção à 450°C, entretanto, não apresenta a queda de produção notada para o hidrogênio. O CO por sua vez parece apresentar um comportamento virtualmente inverso à formação do hidrogênio a partir de 300°C, isto é, o aumento de um produto corresponde à redução na formação do outro e vice-versa; comportamento similar foi observado para outros catalisadores [5].

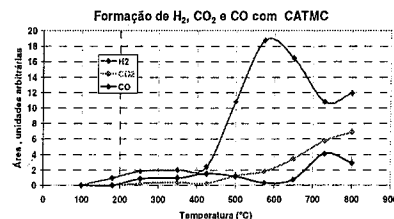


Figura 5. Áreas dos picos de cromatografia à saída do reator para o catalisador CATMC, na reforma do etanol.

Caracterização e avaliação de protótipo de SOFC

A figura 6 apresenta micrografias da estrutura ânodo/eletrólito/cátodo (A/E/C) para os protótipos SOFC-UFBA-CATA02-3/04 e SOFC-UFBA-CATMC-4/05. Para o primeiro modelo, um corte transversal do conjunto A/E/C mostra claramente os eletrodos porosos e o eletrólito denso de YSZ, provavelmente cristalizado em sua forma cúbica, apropriada para a condução iônica, com uma espessura de aproximadamente 240 μm . A fabricação dessa célula em uma única etapa de sinterização permitiu grande melhoria dos contactos elétricos dos coletores de corrente, mas apresentou algumas deficiências graves. A interface entre o cátodo e o eletrólito mostra alguma solução de continuidade indesejável; comparativamente, a mesma interface para a SOFC-UFBA-CATMC-4/05 mostra-se muito melhor construída (figura 6). Além disso, a incorporação das

telas de platina dentro dos eletrodos, se por um lado permitiu bom contacto elétrico, por outro provou a rápida fratura da célula por efeitos de dilatação térmica. A incompatibilidade dessa propriedade entre os materiais é um dos maiores desafios na SOFC [20]. Em vista disto, só foi possível conduzir um único teste de desempenho do SOFC-UFBA-CATA02-3/04, utilizando hidrogênio como combustível a 950°C.

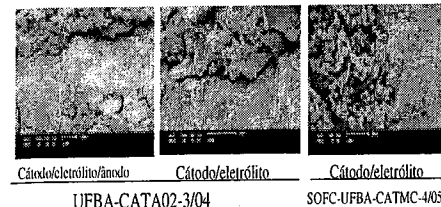


Figura 6 - MEV dos protótipos UFBA-CATA02-3/04 e UFBA-CATMC-4/05.

O protótipo foi testado à temperatura de 950°C, com uma mistura de hidrogênio e nitrogênio 1:1 molar, e vazão de 60 mL/min. A figura 7 apresenta as curvas de desempenho do dispositivo (tensão e potência versus corrente). A corrente deste modelo atingiu 1,2 mA, não sendo possível atingir valores ainda maiores devido a resistências dos terminais elétricos. A tensão variou linear e inversamente com a corrente e a potência do equipamento apresentou comportamento típico, isto é, aumento inicial de potência, seguido por decréscimo, passando por um máximo. A SOFC-UFBA-CATA02-3/04 entretanto apresentou baixo valor de sobre-potencial, em torno de 200 mV à corrente de 1 mA.

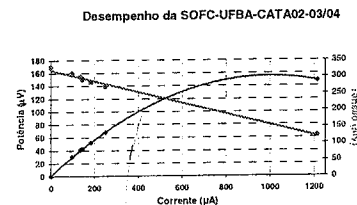


Figura 7. Desempenho de SOFC operando com hidrogênio em gás inerte a 950°C (tensão e potência vs corrente).

Avaliação do protótipo com Etanol

O protótipo SOFC-UFBA-CATMC-4/05 foi operado a várias temperaturas, obtendo-se a curva da figura 8. O combustível foi etanol hidratado (azeótropo com 10% molar de água), com composição controlada pela temperatura do saturador, mantido a 60°C. A tensão da célula, medida entre o ânodo e cátodo, apresenta um comportamento praticamente linear e crescente com a temperatura até aproximadamente 700°C, quando se estabiliza. A curva da formação de hidrogênio na reforma do etanol sobre o CATMC, em função da temperatura

(figura 4), mostra semelhança com a curva de desempenho da célula para o mesmo catalisador (figura 8). A tensão é insignificante enquanto não há formação de hidrogênio, aumentando rapidamente a 300°C, que corresponde ao aumento na formação de hidrogênio na reação de reforma. Coincidentemente, observa-se uma tensão máxima em 700°C, assim como uma produção máxima de H_2 na mesma temperatura (figura 4).

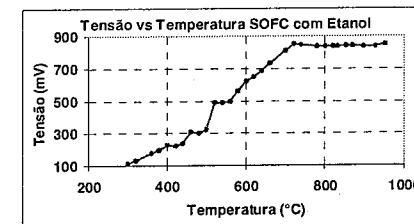
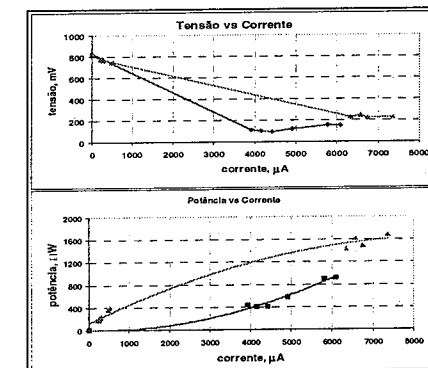


Figura 8. Desempenho de SOFC unitária operando com etanol em gás inerte.

A figura 9 apresenta as curvas de tensão e potência em função da corrente para a célula estudada. A tensão varia linear e inversamente com a corrente, para todas as temperaturas e combustíveis empregados no teste. Além disso, a tensão produzida pela célula aumenta com o aumento da temperatura de operação. A potência da célula apresenta um comportamento típico para esse tipo de equipamento, isto é, mostrando inicialmente um aumento de potência e em seguida um decréscimo, passando por um máximo. Em todos os casos, a célula mostra maior potência para temperatura mais elevada.

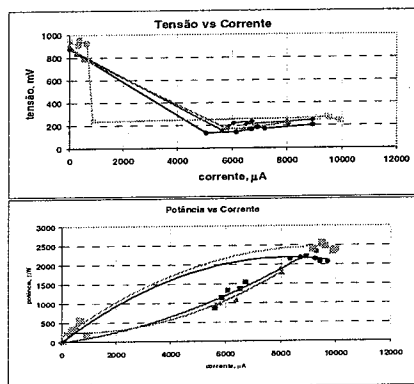


Temperatura de operação: 850°C — 950°C

Figura 9. Desempenho de SOFC unitária operando com etanol em gás inerte (tensão e potência versus corrente).

A figura 10 mostra as curvas de tensão e potência em função da corrente para a mesma célula, quando alimentada com uma mistura de etanol e um segundo combustível. Observa-se que a mistura etanol e metano

mostrou um desempenho superior ao da mistura etanol e hidrogênio. O gás combustível que alimentava a célula era composto de hidrogênio ou metano, em experimentos diferentes, diluídos em gás inerte, ambos na razão molar de 1:1 (gás combustível para gás inerte) e uma vazão total de 120 mL/min; à essa mistura foi adicionado o etanol hidratado (azeótropo de 10% molar de água), por meio de um saturador mantido a 60°C. A utilização da mistura etanol e metano trouxe um aumento de mais de 50% na potência máxima, passando de 1,6 para 2,5 mW. Este resultado é consistente com os resultados de reforma do metano em presença de etanol, utilizando o catalisador CATA02 (figura 3). No caso de misturas de combustíveis, a temperatura de operação praticamente não influenciou o desempenho da célula, para ambos os combustíveis. Para a mistura etanol e metano a 950°C, a tensão cai rapidamente em presença de corrente no circuito, mantendo-se entretanto constante. Comportamento semelhante para SOFC a outras temperaturas e misturas de combustíveis seria esperado se fosse possível obter dados intermediários de corrente.



ETANOL + (hidrogênio a 950°C), (hidrogênio a 850°C), (metano a 950°C) ou (metano a 850°C)

Figura 10. Curvas de desempenho para SOFC operando com mistura de etanol e hidrogênio ou metano.

Conclusões

Neste trabalho foram desenvolvidos eletrocatalisadores a base de níquel e cobalto, muito ativos para a produção de hidrogênio a partir do etanol, em presença de baixa concentração de água. A atividade para a produção de hidrogênio inicia-se em torno de 400°C e aumenta linearmente com a temperatura. A alta atividade do catalisador pode ser em parte devido a maior facilidade de redução do níquel em presença do cobalto.

Os catalisadores foram usados como ânodos em protótipos de SOFC, que mostraram bom desempenho na

produção de energia elétrica a partir do etanol. A atividade da célula parece estar correlacionada com a formação de hidrogênio no ânodo. A SOFC operando com uma mistura de combustíveis, etanol e metano, mostrou significativo aumento da potência gerada, sugerindo que esta combinação seja uma boa alternativa para a produção de energia elétrica.

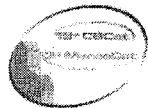
Agradecimentos

RECAT, CTPETRO/FINEP/CNPq, CNPq/PIBIC.

Referências Bibliográficas

1. S. Assabumrungrat, V. Pavarajarn, S. Charojrochkul, N. Laosiripojana, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 6015
2. S. Douvartzides, F. Coutelieris, P. Tsiakaras, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 224
3. S.L. Douvartzides, F.A. Coutelieris, A.K. Demin, P.E. Tsiakaras, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 375
4. M. S. Batista, R. K.S. Santos, E. M. Assaf, J. M. Assaf, E. A. Ticianelli, *Journal of Power Sources* 134 (2004) 27
5. M. A. Goula, S. K. Kontou, P. E. Tsiakaras, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 135
6. D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (2003) 345.
7. S. Cavallaro, N. Mondello, S. Freni, *Journal of Power Sources* 102 (2001) 198.
8. I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana, *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 31.
9. F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita, S. Mishima, S. Suzuki, *Nippon Kagaku Kaishi* 1 (1997) 33.
10. F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima, *Catalysis Letter* 48 (1997) 223.
11. F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita, S. Mishima, *Reaction and Kinetics Catalysis Letter* 63 (1998) 253.
12. M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 99.
13. Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *Applied Catalysis A: General* 242 (2003) 287.
14. A. Kaddouri, C. Mazzocchia, *Catalysis Communications* 5 (2004) 339
15. J. Llorca, N. Homs, P. R. de la Piscina, *Journal of Catalysis* 227 (2004) 556
16. J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J. G. Fierro e P. R. de la Piscina, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 470
17. S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 119.

18. J. Suna; b. X. Qiub, F. Wua, W. Zhub, W. Wang e S. Hao, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 1075
19. P. Tsiakaras e A. Demin, *Journal of Power Sources* 102 (2001) 210
20. Y. S. Yoo, Y. H. Han, T. K. Kang, U. S. Patent 6,593,020, 2003.



Desidro-aromatização do metano em catalisadores Mo/HZSM-5. Efeito da adição de hidrogênio a corrente de metano.

Renata Luz Martins^{1,2}, Luiz Eduardo Pizarro Borges², Fábio Bellot Noronha¹.

Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82, Rio de Janeiro, Brasil; tel:55 21 2123 1177; e-mail: fabiobel@int.gov.br

2 Instituto Militar de Engenharia, Pç. General Tibúrcio 80, Rio de Janeiro, 22290-270; e-mail: luiz@ime.br

Resumo-Abstract

Este trabalho estudou a influência da adição de 6% H₂ na reação de desidro-aromatização do metano em catalisadores Mo/HZSM-5 contendo 2 e 6% em peso de Mo. Análises de DRS revelaram a presença de dímeros (Mo₂O₇)²⁻ na amostra 2%Mo/HZSM-5, enquanto que o catalisador contendo maior teor de Mo era constituído basicamente por MoO₃. As medidas de IV de piridina adsorvida mostraram que os catalisadores apresentavam a mesma densidade de sítios ácidos de Bronsted, independente do teor de Mo. A adição de H₂ diminuiu a formação de coque principalmente no catalisador 6%Mo/HZSM-5. Estes resultados foram explicados em termos da natureza das espécies presentes nos catalisadores Mo/HZSM-5.

This work studied the influence of the H₂ addition on the methane conversion to aromatics on Mo/HZSM-5 catalysts containing 2 and 6 wt.% Mo. DRS analysis suggested that 2%Mo/HZSM-5 sample consist of (Mo₂O₇)²⁻ dimers whereas MoO₃ is the main Mo species on the 6%Mo/HZSM-5 sample. Infrared spectroscopy of adsorbed pyridine showed that both samples have the same density of Bronsted acid sites. The H₂ addition decreased the coke formation and increased the stability mainly of the 6%Mo/HZSM-5 catalyst. These results were ascribed to the nature of Mo species presented on the Mo/HZSM-5 catalyst

Introdução

O estudo da reação de desidro-aromatização do metano a benzeno em condições não oxidantes tem despertado grande interesse, aparecendo como uma rota potencial para a produção de hidrocarbonetos aromáticos (alta seletividade a benzeno) e, também, de hidrogênio (1). Vários catalisadores foram testados na reação de desidro-aromatização do metano, sendo o Mo/HZSM-5 o mais estudado devido ao seu melhor desempenho nesta reação. Uma série de trabalhos (2-4) mostrou que a acidez da zeólita, a natureza e localização das espécies de Mo influenciam significativamente neste desempenho.

O teor de metal utilizado no preparo dos catalisadores tem um papel importante na atividade e estabilidade catalítica na reação de desidro-aromatização do metano. O aumento do teor de Mo pode levar a uma diminuição dos sítios ácidos de Bronsted influenciando na atividade e seletividade do catalisador nesta reação (3,4). Recentemente, Rodrigues et al (4) estabeleceram uma

correlação entre o comportamento dos catalisadores Mo/HZSM-5 contendo diferentes teores de Mo (2, 4, e 10% de Mo) na reação de desidro-aromatização do metano com a natureza das espécies de Mo. A determinação das espécies de Mo foi baseada em um procedimento proposto por WEBER (5), o qual correlaciona a energia da borda de absorção obtida do espectro de DRS com o número médio de íons de molibdênio adjacentes. Os resultados obtidos por Rodrigues et al (4) mostraram que o aumento do teor de molibdênio de 2 para 4% de Mo levou a um aumento do grau de polimerização das espécies de Mo. Entretanto, no catalisador contendo maior teor de Mo (10%), foi observado uma desaluminação da zeólita com formação de espécies isoladas de Mo, que apresentavam baixa atividade. Entretanto, independente das espécies presentes, todos os catalisadores sofreram desativação ao longo da reação.

Um dos maiores problemas ligado a reação de desidro-aromatização do metano é a forte deposição de coque sobre os sítios ativos, levando a desativação dos catalisadores. Diversas estratégias vêm sendo adotadas

visando minimizar a deposição de coque nos catalisadores como, por exemplo, a adição de pequenas quantidades de CO, CO₂ e H₂ na corrente de metano (6,7).

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da adição de hidrogênio a carga de metano no comportamento de catalisadores Mo/HZSM-5 contendo dois teores de Mo na reação de desidro-aromatização do metano. Serão avaliados o efeito da natureza das espécies de Mo presentes e da acidez da zeólita na estabilidade dos catalisadores em presença de hidrogênio.

Experimental

Preparo dos catalisadores

Foram preparados catalisadores Mo/HZSM-5 (razão SiO₂/Al₂O₃, SAR, igual a 30) contendo dois teores de molibdênio: 2 e 6% em peso de Mo. As amostras foram sintetizadas pela impregnação úmida da zeólita com uma solução aquosa de (NH₄)₆[Mo₇O₂₄].4H₂O. Em seguida, foi feita a secagem a 383K e calcinação sob fluxo de ar a 773K, por 6h, a uma velocidade de aquecimento de 1K/min.

Caracterização dos catalisadores

Espectroscopia na região do ultra-violeta / visível por reflectância difusa (DRS)

As análises de DRS foram realizadas na faixa de 200-900 nm, em um aparelho Cary 5E da marca Varian, equipado com um acessório de reflectância difusa (Harrick). Os suportes foram utilizados como referências nas análises dos respectivos precursores.

O valor da energia da borda de absorção e do grau de condensação das espécies de molibdênio nos catalisadores suportados foram calculados utilizando a mesma metodologia empregada por Weber (5), para compostos de molibdênio mássico e para catalisadores de Mo suportados.

A partir dos espectros de reflectância difusa na região do UV-visível, a posição da energia da borda de absorção foi determinada pela interseção da linha reta ajustada à curva $[F(R_{\infty})_h \cdot hv]^2$ versus hv , onde $F(R_{\infty})_h$ é a função de Kubelka-Munk e hv é a energia do fóton incidente (5).

Espectroscopia na região do infravermelho de piridina adsorvida (IV piridina)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV) da piridina adsorvida foram realizadas em um aparelho Nicolet Magna 560. A amostra foi submetida a um pré-tratamento sob alto vácuo, a 773 K, por 30 minutos. Em seguida, a amostra era resfriada e o espectro da amostra tratada era obtido. Após a adsorção de piridina, por 30 minutos, a amostra foi submetida a alto vácuo por meia hora na temperatura ambiente, e depois foi efetuado novo espectro. Logo em seguida, a amostra foi aquecida a diferentes temperaturas

sob vácuo (423, 523 e 623 K) e então novos espectros foram obtidos a cada temperatura.

Análise Termo-gravimétrica (ATG)

As medidas de ATG foram conduzidas em um aparelho TA instruments, TGA 2050. As amostras foram aquecidas sob ar sintético (20ml/min.) da temperatura ambiente até 1273K, a uma taxa de 5K/min.

Medidas de atividade catalítica

Inicialmente, as amostras foram secas a 773K, por 30 minutos, sob fluxo de argônio e, em seguida, ativadas empregando-se uma mistura gasosa H₂/CH₄ (5/1 v/v) e aquecimento da temperatura ambiente até 923K a 10K/min, mantendo-se nesta temperatura por 2h.

Após ativação, as medidas de atividade catalítica foram realizadas à pressão atmosférica e 973K, empregando um fluxo de metano de 7,6 mL/min que corresponde a uma velocidade espacial de 25 mL/g_{cat}.min. Em alguns testes foi adicionado cerca de 6% de H₂ a carga de metano. Os gases efluentes do reator foram monitorados através de um cromatógrafo Shimadzu GC-17A, equipado com um detector de condutividade térmica (TDC) e um detector de ionização de chama (FID) em série. Duas colunas, uma Supel-Q plot (SUPELCO), 30 m x 0,53mm, e outra peneira molecular 5A (30m x 0,53 mm), foram dispostas em série através de uma válvula de seis vias com o objetivo de trabalhar em sistema de refluxo. As taxas de reação foram calculadas a partir do balanço de hidrogênio.

Resultados e Discussão

Os espectros de DRS das amostras 2 e 6%Mo/HZSM-5 são apresentados na Figura 1. Para efeito de comparação, os espectros das referências MoO₃ e Na₂MoO₄ também são mostrados.

Os espectros das amostras Mo/HZSM5 apresentaram, basicamente, uma banda de transferência de carga na região 200-300 nm. O MoO₃ apresenta uma banda com máximo em 303 nm, característico do Mo ligado a átomos de oxigênio em coordenação octaédrica. Já o espectro de DRS do Na₂MoO₄ mostra uma banda em 276 nm, correspondente ao Mo em coordenação tetraédrica. A coordenação do Mo nas amostras Mo/HZSM-5 foi determinada através dos valores da energia da borda de absorção calculada pela metodologia proposta por Weber (5), anteriormente descrita. Os valores de bordas de absorção e o número de coordenação dos catalisadores sintetizados neste trabalho e dos compostos de referência são listados na Tabela 1. A amostra 2%Mo/HZSM5 apresentou estrutura polimerizada em forma de dímeros. Já a amostra 6%Mo/HZSM5 possui um maior grau de polimerização (MoO₃). Segundo a literatura (5), nas amostras contendo baixo teor de molibdênio em suportes como Al₂O₃ ou SiO₂, o óxido de Mo encontra-se altamente disperso, na forma de monômeros (MoO₄)₂,

com o Mo em coordenação tetraédrica. Todavia, o aumento do teor de Mo provoca a polimerização do molibidênio, primeiramente, sob a forma de dímeros $(Mo_2O_7)^{2-}$, com coordenação tetraédrica e, finalmente, como espécies mais condensadas tais como $(Mo_7O_{24})_6$ (coordenação octaédrica) e MoO_3 (coordenação octaédrica).

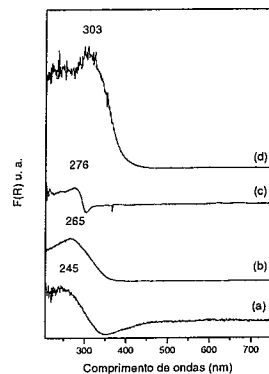


Figura 1. Espectros de DRS dos catalisadores (a) 2%Mo/HZSM-5 e (b) 6%Mo/HZSM-5 e das referências (c) Na_2MoO_4 e (d) MoO_3 .

Tabela 1. Valores da energia da borda de absorção e do número de coordenação dos catalisadores preparados e das referências.

Amostra	Borda de absorção (ev)	Número de coordenação
2%Mo/HZSM5	4,30	1
6%Mo/HZSM5	3,39	6
MoO_3	3,38	6
$(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4 H_2O$	3,70	4
Na_2MoO_4	4,50	0

O aumento da concentração do Mo nas amostras Mo/HZSM-5 levou a uma diminuição da borda de absorção e, consequentemente, a uma polimerização das espécies de Mo. Estes resultados estão de acordo com a literatura (4 e 5).

Segundo Iglesias et al (8), as espécies de Mo encontram-se na forma de dímeros $(Mo_2O_7)^{2+}$ até

aproximadamente 4% em peso de Mo. Acima deste teor, ocorre a formação de MoO_3 .

A Figura 2 mostra os espectros na região do infravermelho da piridina adsorvida nas amostras Mo/HZSM-5. A banda em torno de 1453 cm^{-1} corresponde aos sítios ácidos de Lewis (SAL), enquanto que a banda em torno de 1540 cm^{-1} é característica dos sítios ácidos de Bronsted (SAB) (2). A partir da integração destas bandas foi determinada a densidade de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted (Tabela 2). Nota-se que a adição de molibidênio provocou uma diminuição dos SAB e um aumento dos SAL. Entretanto, a densidade de SAB foi praticamente a mesma, nas amostras contendo 2 e 6% Mo (0,57 e 0,50, respectivamente).

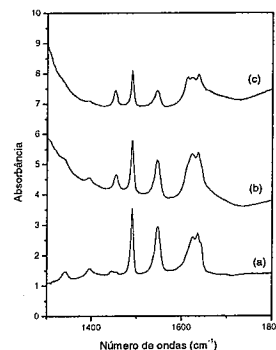


Figura 2. Espectro na região do infravermelho da piridina adsorvida a 423K no: suporte (a) HZSM-5 e nos catalisadores (b) 2%Mo/HZSM-5 e (c) 6%Mo/HZSM-5.

O efeito da adição do Mo no SAB é bastante contraditório. Liu e Xu (3) observaram um aumento dos SAL e uma queda dos SAB com o aumento da concentração de Mo (até 10% em peso) na zeólita HZSM-5 (SAR = 50). Os autores propuseram que as espécies de Mo estariam localizadas, preferencialmente, nos sítios ácidos de Bronsted após calcinação a 773 K. Já Liu et al. (2) verificaram que a adição de 3% Mo não alterou a acidez de Bronsted do suporte HZSM-5, que apresentava um SAR = 39,5. Eles também constataram um aumento do SAL com a adição do Mo. Estes autores também procuraram avaliar a influência do SAR da zeólita HZSM-5 na reação de desidro-aromatização do metano. Foi observado um máximo na taxa de formação de benzeno e um mínimo na taxa de formação de coque para um SAR de 40, o que os autores correlacionaram com a acidez de Bronsted. Eles não observaram nenhuma correlação entre os sítios ácidos de Lewis com a taxa de formação do benzeno.

As diferenças observadas neste trabalho em relação a literatura devem ser, provavelmente, atribuídas a

diferença da razão SiO_2/Al_2O_3 utilizada, que foi menor em nosso trabalho (SAR = 30).

Tabela 2. Determinação da densidade de sítios ácidos de Lewis (SAL) e Bronsted (SAB) dos catalisadores Mo/HZSM-5

Teor de Mo (%)	SAB ^a	SAL ^b
0	0,74	0,056
2	0,57	0,16
6	0,50	0,29

a: obtido pela integração do pico a $1540\text{ cm}^{-1}/\text{mg}$ de catalisador.

b: obtido pela integração do pico a $1453\text{ cm}^{-1}/\text{mg}$ de catalisador

A Figura 3 apresenta as curvas de conversão do metano em função do tempo de reação para os catalisadores 2 e 6% Mo/HZSM-5 na ausência de H_2 , e na presença de H_2 na carga. Na ausência de H_2 , o catalisador 6% Mo/HZSM-5 mostrou maior conversão do que o catalisador 2% Mo/HZSM-5, o que está de acordo com a literatura (4). Além disso, os dois catalisadores desativaram ao longo da reação devido ao depósito de coque, porém, a desativação foi mais significativa no catalisador contendo menor teor de Mo. A adição de H_2 a carga melhorou bastante a estabilidade do catalisador 6% Mo/HZSM-5 enquanto que o efeito foi menos notável no catalisador 2% Mo/HZSM-5.

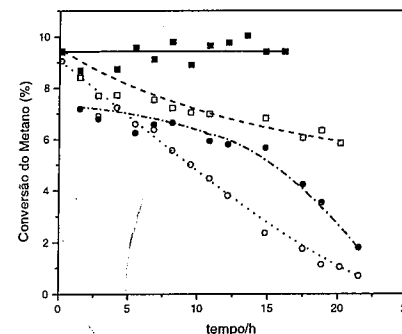


Figura 3. Conversão do metano em função do tempo de reação ($T=973\text{K}$; $p=1\text{atm}$) nos catalisadores: (O) 2%Mo/ZSM5(s/ H_2); (●) 2%Mo/ZSM5(c/ H_2); (□) 6%Mo/ZSM5(s/ H_2); (■) 6%Mo/ZSM5(c/ H_2)

A taxa de formação de benzeno nos diferentes catalisadores é apresentada na Figura 4. O catalisador 2% Mo/HZSM-5 mostrou a maior taxa inicial de formação do benzeno no teste realizado na ausência do H_2 . Entretanto, observa-se uma forte queda da taxa com a evolução da reação. Na presença de H_2 , verifica-se uma

diminuição da taxa de formação benzeno, o que é atribuído ao deslocamento da reação para o sentido dos reagentes da seguinte equação: $6CH_4 \rightleftharpoons C_6H_6 + 9H_2$

O catalisador 6% Mo/HZSM-5 apresentou uma menor taxa inicial de formação do benzeno do que o catalisador contendo menor teor de Mo, independente da composição da carga. Porém, neste catalisador, a taxa de formação de benzeno foi aproximadamente constante ao longo da reação.

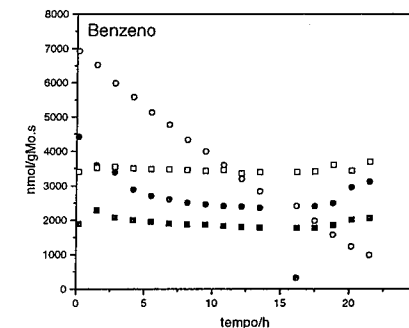


Figura 4. Taxa de formação do benzeno ($T=973\text{K}$; $p=1\text{atm}$) nos catalisadores: (O) 2%Mo/ZSM5(s/ H_2); (●) 2%Mo/ZSM5(c/ H_2); (□) 6%Mo/ZSM5(s/ H_2); (■) 6%Mo/ZSM5(c/ H_2)

As Figuras 5 e 6 apresentam as taxas de formação de eteno e de compostos C_{11}^+ , respectivamente. No catalisador 2%Mo/ZSM5 (s/ H_2), a taxa de formação de eteno sofreu uma forte diminuição, atingindo zero após 20h de reação. A adição de H_2 impediu a queda da taxa de formação de eteno. No catalisador 6%Mo/ZSM5, a taxa de formação de eteno permaneceu constante ao longo da reação, independente da composição da carga. Além disto, o catalisador 6%Mo/ZSM5 apresenta menores valores de taxa de formação eteno do que o catalisador contendo menor teor de Mo.

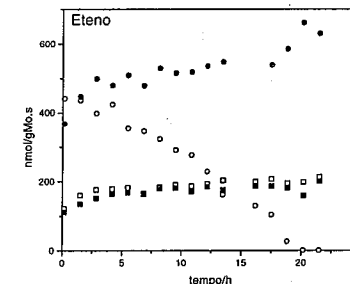


Figura 5. Taxa de formação do eteno ($T=973\text{K}$; $p=1\text{atm}$) nos catalisadores: (O) 2%Mo/ZSM5(s/ H_2); (●) 2%Mo/ZSM5(c/ H_2); (□) 6%Mo/ZSM5(s/ H_2); (■) 6%Mo/ZSM5(c/ H_2)

Com relação à taxa de formação de C_{11}^+ , nota-se que praticamente não há formação de hidrocarbonetos poliaromáticos nas primeiras 3 horas de reação para todos os catalisadores (Figura 6). Depois deste tempo, verifica-se um forte aumento na formação de compostos C_{11}^+ , com exceção do teste com o catalisador 2%Mo/ZSM5 sem H_2 , onde praticamente não foi verificada a formação destes compostos ao longo da reação. No catalisador 2%Mo/ZSM5, observa-se um máximo de formação de C_{11}^+ em torno de 4,5h de reação em presença de H_2 , diminuindo praticamente a zero após 15h de reação. No catalisador 6%Mo/ZSM5, a taxa de formação de compostos poliaromáticos aumenta até aproximadamente 5h de reação sem hidrogênio e depois cai, permanecendo constante após 12h. Em presença de H_2 , a taxa de formação de C_{11}^+ aumenta até aproximadamente 7 h de reação, permanecendo constante neste valor.

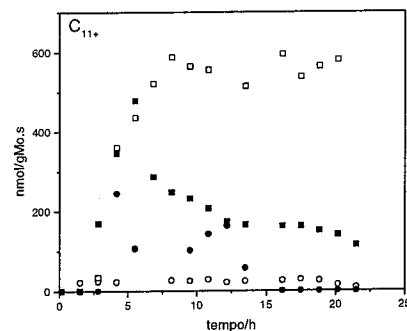


Figura 6. Taxa de formação de compostos C_{11}^+ ($T=973K$; $p=1atm$) nos catalisadores: (●) 2%Mo/ZSM5(c/H₂); (□) 6%Mo/ZSM5(s/H₂); (■) 6%Mo/ZSM5(c/H₂).

De acordo com a literatura (2), a reação de desidroaromatização do metano ocorre em duas etapas: (i) a etapa de ativação do metano e formação do eteno, no carboxe de Mo e (ii) as reações de oligomerização e ciclização dos intermediários nos sítios ácidos de Bronsted da zeólita, produzindo benzeno e outros compostos aromáticos mais pesados como naftaleno e compostos C_{11}^+ (metil naftaleno). Portanto, em nosso trabalho, o aumento da formação de C_{11}^+ durante a reação está de acordo com o mecanismo proposto na literatura. Estes compostos poliaromáticos seriam os precursores do coque nos catalisadores (9). Ou seja, caso estes compostos fiquem retidos na zeólita levarão a desativação dos catalisadores. Como pode ser visto na Figura 6, a taxa de formação dos compostos C_{11}^+ permanece constante nos catalisadores 6% Mo/HZSM-5 enquanto que nos catalisadores contendo 2% de Mo, ela diminui a zero ou é praticamente zero. Ou seja, nos catalisadores 2% Mo/HZSM-5, estes compostos

poliaromáticos estariam levando a formação do coque, provocando a desativação enquanto que no catalisador 6% Mo/HZSM-5 eles estariam sendo desorvidos.

Diversas estratégias têm sido adotadas no sentido de diminuir a formação do coque como a adição de pequenas quantidades de hidrogênio a carga contendo metano (6,7).

Ohnishi et al. (7) estudaram o efeito da adição de diferentes teores de H_2 na carga da reação de desidroaromatização do metano em catalisador 6% Mo/HZSM-5 a 1023K e 0.3 MPa. A adição de H_2 aumentou a estabilidade do catalisador. Análises de ATG acoplado a um espectrômetro de massas (TPO) revelaram que a adição de H_2 provocou uma redução da formação de coque. As análises de TPD mostraram dois picos de formação de CO_2 a 790 e 870K, após a reação sem H_2 . Estes picos foram atribuídos ao carbono associado com o molibdênio e ao depósito carbonáceo nos sítios ácidos de Bronsted da zeólita, respectivamente. A adição de H_2 levou ao desaparecimento do pico a elevada temperatura e a uma redução da intensidade do pico a 790K. De acordo com os autores, a adição de H_2 na carga contendo metano leva a uma supressão da formação de coque nos sítios ácidos de Bronsted do catalisador 6%Mo/HZSM-5.

A Figura 7 mostra as curvas de variação de massa e de DTG do catalisador 6% Mo/HZSM-5, após a reação realizada sem e com H_2 na carga. Nota-se a presença de 2 picos entre 573-873K, com máximos em 723 e 799K, como no trabalho de Ohnishi et al (7). Entretanto, a adição de H_2 não levou a eliminação completa do coque depositado sobre os sítios ácidos de Bronsted. A Tabela 3 apresenta a quantidade de carbono calculada para cada um destes picos. A adição de H_2 provocou uma forte redução da formação do coque tanto no carboxe quanto nos sítios ácidos de Bronsted. Após 24h de reação sob metano puro, houve a formação de cerca de 0,63 mg de coque no catalisador 6% Mo/HZSM-5. Por outro lado, em presença de 6% H_2 , verifica-se a produção de 0,28 mg de coque neste catalisador. Porém, esta diminuição foi mais significativa para o coque depositado nos sítios ácidos de Bronsted. Em seu trabalho, Ohnishi et al (7) observaram uma redução de cerca de 46% na quantidade de coque formado, que caiu de 2,4 mg para 1,1 mg. A maior quantidade de coque formado em seu trabalho pode ser atribuída a maior temperatura de reação que foi utilizada (1023K).

Já no catalisador 2% Mo/HZSM-5, sem H_2 na carga, observa-se um pico muito intenso em 857K e um ombro em 796K (curvas não apresentadas). A presença de H_2 na carga também provocou uma redução da quantidade de coque ao longo da reação, principalmente, aquele depositado nos sítios ácidos de Bronsted.

A adição de H_2 na corrente do metano contribuiu para a diminuição da formação de coque nos catalisadores Mo/HZSM-5, promovendo a sua estabilidade. Entretanto,

este efeito não foi tão significativo no catalisador contendo menor teor de Mo.

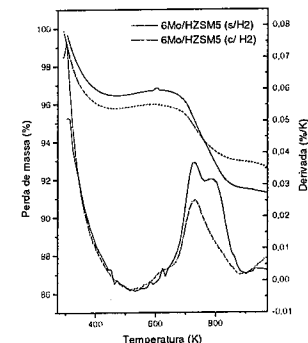


Figura 7. Perda de massa (%) em função da temperatura (K) do catalisador 6%Mo/HZSM5 após reação de desidroaromatização do metano sem e com hidrogênio.

Tabela 3. Valores da massa de carbono (mg) depositado nos catalisadores durante a reação de desidroaromatização do metano sem e com hidrogênio.

Catalisadores	1º pico	2º pico
2%Mo/HZSM5 (Sem H ₂)	0.305	0.965
2%Mo/HZSM5 (com H ₂)	0.259	0,061
6%Mo/HZSM5 (Sem H ₂)	0.315	0,315
6%Mo/HZSM5 (com H ₂)	0,179	0,101

Neste trabalho, os dois catalisadores Mo/HZSM-5 apresentaram, basicamente, a mesma densidade de sítios ácidos de Bronsted, como observado pelas análises de IV de piridina. Portanto, a maior desativação dos catalisadores contendo menor teor de Mo deve estar relacionada à fase carboxe.

As análises de DRS revelaram que as espécies presentes nos dois catalisadores são diferentes. Na amostra 2% Mo/HZSM-5, o molibdênio se encontra na forma de dímeros (Mo_2O_7) enquanto que a amostra 6% Mo/HZSM-5 é constituída, basicamente, de partículas de MoO_3 na superfície externa da zeólita. A maior dispersão das espécies díméricas resultaria em uma maior atividade e, conseqüentemente, maior ativação do metano e formação do eteno. Como a densidade de sítios ácidos de Bronsted é a mesma nas duas amostras, haveria um desbalanceamento entre as taxas da reação no carboxe e no sítio ácido de Bronsted. A maior concentração de eteno produzida levaria a uma maior ciclização e oligomerização nos sítios ácidos, provocando o acúmulo de coque nestes sítios no catalisador 2% Mo/HZSM-5.

Isto permitiria explicar a maior desativação deste catalisador devido ao elevado depósito de coque nos sítios ácidos de Bronsted. A maior atividade das espécies de Mo no catalisador 2% Mo/HZSM-5 foi discutida anteriormente através da maior taxa de formação de benzeno deste catalisador. No caso do catalisador 6% Mo/HZSM-5, devido a menor atividade do carboxe de molibdênio, haveria um maior balanço entre as taxas da reação de ativação do metano e formação do eteno no carboxe de Mo e da reação de oligomerização no sítio ácido de Bronsted, de forma que não haveria grande acúmulo de coque neste catalisador. Isto poderia explicar a maior estabilidade deste catalisador 6% Mo/HZSM-5 na reação de desidroaromatização do metano.

Conclusões

O aumento do teor de Mo levou a uma polimerização das espécies de Mo porém não alterou a acidez de Bronsted. A deposição de coque foi suprimida quando o H_2 era adicionado na corrente do metano. Estes resultados foram atribuídos as espécies de Mo presentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao FNDCT / CTPETRO/PETROBRAS (nº 65.04.1060.17) pelo apoio financeiro. R.L. Martins agradece a CAPES pela bolsa de doutorado.

Referências Bibliográficas

1. S. Wong, Y. XU, L. Wang, S. Liu S, G. LI, M. XIE M, X. Guo, *Cat. Lett.*, **1996**, 38, 39.
2. S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Journal of Catal.*, **1999**, 181, 175.
3. W. Liu and X. Xu, *J. Catal.*, **1999**, 185, 386.
4. L. Rodrigues, E. I. M. Souza, L. F. J. Monterio, B. F. Noronha, S. V. Teixeira, trabalho a ser apresentado no 19º NACS, Philadelphia - USA, 2005.
5. R. S., Weber, *Journal Catal.* **1995**, 151, 470.
6. P. L. Tan, K. W. Wong, C. T. Au, S. Y. Lai, *Applied Catal. A: General*, **2003**, 253, 305.
7. Ohnishi, R. Kojima, Y. Shu, H. Ma and M. Ichikawa, *Catal. Res. Center, Hokkaido, Kita-Ku, N-11, W-10, Sapporo 060-0811, Japan*, 2004
8. R. W. Borry III, Y. H. Kim, A. Huffsmith, J. A. Reimer, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 5787
9. R. Ohnishi, S. Liu, Q. Dong, L. Wang, and M. Ichikawa, *Journal of Catal.*, **1999**, 182, 92a



Efecto del contenido de Germanio sobre las propiedades de las funciones metálica y ácida del catalizador PtReGe/Al₂O₃-Cl

Vanina A. Mazzieri, Carlos L. Pieck, Carlos R. Vera, Juan C. Yori, José M. Parera, Javier M. Grau

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE (FIQ, UNL-CONICET). Santiago del Estero 2654, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina. E-mail: jgrau@fiqus.unl.edu.ar

Resumo-Abstract

Se estudió el efecto de la carga de Germanio sobre las propiedades de las funciones metálica y ácida de catalizadores trimetálicos de PtReGe/Al₂O₃-Cl y su incidencia en el reformado de n-heptano. Las cargas depositadas en por ciento en peso fueron: Pt=Re=0,3% y Ge=0,1; 0,3; 0,6 y 0,9%. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a 450°C, 0,1 MPa, H₂/nC₇=4 y WHSV=7,3. Se encontró que el agregado de pequeñas cantidades de Ge (0,1%), disminuye la actividad hidrogenolítica y deshidrogenante, por ruptura de ensembles de PtRe y modificación de la densidad electrónica del Pt el cual pierde capacidad de adsorción de CO. Respecto a la función ácida, se observa un cambio en la distribución de fuerza ácida, con mayor cantidad de sitios de acidez media y débil con el agregado de Ge. Esta modificación del balance metal/ácido cambia la distribución de productos en el reformado de n-heptano, aumentando la isomerización y la estabilidad del catalizador y disminuyendo el craqueo y la capacidad deshidrociclante. Esto mejora la relación i-heptano/tolueno, necesaria para mantener el octanaje y cumplir con las regulaciones medioambientales.

The effect of the content of Ge on the properties of the metal and acid functions of the trimetallic PtReGe/Al₂O₃-Cl catalyst was studied using the reforming of n-heptane. The elemental concentration of the catalysts were: Pt=Re=0,3%; Ge=0,1, 0,3, 0,6 and 0,9%. The reaction was performed in a fixed bed flow reactor at 450 °C, 0,1 MPa, H₂/nC₇=4 and WHSV=7,3. It was found that the addition of small quantities of Ge (0,1%) decreases both the hydrogenolitic and dehydrogenation activities, by the rupture of Pt-Re ensembles and the modification of the electronic density of Pt as revealed by the decrease in the CO chemisorption capacity. With respect to the acid function upon Ge addition a change in the acid strength distribution, with an increase of the amount of mild and weak acid sites is observed. This modification of the metal/acid balance has an effect over the distribution of products in the reforming of n-heptane. The isomerization and the stability of the catalyst are enhanced while the cracking and dehydrocyclization activity are decreased. The i-heptane/toluene ratio is improved and the product better fulfills the environmental regulations.

Introducción

Los catalizadores bifuncionales-trimetálicos de reforma utilizados para adecuar las propiedades de las naftas (octanaje), pertenecen a la última generación en su tipo [1-3]. En la última década estos catalizadores están reemplazando a los bimetalicos de utilización industrial de PtRe, PtSn, PtGe o PtIr, debido a su mayor estabilidad, adaptación en operación de acuerdo al tipo de carga a procesar y resistencia a venenos [4]. La concientización del sector de la industria del petróleo en cuanto al daño que causa, al medioambiente y a la salud, la excesiva utilización de aromáticos en naftas, junto con las progresivas restricciones legales que modifican la composición de los combustibles, lleva a una constante rotación de tecnología. El objetivo es. a) mejorar la

producción de isoparafinas multiramificadas que permiten ajustar el octanaje de la nafta con una notable reducción en el contenido de aromáticos y b) formular catalizadores mas estables y mas resistentes a la desactivación, que permitan expandir el ciclo operativo, disminuyendo el lucro cesante por salida de servicio para regeneración y mejor el rendimiento económico del proceso.

En síntesis se puede decir que es posible modificar la selectividad de estos catalizadores alterando la actividad metálica o ácida de sus funciones [5]. La función metálica básicamente está dada por una pequeña carga de Pt cuyas propiedades se modifican con el agregado de un segundo aditivo metálico (Re, Ir, Ge, Sn) que actúa como promotor modificando el estado electrónico del metal noble o cumple un efecto geométrico importante evitando la sinterización de las pequeñas partículas de Pt dispersas

regula fundamentalmente la cinética de las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, por lo tanto tendrá incidencia directa en la formación de olefinas, cicloparafinas y coque. Además el crecimiento de las partículas metálicas aumenta la formación de gases y compuestos de bajo valor por hidrogenólisis. La función ácida la cumple la alúmina promovida con cloro. En algunos casos se ha verificado que la incorporación de un tercer metal también modifica las propiedades ácidas del catalizador, aumentando la cantidad de sitios de acidez media o débil y disminuyendo la cantidad de sitios de alta acidez, mejorando la dispersión de la función metálica, su tiorresistencia y su selectividad hacia isoparafinas con menor generación de gases por craqueo y coque.

En los últimos años han aparecido algunos estudios sobre los cambios en las propiedades del catalizador bimetalico producidos por la incorporación de un tercer elemento [7, 8]. Estas modificaciones dependen, en cierto modo de la afinidad electrónica o electronegatividad relativa del aditivo respecto al Pt, lo cual puede generar un cambio sustancial en su comportamiento catalítico. La mayor parte de la información respecto al comportamiento de los catalizadores trimetálicos se encuentra aún protegida por patentes y no está disponible en la literatura abierta.

El efecto del Ge como tercer metal junto al Re y al Pt, es tema de estudio en nuestro grupo por los posibles cambios de selectividad respecto al trimetalico PtReSn, de mayor aplicación en la industria, hasta el momento. En un trabajo anterior [9] se han analizado las modificaciones que produce el agregado de Ge sobre la reactividad del catalizador utilizando reacciones test. En este, se estudia el efecto del Ge sobre las propiedades fisicoquímicas tratando de explicar el efecto del promotor sobre las funciones activas del catalizador.

Experimental

Preparación de catalizadores.

Se prepararon tres series de catalizadores: I) monometálicos, de Pt, Re y Ge, con cargas de 0,3% en peso de metal sobre γ -alúmina (Al), [Pt/Al; Re/Al y Ge/Al]; II) bimetalicos, de PtRe y PtGe, con cargas de 0,3% de ambos metales, [PtRe/Al; PtGe/Al] y III) trimetalicos, de PtReGe con cargas de 0,3% de Pt y Re y 0,1%; 0,3%; 0,6% y 0,9% de Ge [PtReGe(0,1)/Al; PtReGe(0,3)/Al; PtReGe(0,6)/Al y PtReGe(0,9)/Al].

Como soporte fue utilizada γ -Al₂O₃ (Cyanamic Ketjen CK-300, Vp=0,5 cm³/g, Sg= 180 m²/g) molida a 35-80 mesh y calcinada 3 h a 650°C en flujo de aire (100 mL/min). Los metales fueron agregados, mediante coimpregnación húmeda de los precursores, H₂PtCl₆, NH₄ReO₄ y GeCl₄. Para ello, el soporte calcinado y seco, fue impregnado con una solución de HCl 0,2 M (1,5 mL/g) y estabilizado durante 1h. Luego se agrega la

solución con los precursores en cantidad necesaria para alcanzar la concentración deseada y se mantiene 2 h a temperatura ambiente. Luego el exceso de solución se elimina por evaporación suave calentando el soporte impregnado a 70°C hasta sequedad y dejándolo una noche en estufa a 110°C. Finalmente se calcina 4 h a 500 °C en flujo de aire (60 mL/min) y se reduce 4 h a 500 °C en flujo de H₂, con igual caudal. El catalizador, se enfría en hidrógeno hasta temperatura ambiente y se purga con nitrógeno antes de su descarga del reactor.

Técnicas de Caracterización utilizadas

Análisis de la composición química

Los contenidos de metal depositados fueron verificados mediante espectroscopia de emisión atómica en plasma inductivamente acoplado (ICP-AES). El cloro retenido por el soporte fue determinado por el método de Volhar Charpentier [10], después de realizar una digestión adecuada del soporte.

Reducción a Temperatura Programada (RTP)

La reducibilidad de la función metálica en los distintos catalizadores fue analizada por reducción a temperatura programada (RTP), en un equipo Ohkura TP2002 con detector de conductividad térmica. Las muestras activadas por calcinación fueron estabilizadas en Ar a 100°C, luego enfriadas a temperatura ambiente y calentadas hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min en una corriente de 4,8% de H₂ en Ar.

Quimisorción de CO:

El CO quimisorbe selectivamente sobre el Pt expuesto dando una idea de la dispersión de partículas de Pt en la superficie del catalizador y del estado de aleación de este con los promotores (Re y Ge). La cantidad de CO quimisorbido se midió en un sistema de pulsos operado a temperatura ambiente. La muestra de catalizador (0,5 g) se pre-reduce en corriente de H₂ (500°C, 1h), luego se purga con una corriente de N₂, 1 h a 500°C y se enfría. Estabilizada la temperatura se inyectan al reactor pulsos de CO de volumen calibrado. La cantidad de CO adsorbido se determina midiendo el porcentaje de disminución del área del pulso respecto al área del pulso una vez que el sistema ha alcanzado la saturación. El catalizador se considera saturado cuando no se detecta cambios en el tamaño del pulso. El CO se mide a la salida del reactor mediante un metanador acoplado a un detector de ionización de llama (FID).

Desorción a temperatura programada de piridina:

La cantidad y fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores se midió usando la técnica de desorción a temperatura programada de piridina. Para ello 0,2 g de catalizador son impregnados con exceso de piridina (Merck, 99,9%) y estabilizados durante 4h. Luego la piridina no adsorbida se evapora a temperatura ambiente

hasta secar el material. La muestra se carga en un reactor de cuarzo y se estabiliza en flujo de N_2 (40 ml/min). Antes de iniciar el calentamiento programado, la fracción de piridina fisisorbida se elimina purgando con N_2 a $110^\circ C$ durante 2h. Finalmente, se desorbe lo quimisorbido calentando a $10^\circ C/min$ desde $110^\circ C$ hasta $600^\circ C$. Para analizar la piridina desorbida, la salida del reactor se conecta al detector de ionización de llama.

Ensayos Catalíticos

En todos los casos las reacciones fueron realizadas a presión atmosférica. El catalizador es pre-reducido in situ 1h a $500^\circ C$ en corriente de H_2 y los productos de reacción son cuantificados mediante análisis en línea por cromatografía de gases utilizando una columna capilar de escualeno y un detector FID. Las reacciones se continúan hasta alcanzar el estado pseudo-estacionario. A partir de la identificación de cada producto y haciendo el correspondiente balance de átomos de carbono, se calcula la conversión y la selectividad a cada producto.

Reformado de n-heptano: se utiliza para evaluar el balance metal/ácido del catalizador. Se llevó a cabo a $450^\circ C$, $H_2/nC_7=4$, $WHSV=7.3$ y con una masa de 0,15 g de catalizador.

Hidrogenólisis de ciclopentano: reacción sensible a la estructura del sitio activo es utilizada para estudiar la dispersión de la función metálica. Se llevó a cabo a $350^\circ C$ durante 2h, $Q_{H_2}: 40\text{ cm}^3/min$, $Q_{C_5}: 0,48\text{ cm}^3/h$ con una masa de 0,15 g de catalizador.

Deshidrogenación de Ciclohexano: reacción insensible a la estructura utilizada para cuantificar la actividad deshidrogenante de la función metálica y se realizó con 0,1 g de catalizador, a $300^\circ C$, $H_2/CH=16$ y $WHSV=12,6$.

Oxidación a temperatura programada:

El coque depositado en los catalizadores al final de las experiencias de reformado de n-heptano fue cuantificado por oxidación a temperatura programada (TPO). Para ello una masa de 40-60 mg de catalizador coqueado se carga en un reactor de cuarzo y se estabiliza en N_2 . Luego, se alimenta al reactor una mezcla de 5 %vol de $O_2:N_2$ con un caudal de $60\text{ cm}^3/min$ y se aumenta la temperatura de la celda desde $30^\circ C$ hasta $650^\circ C$ calentando a $10^\circ C/min$. El carbón se quema y los gases de combustión son convertidos en metano y cuantificados por un detector FID en forma continua. Graficando la evolución de la concentración de metano en función de la temperatura se obtiene el diagrama del TPO. La concentración de carbón del catalizador se calcula a partir del área del diagrama por calibración de los experimentos de TPO con muestras estándar de contenidos de carbón conocidos.

Resultados y Discusión

Caracterización de los catalizadores

Los resultados de los análisis de composición química de los catalizadores finales confirman que los contenidos de Pt, Re y Ge coinciden con los valores calculados. El Cloro en las muestras se estabilizó en un valor de 0,9%.

Las medidas de RTP (Figura 1) muestran diferentes evoluciones en función de la composición del catalizador. La curva (a) muestra un pico simétrico y bien definido alrededor de $250^\circ C$ correspondiente a la reducción de especies $PtOCl_2$. La curva (b) corresponde a la reducción de PtRe, presenta picos a $225^\circ C$ y $580^\circ C$. El primero se atribuye a la reducción de platino y óxido de renio ubicado cerca del Pt y el segundo a la reducción de óxido de renio segregado y con fuerte interacción con el soporte [11]. La curva (c) corresponde a la reducción de PtGe y presenta picos a $620^\circ C$ y a $360^\circ C$ con un hombro a $260^\circ C$. Si comparamos con la curva (a) podemos decir que el hombro corresponde a la reducción de platino y el máximo puede relacionarse con reducción de óxido de germanio cercano al mismo o de Pt posiblemente aleado con Ge [12]. El salto del pico de reducción del Pt hacia temperaturas mayores indica que el Ge retrasa la reducción del óxido de Pt debido a la interacción o cubrimiento de Pt por Ge. Por otro lado el Pt cataliza la reducción del óxido de Ge segregado [13], (pico a $620^\circ C$).

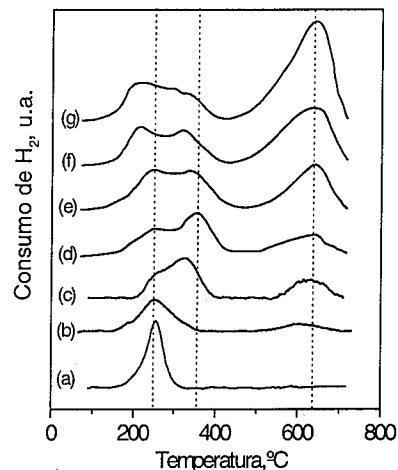


Figura 1. Perfiles de RTP. (a): Pt/Al; (b): PtRe/Al; (c): PtGe/Al; (d): PtReGe(0.1)/Al; (e): PtReGe(0.3)/Al; (f): PtReGe(0.6)/Al y (g): PtReGe(0.9)/Al.

En los catalizadores trimetálicos (curvas (d) a (g)) los picos que se observan coinciden con el catalizador PtGe. Lo que se modifica con la carga de Ge es la relación de áreas. Menores contenidos de Ge, favorecen la formación de la aleación y menor es la cantidad de Ge segregado. Al aumentar la carga de Ge, se ensancha el pico de reducción de PtGe aleado y crece la señal de reducción del óxido de Ge segregado. Como en la preparación del catalizador el tratamiento de reducción en flujo de H_2 se realiza a $500^\circ C$ es probable que en el catalizador final, la fracción de Ge que no forma aleación con el Pt se mantenga en forma de óxido, modificando la acidez del soporte.

La Figura 2 muestra la evolución de la cantidad de CO quimisorbido y los cambios en la actividad hidrogenolítica y deshidrogenante con el contenido de Ge del catalizador. En las condiciones en que se realizaron estas medidas el CO quimisorbe selectivamente sobre el Pt, no detectándose adsorción sobre Ge o Re. Se observa una caída de la capacidad de quimisorción de CO (21%) con el agregado de 0,1% Ge y luego prácticamente una estabilización de esta variable. Respecto a la evolución de la conversión de las reacciones en estudio, el agregado de 0,1% de Ge disminuye un 40% la actividad deshidrogenante de la función metálica y un 78% su actividad hidrogenolítica. Al aumentar el contenido de Ge a 0,3%, la hidrogenólisis, reacción sensible a la estructura, prácticamente se anula mientras que la deshidrogenación, insensible y directamente proporcional a la superficie metálica expuesta, continúa decayendo.

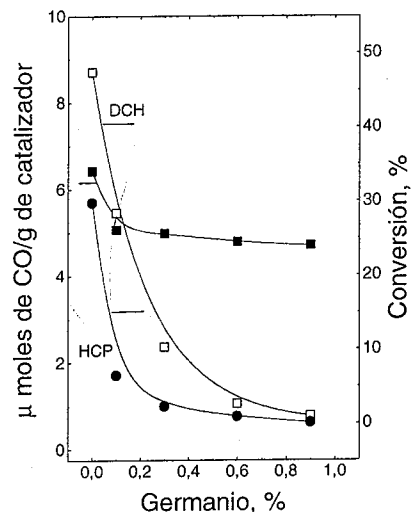


Figura 2. Efecto del Ge sobre la función metálica. DCH: deshidrogenación; HCP: hidrogenólisis.

Este comportamiento podría indicar una disminución del área metálica por cubrimiento de los átomos de Pt y Re por átomos de Ge o bien un cambio del estado electrónico del Pt modificado por la presencia de óxido de Ge, de carácter ácido, también observado en [14]. El Ge afecta la actividad del Pt y este efecto aumenta al incrementarse la carga de Ge.

La Figura 3 muestra la evolución de la desorción de piridina en función de la temperatura para los distintos catalizadores. En general se observa que el agregado de Ge produce una modificación del pico de desorción y un desplazamiento del mismo hacia menores temperaturas. Si se evalúa el área debajo de cada curva se puede tener una medida de la acidez total de cada catalizador. Tomando como referencia el pico correspondiente al catalizador de PtRe/Al, (a), se observa que el agregado de pequeñas cantidades de Ge producen una disminución notable de la acidez fuerte del catalizador y un incremento de los sitios de acidez media y débil. Esto podría traducirse en una mejora de selectividad a isoparafinas y en un aumento de la estabilidad del catalizador ya que se disminuye su capacidad craqueante y polimerizante, siendo así más estable, menos formador de gases y coque. Estos resultados estarían en concordancia con los de RTP que indican que al aumentar la carga de Ge se incrementa el porcentaje de óxido sobre el soporte y considerando que el GeO_2 es de carácter ácido débil. No obstante, si bien hay un crecimiento del número de sitios de acidez débil, se observa una disminución de la fuerza ácida total.

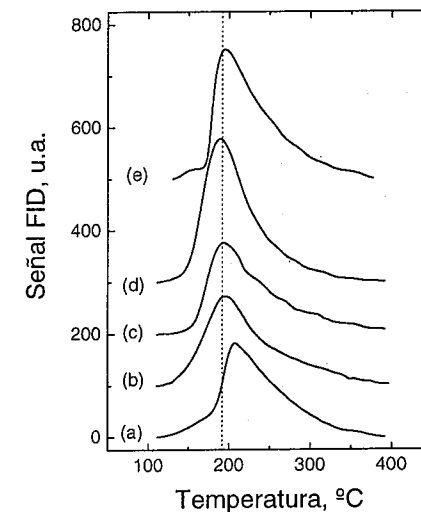


Figura 3. Caracterización de Acidez - TPD de Piridina. (a): PtRe/Al; (b) PtReGe(0.1)/Al; (c): PtReGe(0.3)/Al; (d): PtReGe(0.6)/Al y (e): PtReGe(0.9)/Al.

La Figura 4 muestra los resultados de la conversión total en la reformación de n-heptano en función del contenido de Ge de cada catalizador medidos a 5 min del inicio de la reacción, cuando la superficie del catalizador aún está libre de carbón, a los 120 min, mitad de reacción y a los 240 min antes de finalizar el experimento. Se observa que el agregado de pequeñas cantidades de Ge (0,1%) aumenta la conversión del catalizador bimetalico (PtRe/Al), teniendo una mayor actividad también en su estado estabilizado. Para contenidos de Ge mayores de 0,1%, la actividad inicial y final del catalizador disminuye respecto al catalizador de referencia. Si observamos los saltos de conversión entre los 120 min y los 240 min, se puede comprobar que en los catalizadores trimetalicos el estado pseudo- estacionario se alcanza más rápido que en el catalizador bimetalico, es decir su estabilidad mejora.

Las Tablas 1 y 2, presentan resultados de conversión y selectividad obtenidos en reformación de n-heptano, como así también una serie de relaciones indicativas de la actividad de cada función para distintos contenidos de Ge de los catalizadores y al inicio y al final de la reacción.

La primer columna de ambas tablas, para %Ge=0,0, corresponden al del catalizador de referencia de PtRe/Al. La diferencia entre la suma de selectividades y 100% corresponde a otros productos no analizados tales como olefinas, cicloparafinas, etc.

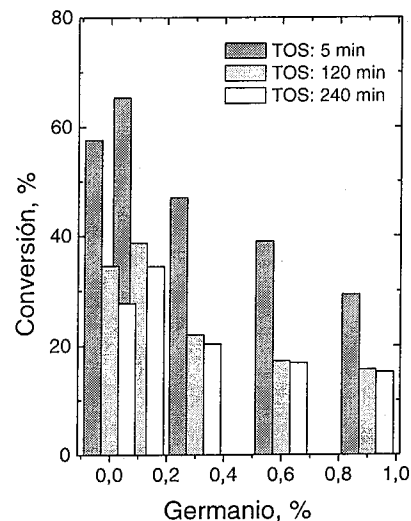


Figura 4. Actividad inicial y final de los catalizadores en reformado de n-heptano. TOS: tiempo en reacción.

Tabla 1. Conversión, selectividades y propiedades del producto reformado a 5 min de reacción

%Ge	0,0	0,1	0,3	0,6	0,9
X_i	57,60	65,38	47,10	39,09	29,38
S_{C_1}	4,12	1,10	0,43	0,43	0,36
$S_{C_{2-6}}$	14,83	18,83	22,61	23,23	13,83
$S_{iC_{4-8}}$	50,55	55,58	56,00	57,40	66,22
S_{Bz}	1,49	1,44	1,03	1,0	0,79
S_{Tol}	17,61	18,50	17,56	16,63	15,13
C_1/C_3	1,26	0,20	0,07	0,07	0,06
iC_{4-8}/Tol	2,87	3,00	3,13	3,45	4,38
% Gas	6,98	6,00	5,00	4,06	1,82

Referencias: X_i : conversión inicial; S_y : selectividad a y, con $y=C_1$: metano; C_{2-6} : n-parafinas de 2 a 6 át. de C; iC_{4-8} : iso-parafinas de 4 a 8 át. de C; Bz: benceno; Tol: tolueno; C_1/C_3 : relación metano/propano; iC_{4-8}/Tol : relación isoparafinas totales a tolueno; %Gas: porcentaje en peso de gases (metano, etano, propano y butano).

Al inicio de la reacción, el catalizador se encuentra libre de coque (Tabla 1). Se observa que con 0,1% de Ge se consigue un incremento de la actividad respecto a la referencia de PtRe/Al. Las restantes cargas presentan una conversión menor. Fundamentalmente el Ge afecta la hidrogenólisis, disminuyendo la selectividad a metano. También provoca un aumento en la selectividad a isoparafinas y una pequeña disminución en la selectividad a aromáticos. Esto provoca un incremento en la relación iC_{4-8}/Tol , lo cual favorece la calidad del producto para ser utilizado como combustible reformulado. Se ve un incremento de la selectividad a parafinas normales de C_2 a C_6 hasta 0,6% de Ge y luego una caída para 0,9% de promotor. La relación C_1/C_3 se reduce notablemente.

En la Tabla 2 se observa que alcanzado el equilibrio, el trimetalico con 0,1% Ge sigue siendo el más activo. El incremento en la selectividad a isómeros es aún mayor que el que tenían los catalizadores al inicio de la reacción y ha disminuido la selectividad a tolueno, mejorando más aún la relación iC_{4-8}/Tol . El %Gas y el %C acumulado disminuyen en todos los casos indicando menor actividad craqueante y polimerizante con el agregado de Ge. Esto indica que mayores cargas de Ge disminuyen la actividad hidrogenolítica y el coqueo.

Tabla 2. Conversión, selectividades y propiedades del producto reformado a 240 min de reacción

%Ge	0,0	0,1	0,3	0,6	0,9
X_f	27,77	35,52	24,49	20,33	15,24
S_{C_1}	0,92	0,37	0,28	0,28	0,29
$S_{C_{2-6}}$	14,13	14,73	13,73	13,17	12,35
$S_{iC_{4-8}}$	37,20	66,18	69,65	70,47	73,66
S_{Bz}	1,83	0,51	0,43	0,38	0,30
S_{Tol}	12,17	13,82	9,54	9,17	9,08
C_1/C_3	0,24	0,10	0,08	0,08	0,09
iC_{4-8}/Tol	3,06	4,79	7,30	7,68	8,11
% Gas	4,22	1,75	0,90	0,83	0,81
%C	0,23	0,21	0,20	0,19	0,15

Referencias: X_f : conversión final; %C: porcentaje de coque depositado durante la reacción; resto: ídem Tabla 1.

Este comportamiento en reacción indica que el Ge en bajas cantidades promueve la ruptura de ensembles de platino, afectando así la actividad de la función metálica con una sensible disminución de la actividad de reacciones de estructura demandante tal como la hidrogenólisis. Al aumentar el contenido de Ge comienzan a quedar partículas de Ge aislado sobre el soporte que se convierten en óxido durante la etapa de calcinación del catalizador. Esto puede modificar ambas funciones. A medida que la densidad de óxido de germanio crece se irá modificando la función ácida. Este óxido podrá bloquear sitios de acidez fuerte de la alumina clorada y generar nuevos sitios de acidez media y débil. Si estas partículas de óxido se ubican cerca de partículas de Pt podrán producirse transferencias de electrones desde el Pt hacia los centros ácidos, generándose así centros de Pt electrodeficiente y modificándose de esta forma la capacidad de adsorción de reactivos y por lo tanto la actividad del Pt o bien alcanzarán a reducirse y formar una aleación que también tendrá un comportamiento catalítico diferente. El incremento de una acidez media favorece la formación de isómeros y disminuye el craqueo y la formación de coque, tal cual se muestra en la Tabla 2. Las modificaciones de la actividad metálica producen alteraciones en la actividad deshidrogenante, deshidrociclante y debilitan la fuerza de adsorción de cualquier molécula sobre éstos centros de reacción mejorando la resistencia a ciertos venenos de la alimentación tal como los compuestos sulfurados, siempre presentes como impurezas de las cargas a reformar.

De esta manera un catalizador trimetalico de PtReGe con pequeñas cantidades de Ge podría trabajar de mejor manera que un bimetalico de PtRe, dando un producto reformado de mejores cualidades medioambientales, con menor proporción de aromáticos y mayor contenido de isoparafinas, de mayor actividad y mejor estabilidad.

Conclusiones

El catalizador trimetalico PtReGe/Al con un contenido de Ge de 0,1% resulto mas activo, selectivo a isoparafinas y estable que el mismo catalizador sin Ge, en el reformado de n-heptano. El germanio afecta ambas funciones del catalizador, disminuyendo la actividad metálica del Pt y aumentando la acidez media y débil del soporte y disminuyendo la acidez fuerte. De esta manera mejora el balance isoparafinas /aromáticos, se anula la hidrogenólisis y decrece el craqueo y la formación de coque consiguiéndose un catalizador mas estable. Porcentajes de Ge entre 0,1 y 0,6% mejoran la estabilidad y la selectividad a isoparafinas pero con menor conversión respecto al bimetalico de PtRe.

Agradecimientos

Se agradece la asistencia financiera de CONICET, ANPCyT y UNL (CAI+D) para la realización de este trabajo.

Referencias Bibliográficas

1. C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, Appl. Catal. A 275 (2004) 25.
2. N. Macleod, J. R. Fryere, D. Stirling, G. Webb, Catal. Today 46 (1998) 37.
3. A. Fürcht, A. Tugler, S. Szabó, A. Sárkányi, Appl. Catal. A 226 (2002) 155.
4. L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Figoli, J.M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera, Appl. Catal. A 269 (2004) 91.
5. B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit; en *Chemistry of Catalytic Process*, Mc Graw Hill Book Company, New York, 1979.
6. J.M. Parera, N.S. Figoli, en: Antos, G. J.; Aitani, A. M.; Parera, J. M. (Eds); *Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1995, chap. 3.
7. G.J. Antos, M.D. Moser, M.P. Lapinski; en: G.J. Antos, A.M. Aitani (Eds); *Catalytic Naphtha Reforming*, Marcel Dekker, New York, 2004, p.335.
8. F.H. Ribeiro, A.L. Bonivardi, C. Kim and G.A. Somorjai, J. Catal. 150 (1994) 186.
9. V. A. Mazzieri, C. L. Pieck, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera, J. M. Grau, Actas XIX Simp. Iberoam. Catal., Mérida, Méjico, (2004) 2265.
10. N.S. Figoli, M.R. Sad, J.N. Beltramini, E.L. Jablonski, J.M. Parera; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1990, 19,545.
11. R.L. Meville, J. Catal. 87 (1984) 437.
12. S.R. de Miguel, O.A. Scelza and A.A. Castro, Appl. Catal. 44 (1988) 23.
13. S.R. de Miguel, J.M. Parera, G.T. Baronetti, A.A. Castro and O.A. Scelza, Appl. Catal. 60 (1990) 47.
14. F. Cabello Galisteo, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, G. Collins, J. C. Yori, J. M. Parera, J. M. Grau; Actas XIX Simp. Iberoam. Catal., Mérida, Méjico, (2004) 2265.



Efeito da Adição de Pd e Ru sobre Catalisadores Mo/H-ZSM-5 na Conversão Direta do Metano a Hidrocarbonetos

Priscila Dias Sily¹, Fabio Bellot Noronha² e Fabio Barboza Passos^{1*}

1 – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense Rua Passos da Pátria, 156, Niterói, RJ, Brasil. Email: fbpassos@vm.uff.br

2 – Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Resumo-Abstract

O presente estudo teve como objetivo principal investigar os catalisadores a base de Ru, Pd e Mo suportados em H-ZSM-5, comparando a atividade, seletividade e estabilidade dos mesmos na reação de desidro-aromatização do metano. Os perfis de TPR evidenciaram a presença de espécies Mo(VI) tetraédricas isoladas no catalisador Mo/H-ZSM-5 mesmo quando os metais Pd e Ru são adicionados ao sistema. Os ensaios de TPR também evidenciaram que a adição de Pd ao catalisador Mo/H-ZSM-5 diminui a temperatura de redução deste e que há a formação de um complexo entre o Pd e o Mo. Pelos ensaios de teste catalítico e TPO verificou-se que os catalisadores a base de Pd foram os mais seletivos para naftaleno e sofreram forte desativação. As adições de Ru ao Mo/H-ZSM-5 melhoram a atividade e a estabilidade do sistema catalítico, por evitarem a formação de coque e por provavelmente desencadearem um mecanismo de proteção da superfície do Mo₂C.

The present study aimed to investigate the Ru, Pd and Mo catalysts supported in H-ZSM-5, comparing their activity, selectivity and stability in the dehydro-aromatization of methane. The TPR profiles evidenced the presence of isolated tetrahedral species of Mo(VI) in Mo/H-ZSM-5 catalyst even when Pd and Ru are added to the system. The TPR profiles also evidenced that Pd addition to Mo/H-ZSM-5 catalyst decreases the reduction temperature due to the formation of a complex between Pd and Mo species. The catalytic test and TPO experiments showed that Pd based catalysts were more selective to naphthalene and suffered strong deactivation. The additions of Ru to Mo/H-ZSM-5 catalysts improved the activity and stability, avoiding the carbonaceous deposit and probably starting a protection mechanism to the Mo₂C surface.

Introdução

A cada ano, novas reservas de gás natural vêm sendo descobertas, principalmente em lugares remotos e de difícil acesso e transporte. Por causa disso, há um desperdício de gás natural, pois muitas vezes o gás é queimado ou reinjetado no próprio poço. Sendo assim, a transformação química do gás natural em hidrocarbonetos torna-se uma rota importante de aproveitamento e valorização do gás natural. A rota comercial de conversão do gás natural a hidrocarbonetos se dá de forma indireta em duas etapas. Na primeira, o gás natural é convertido em gás de síntese. Já na segunda etapa, o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch. Estima-se que do total de custos do processo 50 a 75% concentram-se na geração do gás de síntese, tornando-o bastante oneroso. Em vista disso, o estudo de rotas de conversão direta, que não passem pela geração do gás de síntese, seria uma opção de aproveitamento e valorização do gás natural.

A conversão direta do metano a hidrocarbonetos tem sido bastante estudada nos últimos anos. Após o trabalho realizado por Wang (1), em 1993, em que o catalisador Mo/H-ZSM-5 mostrou-se bastante eficaz na reação de desidro-aromatização do metano, diversos outros trabalhos têm se focalizado no estudo e otimização do sistema catalítico (2-4). Na realidade, a molécula de metano é ativada nos sítios de carbeto de molibdênio β-Mo₂C, espécie formada no início da reação quando o Mo entra em contato com o metano (2). Após a carburização, a reação ocorre em duas etapas: na primeira o metano é ativado nos sítios de carbeto e forma-se um intermediário C₂. Na segunda etapa, o intermediário é oligomerizado nos sítios ácidos de Bronsted da zeólita, formando hidrocarbonetos aromáticos como o benzeno.

Os estudos de otimização já realizados focalizaram-se principalmente na modificação do metal (5), na modificação do suporte (6) e na introdução de promotores. Como promotor destaca-se o Rutênio que foi adicionado ao catalisador Mo₂C/H-ZSM-5 e melhorou

tanto a atividade quanto a estabilidade do sistema catalítico (7). Em analogia ao efeito promotor do Rutênio foram preparados catalisadores a base de Paládio, Rutênio e Molibdênio suportado em H-ZSM-5. Os catalisadores foram submetidos a testes catalíticos, onde foram previamente carburados, e a técnicas de caracterização como redução a temperatura programada (TPR) e oxidação a temperatura programada (TPO).

Experimental

Preparação dos Catalisadores.

O catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 foi preparado por impregnação úmida do suporte H-ZSM-5 (Tricat PP/099 SAR=28). Quando preparado desta forma, os cristais de Mo encontram-se dispersos sobre a superfície do suporte. O sal precursor utilizado foi o heptamolíbdate de amônio. Uma solução do precursor foi adicionada ao suporte e manteve-se em agitação por 24 h a temperatura ambiente. O catalisador foi calcinado a 500°C por 2 h.

O catalisador 0,3%Pd-2%Mo/H-ZSM-5 foi preparado por troca iônica a partir do Mo/H-ZSM-5. O sal precursor utilizado foi o Pd(NH₃)Cl₂.H₂O (Aldrich). A troca iônica foi feita a 80°C sob agitação por 24 h. Após filtrado e seco em estufa o catalisador foi calcinado a 500°C por 2 h.

O catalisador 0,3%Ru-2%Mo/H-ZSM-5 foi preparado por impregnação seca a partir do catalisador Mo/H-ZSM-5. O sal precursor utilizado foi o RuCl₃. Após seco em estufa o catalisador foi calcinado a 500°C por 2 h.

O catalisador 0,3%Ru-0,3%Pd-2%Mo/H-ZSM-5 foi preparado a partir do catalisador PdMo/H-ZSM-5 pelo método de impregnação seca. O sal precursor utilizado foi o RuCl₃. Após seco em estufa o catalisador foi calcinado a 500°C por 2 h. Os catalisadores 0,3%Pd/H-ZSM-5 e 0,3%Ru/H-ZSM-5 foram preparados de maneira semelhante aos catalisadores PdMo/H-ZSM-5 e RuMo/H-ZSM-5 respectivamente.

Teste Catalítico

Para o teste catalítico foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu GC-17A equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e com detector de ionização de chamas (FID). Duas colunas capilares, uma Supel-Q plot (Supelco), 30m x 0,53 mm, e outra peneira molecular 5A, foram dispostas em série através de uma válvula de 6 vias com o objetivo de se trabalhar em refluxo. As amostras, cerca de 300 mg, eram inicialmente submetidas a um fluxo de He, 30mL/min, da temperatura ambiente até 500°C e mantidas nesta temperatura por 30 min. Após o tratamento térmico dava-se início a carburização: passava-se uma corrente 20%CH₄/H₂ (67,5mL/min) da temperatura ambiente até 700°C e mantido nesta temperatura por 2 h. Ao final da carburização deu-se início aos testes catalíticos a 700°C e

1 atm com fluxo de 13,5 mL/min de CH₄ puro por aproximadamente 25 horas.

Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os testes de TPR foram realizados nas amostras calcinadas. Inicialmente as amostras, cerca de 300 mg, foram submetidas a um fluxo de He de 30mL/min da temperatura ambiente até 150°C e mantidas nesta por 30 minutos. Após tratamento térmico dava-se início a redução a temperatura programada passando-se uma corrente 5%H₂/He da temperatura ambiente até 1000°C a taxa de 10°C/min. Para o teste de TPR foi utilizado um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, Omnistar).

Oxidação a Temperatura Programada (TPO)

Após o teste catalítico, os catalisadores foram submetidos à oxidação a temperatura programada. Inicialmente as amostras, 100 mg, foram submetidas a um fluxo de He da temperatura ambiente até 150°C e mantidas por 30 minutos. Após o tratamento térmico dava-se início ao TPO utilizando-se uma corrente 5%O₂/He da temperatura ambiente até 800°C a taxa de 10°C/min. O teste de TPO foi acompanhado por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, Omnistar).

Resultados e Discussão

Redução a Temperatura Programada (TPR)

O perfil de redução, ampliado para melhor visualização, do catalisador Mo/H-ZSM-5 encontra-se na figura 1. O catalisador apresentou 3 picos de redução. Segundo a literatura (8), o primeiro está associado à redução de pequenas partículas de MoO₃, em interação com o suporte, a MoO₃, o segundo pico é relativo a redução de partículas maiores de MoO₃, a MoO₂ e o terceiro à redução de MoO₂ a Mo.

Os perfis de TPR dos catalisadores Pd/H-ZSM-5 e PdMo/H-ZSM-5 podem ser visualizados na figura 2. O catalisador Pd/H-ZSM-5 apresentou redução à temperatura ambiente relacionada à partículas de PdO localizadas na superfície do catalisador e formadas durante a calcinação. Em torno de 90°C e de 300°C houve dois picos negativos de consumo de H₂ relativos provavelmente à decomposição de hidreto de paládio, formado durante a redução do PdO. A faixa de redução entre 350 e 500°C é relativa a espécies de Pd trocado no sítios da zeólita (9). O catalisador PdMo/H-ZSM-5 também apresentou redução à temperatura ambiente devida as espécies de PdO. Um segundo pico em torno de 150 °C foi observado para este catalisador, entretanto não o foi para o catalisador Pd/H-ZSM-5. Isto indica que a redução do Mo no catalisador bimetalico deu-se, em parte, em menor temperatura, o que também é relatado

na literatura (9), visto que as áreas correspondentes ao consumo de H₂ a temperatura ambiente em ambos os catalisadores possuem aproximadamente o mesmo valor. Não houve nenhum pico de desorção de H₂ ao longo do TPR. A faixa de redução em temperaturas mais altas estão relacionadas às espécies de Mo que eventualmente não se reduziram. Zina et al (9) em estudos com catalisadores Pd/H-Y e PdMo/H-Y também verificaram a diminuição da temperatura de redução do molibdênio no catalisador bimetalico. Os autores realizaram microscopia eletrônica de transmissão nos catalisadores verificaram a presença de um complexo PdMo(Oz)₂. A presença deste complexo justificaria a diminuição da temperatura de redução do molibdênio. Como o Pd e o Mo estariam em contato íntimo o H₂ se dissociaria no metal Pd e em seguida migraria para a fronteira onde o Mo seria reduzido.

Os perfis de TPR dos catalisadores Ru/H-ZSM-5, RuMo/H-ZSM-5 e Mo/H-ZSM-5 encontram-se na figura 3. O catalisador Ru/H-ZSM-5 apresentou um único pico de redução em 177°C correspondente a redução completa do óxido de rutênio formado durante a calcinação. O catalisador RuMo/H-ZSM-5 apresentou redução do Ru a 200°C e reduções em temperaturas mais altas devido ao Mo apenas, visto que as área correspondentes às reduções do Ru são praticamente as mesmas nos catalisadores Ru/H-ZSM-5 e RuMo/H-ZSM-5. A adição de Ru não favoreceu a redução do Mo, conforme resultados de TPR obtidos por Shu et al (7), pois o catalisador RuMo/H-ZSM-5 apresentou temperaturas de redução próximas ao Mo/H-ZSM-5. O perfil de TPR do catalisador RuPdMo/H-ZSM-5 está apresentado na figura 4. O perfil apresentou características de reduções referentes ao Pd, redução a temperatura ambiente, Ru, em torno de 200°C, e ao Mo correspondente ao consumo de H₂ em altas temperaturas.

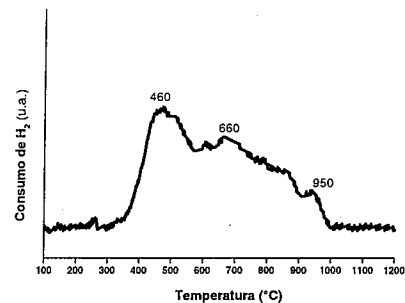


Figura 1. Perfil de TPR do catalisador 2%Mo/H-ZSM-5

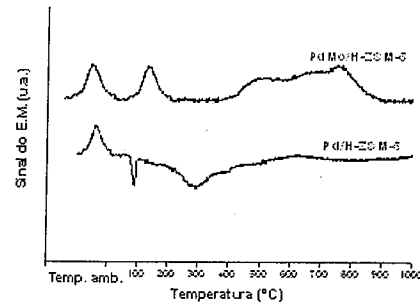


Figura 2. Perfis de TPR dos catalisadores 0,3%Pd/H-ZSM-5 e 0,3%Pd-2%Mo/H-ZSM-5

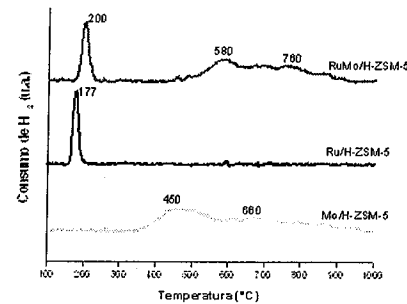


Figura 3. Perfis de TPR dos catalisadores 2%Mo/H-ZSM-5, 0,3%Ru/H-ZSM-5 e 0,3%Ru-2%Mo/H-ZSM-5

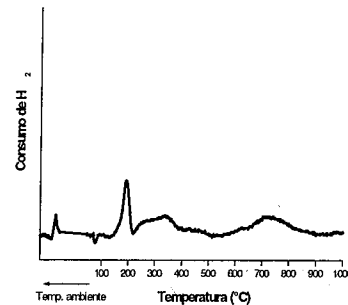


Figura 4. Perfil de TPR do catalisador 0,3%Ru-0,3%Pd-2%Mo/H-ZSM-5

Testes Catalíticos

A conversão de metano e as seletividades a benzeno, naftaleno, eteno, e coque podem ser visualizados nas figuras 5, 6, 7, 8, e 9 respectivamente. O maior problema desta reação é a desativação do catalisador devido a depósitos de carbono em sua superfície (10). Para efeitos de comparação, o catalisador Mo/H-ZSM-5 é tomado como referência. Pela figura 5, observa-se que o catalisador RuMo/H-ZSM-5 foi mais ativo e estável em relação aos outros. Observa-se também que este catalisador foi menos seletivo a naftaleno e o mais seletivo a eteno. O catalisador RuPdMo/H-ZSM-5 foi o mais ativo inicialmente porém sofreu forte desativação. O catalisador PdMo/H-ZSM-5 apresentou performance bastante inferior ao catalisador Mo/H-ZSM-5. Pela análise das figuras 5, 6 e 7, verifica-se que os catalisadores que contêm Pd sofreram maior desativação e foram os mais seletivos a naftaleno, indicando que este hidrocarboneto é o responsável pela desativação dos catalisadores.

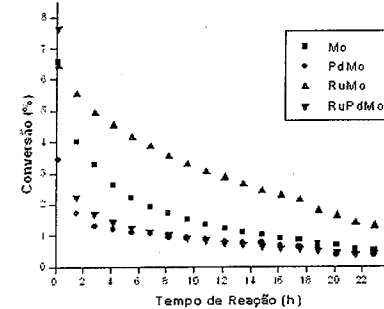


Figura 5. Conversão de Metano

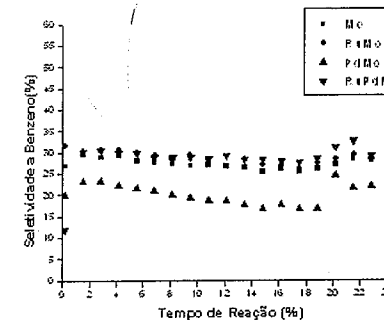


Figura 6. Seletividade a Benzeno

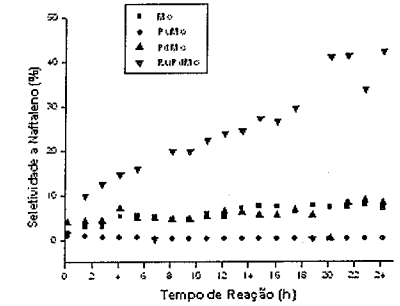


Figura 7. Seletividade a naftaleno.

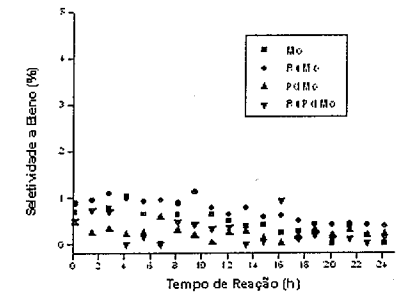


Figura 8. Seletividade a eteno.

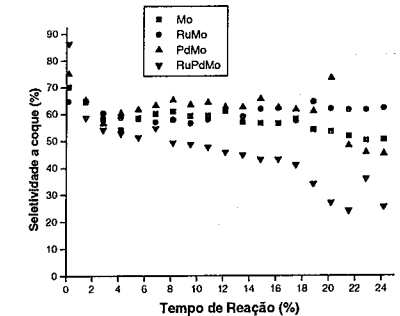


Figura 9. Seletividade a coque

III – Oxidação a Temperatura Programada

O consumo de O₂ dos catalisadores durante o TPO está apresentado na tabela 1. O perfil de TPO do catalisador Mo/H-ZSM-5 pode ser visualizado na figura 10. O catalisador apresentou um consumo de O₂ que se iniciou por volta de 350°C e teve um máximo a 530°C. Um leve

ombro foi formado em torno de 600°C. O perfil de TPO do catalisador PdMo/H-ZSM-5 pode ser visto na figura 11. O catalisador apresentou consumo de O₂ e formação de COx com dois picos: o primeiro menos acentuado em torno de 530°C e o segundo mais intenso a 620°C. Houve pequena formação de H₂O acima de 600°C. O catalisador RuMo/H-ZSM-5 apresentou também dois picos de formação de COx porém o primeiro foi o mais intenso e em torno de 570°C, enquanto que o segundo foi o menos intenso ocorreu em 640°C, como pode ser visto na figura 12. O catalisador trimetálico apresentou perfil, figura 13, bastante semelhante ao PdMo/H-ZSM-5 porém as temperaturas do máximo do pico correspondente ao COx foram diferentes: o primeiro ocorreu a 420°C e o segundo a 520°C. Em todos os catalisadores houve leve formação de H₂O acima de 600°C, o que indica que o coque formado é pobre em H₂.

Tan et al. (10) estudaram o perfil de TPO para o catalisador 2%Mo/H-ZSM-5 após reação a 700°C por 6 h. Os autores observaram formação de COx simultaneamente ao consumo de O₂, sendo observados 2 picos: o primeiro a 550°C e o segundo a 670°C. Não houve formação considerável de H₂O, apenas um pequeno ombro acima de 500°C. Segundo os autores, esses resultados indicam a presença de dois tipos de coque. O primeiro, que é queimado em temperaturas mais baixas e não acompanha produção de H₂O, está associado à oxidação da fase carbídica e é pobre em hidrogênio. O segundo tipo é acompanhado pela formação de H₂O e é levemente hidrogenado. É queimado em temperaturas mais altas e está associado à oxidação dos hidrocarbonetos formados na superfície do catalisador.

As diferenças obtidas nos perfis de TPO dos catalisadores refletem os resultados do teste catalítico. O catalisador PdMo/H-ZSM-5 apresentou consumo de O₂ semelhante ao Mo/H-ZSM-5 entretanto sofreu maior desativação. O pico mais intenso de formação de COx foi o segundo, a 620°C, o que indica que formou-se mais do tipo de coque hidrogenado proveniente da condensação de hidrocarbonetos, o que concorda com o resultado do teste catalítico. A desativação do catalisador deveu-se ao bloqueio dos sítios internos e da superfície da zeólita.

No catalisador RuMo/H-ZSM-5 o pico de oxidação mais intenso foi o primeiro, a 570°C, o que indica que o tipo de coque formado em maior quantidade neste catalisador foi a espécie pobre em hidrogênio, relacionada as espécies de carbetto. Além disso, o consumo de O₂ foi o menor de todos, indicando menor formação de espécies de carbono em sua superfície, e consequentemente menor desativação, conforme obtido pelo teste catalítico.

O catalisador RuPdMo/H-ZSM-5 apresentou perfil semelhante ao PdMo/H-ZSM-5, e seu consumo de O₂ foi próximo ao dos catalisadores Mo/H-ZSM-5 e PdMo/H-ZSM-5. Porém este foi o catalisador que sofreu a maior

desativação. Esse fato pode elucidar um fato importante em relação às espécies de carbono responsáveis pela desativação do catalisador: o catalisador RuPdMo/H-ZSM-5 teve formação de coque de mesma ordem de grandeza aos catalisadores Mo/H-ZSM-5 e PdMo/H-ZSM-5 mas desativou muito mais logo no início da reação e, além disso, formou-se em maior quantidade o segundo tipo de coque. Portanto, este tipo de coque, relacionado à condensação de hidrocarbonetos, parece ser o principal responsável pela desativação do catalisador. Em contra-partida, no catalisador RuMo/H-ZSM-5 formou-se mais do tipo mais leve de coque e este catalisador apresentou menor desativação e manteve-se mais estável do que o catalisador Mo/H-ZSM-5. A condensação de hidrocarbonetos poliaromáticos parece ser a principal causa da desativação dos catalisadores, enquanto que a deposição de espécies de carbono leves parece melhorar a estabilidade do catalisador.

Lunsford et al. (3), em seus estudos sobre o papel do Mo₂C na reação, sugeriram que a deposição de certa quantidade de carbono no catalisador seria benéfico para a sua performance. Segundo os autores, há a necessidade de formação de depósitos de carbono no carbetto para bloquear sítios extremamente ativos e assim prevenir mais deposição de coque e conseqüente desativação precoce. A adição de Ru ao catalisador Mo/H-ZSM-5 parece favorecer a formação de um coque leve, proveniente de fragmentos de CH₄, nos sítios muito ativos de Mo. Seria um mecanismo tipo camada passivadora. Outra possível explicação para o efeito do Ru, na prevenção da formação do segundo tipo de coque na superfície do catalisador, seria a deposição deste promotor sobre sítios ácidos muito fortes de Bronsted da zeólita, inibindo a oligomerização e a formação de coque.

Para melhor entendimento do papel do Ru na prevenção de coque, testes de caracterização de acidez dos catalisadores encontram-se em andamento.

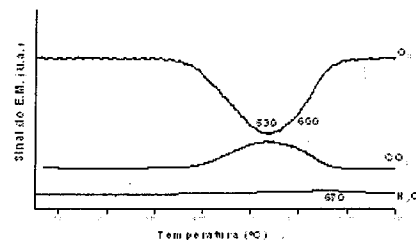


Figura 10. Perfil de TPO do catalisador Mo/H-ZSM-5

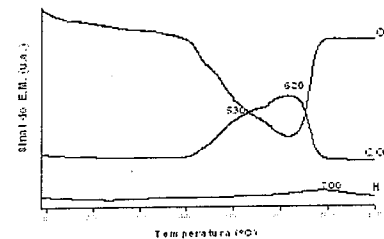


Figura 11. Perfil de TPO do catalisador PdMo/H-ZSM-5

Tabela 1. Consumo de O₂ durante o TPO

Catalisador	Consumo de O ₂ (mmol/g cat)	Carbono oxidado (mg/gcat)
Mo/H-ZSM-5	7,1	85
PdMo/H-ZSM-5	7,3	85
RuMo/H-ZSM-5	4,2	51
RuPdMo/H-ZSM-5	6,8	81

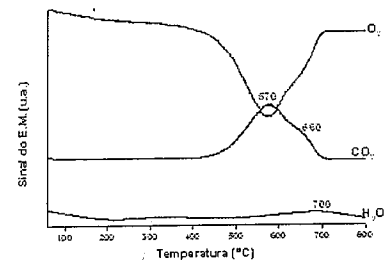


Figura 12 - Perfil de TPO do catalisador RuMo/H-ZSM-5

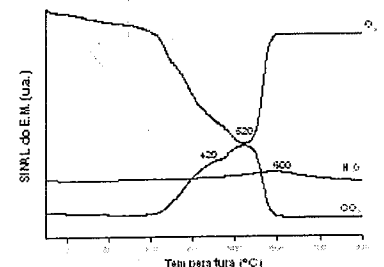


Figura 13. Perfil de TPO do catalisador RuPdMo/H-ZSM-5

Conclusões

A partir da análise dos resultados, as seguintes conclusões foram encontradas:

A adição de Pd ao catalisador Mo/H-ZSM-5 diminui a temperatura de redução, evidenciando o contato íntimo entre esses metais no catalisador. Provavelmente houve a formação de um complexo entre o Pd e o Mo que foi prejudicial para a reação.

A adição de Pd prejudica o sistema catalítico, pois facilita a formação de coque que é formado nos canais e na superfície da zeólita e é oxidado em temperaturas mais altas.

A adição de Ru melhora o sistema catalítico, pois previne a formação de coque pesado proveniente de espécies poliméricas e que são responsáveis pela desativação do catalisador.

O catalisador trimetálico RuPdMo/H-ZSM-5 apresentou atividade catalítica inicial superior entretanto sofreu forte desativação por formação de coque pesado.

Agradecimentos

A CAPES, Cnpq, CTPETRO e Petrobrás.

Referências Bibliográficas

1. L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xuo *Catalysis Letters*. **1993**, 21,35.
2. F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szoke, T. Bánsági, A. Oszkó *Journal of Catalysis*. **1997**, 165, 150.
3. D. Wang, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek *Journal of Catalysis*. **1997**, 169, 347.
4. Y. Shu, R. Ohnishi, M. Ichikawa *Journal of Catalysis*. **2002**, 206, 134.
5. B.M. Weckhuysen, M.P. Rosynek, D. Wang, J.H. Lunsford. *Journal of Catalysis*. **1998**, 175, 338.
6. C.L Zhang, S. Li, Y. Yuan, W.X. Zhanh, T.H. Wu, L.W. Lin. *Catalysis Letters*, **1998**, 59, 207.
7. Y. Shu, Y. Xu, S.T. Wong, L. Wang, X. Guo *Journal of Catalysis*. **1997**, 170,11.
8. H. Jiang, L. Wang, W. Cui, Y. Xu *Catalysis letter* **1999**, 57, 95.
9. M.S. Zina, A. Ghorbe. *Solid State Science* **2004**. 6, 973.
10. P.L. Tan, K.W. Wong, C.T. Au, S.Y. La. *Applied catalysis A: general* **2003**. 253, 305.



Efeito do conteúdo de CeO₂ nos catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃ para a reação de reforma a vapor do metano

Ana Cláudia S. F. Santos¹, Benecildo A. Rigueto², Noemia Watanabe³, Sonia Damyanova⁴, Clelia M. P. Marques², José Maria C. Bueno¹

1 - Departamento de Engenharia Química, 2 - Departamento de Química - UFSCar

3 - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS - Campinas - Brasil

4 - Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgária

* Departamento de Engenharia Química - UFSCar, C. P. 676, 13565-905 - São Carlos, Brasil

jmc@power.ufscar.br

Resumo-Abstract

O efeito do conteúdo de CeO₂ nas propriedades dos catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ foi estudado para a reação de reforma a vapor do metano. Os catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃ com diferentes conteúdos de CeO₂ (0,5-20%) foram preparados pelo método de impregnação e caracterizados por Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES). Os resultados de XPS mostram que o Ce(III) é formado mais facilmente na presença de Pt devido a interação entre Pt e CeO₂. Os resultados de XANES sugerem mudanças eletrônicas nas partículas de Pt, contudo diferenças na densidade eletrônica dos orbitais d não poderiam ser relacionadas diretamente a estrutura superficial das partículas de Pt. Os catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃ apresentaram alta estabilidade e a atividade catalítica não foi dependente do conteúdo de CeO₂. Os diferentes sítios de Pt podem mostrar diferentes velocidades para a ativação do metano resultando em uma maior eficiência na remoção de carbono da superfície do metal tornando os sítios de Pt disponíveis para a reação.

The effect of CeO₂ loading on catalytic properties of Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalysts was evaluated for steam reforming methane. Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalysts with different CeO₂ loading (0,5-20 wt.%) were prepared by wetness impregnation method and characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption near edge structure (XANES). XPS spectra showed that Ce(III) is formed more easily in the presence of Pt caused by the electron transfer between Pt and CeO₂. XANES spectra show electronic changes in Pt cluster relative to bulk Pt crystallites, though differences in the 5d electronic density could not be related directly to Pt surface atom coordination. Pt catalysts with CeO₂ show high stability and the catalytic activity was not dependent of the CeO₂ loading. The different Pt morphologies can show different rates for methane activation and resulting in a high performance of surface carbon removal creating more Pt sites able to reaction.

Introdução

O uso de gás natural na produção de hidrogênio para uso em células a combustível com a finalidade de geração de energia tem sido motivo de intensa pesquisa (1). Entre os processos de produção de H₂ a partir do metano destaca-se a reação de reforma a vapor, sendo este processo amplamente utilizado em escala industrial (1). Sua principal característica está em produzir uma razão H₂/CO=3. Na reação de reforma a vapor do metano, os catalisadores que contêm Ni e metais nobres como Pd e Pt, são bastante utilizados (2).

A utilização da cérria como suporte ou promotor para catalisadores apresenta propriedades interessantes em

diversas reações catalíticas (3,4). A cérria apresenta propriedades especiais, as quais podem afetar as seguintes propriedades: i) dispersão dos metais suportados, ii) a estabilidade térmica do suporte, iii) promover a redução e oxidação dos metais nobres, iv) capacidade de estocar oxigênio, v) ativação de moléculas como CO₂ e CH₄, vi) promover a reação reversa do deslocamento da água (3). A utilização da cérria como suporte para catalisadores apresenta uma desvantagem, devido a sua baixa área superficial. Assim, a utilização do suporte CeO₂-Al₂O₃ permite o desenvolvimento de novos materiais, onde se combinam as propriedades de elevada área superficial da alumina com as propriedades da cérria (5-7).

Embora muitos estudos estejam sendo realizados utilizando a cérria como suporte e promotor, alguns pontos ainda não estão totalmente esclarecidos. Dentre eles é compreender de que forma a presença de diferentes teores de CeO₂ nos catalisadores contendo CeO₂-Al₂O₃ modifica as propriedades do suporte e do metal e se estas modificações são relevantes na atividade e na estabilidade dos catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo estudar os catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃ e investigar o efeito do teor de cérria nas propriedades catalíticas para a reação de reforma a vapor do metano.

Experimental

Preparação e ativação dos catalisadores

Os suportes CeO₂-Al₂O₃ com diferentes conteúdos de CeO₂, 0,5, 1, 3, 6, 12 e 20%, foram preparados pela impregnação da γ -Al₂O₃ com solução aquosa de (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆], conforme descrito anteriormente (5). O suporte CeO₂ foi preparado pela calcinação do sal (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆].

Os catalisadores Pt/Al, Pt/Ce e Pt/Ce-Al foram preparados a partir da impregnação dos suportes com solução de H₂PtCl₆.6H₂O em etanol. As amostras foram secas em evaporador a 70 °C e secas em estufa a 60 °C por 12 horas. A seguir as amostras foram calcinadas em ar a 500 °C. O conteúdo de Pt nos catalisadores é de 1% em peso. As amostras são designadas de Pt/Al, Pt/Ce e Pt/xCe-Al onde x = 0,5, 1, 3, 6, 12 e 20% de CeO₂.

Espectroscopia fotoeletrônica de raios X - XPS

Os espectros de XPS para os catalisadores Pt/Al, Pt/Ce e Pt/Ce-Al foram obtidos no espectrofotômetro VG Scientific ESCALAB II. A fonte de radiação usada para excitar os fotoelétrons foi a Al K α com energia em 1486,6 eV, e um passo de energia de 20 eV. Os catalisadores em pó foram prensados em forma de pastilhas e submetidos ao processo de redução em H₂ a 500 °C. Durante a realização das medidas a pressão no interior da câmara de XPS foi menor que 1 x 10⁻⁹ Torr. Os valores de energia de ligação (BE) dos seguintes orbitais Ce 3d, Pt 4d e Al 2p foram determinados por análise computacional dos espectros obtidos e a linha do C 1s com energia em 284,6 eV foi utilizada como referência. As energias de ligação foram determinadas com precisão de \pm 0,2 eV. As razões atômicas dos elementos na superfície dos catalisadores foram calculadas como razão da intensidade de cada pico e corrigidas através dos fatores teóricos de sensibilidade.

Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção - XANES

Os espectros de absorção de raios X para os catalisadores Pt/Al, Pt/Ce e Pt/xCe-Al foram obtidos na linha D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, com energia do anel em 1,37 GeV e corrente média de 200 mA. As amostras foram seladas em porta amostra de acrílico com paredes

de Kapton em atmosfera de Ar após redução em H₂ para evitar o contato com o ar e oxidação da Pt. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente. Na obtenção dos espectros utilizou-se, como monocromador, um duplo cristal de Si(111) e os espectros foram obtidos analisando-se a borda de absorção Pt L_{III} com energia em 11564 eV e no intervalo de energia entre 11450-11650 eV. Os dados de XANES foram obtidos a partir dos espectros medidos utilizando-se metodologia padrão (8).

Reação de reforma a vapor do CH₄

Os ensaios de atividade catalítica e estabilidade foram realizados em um reator tubular de quartzo. Antes dos ensaios os catalisadores foram reduzidos em fluxo de H₂/N₂ a 500 °C durante 1 h. Em seguida, as amostras foram submetidas a fluxo de N₂ e ativadas nas condições de reação. Os ensaios de atividade catalítica foram realizados a 500 °C com fluxo de 75 ml/min de CH₄ e uma razão H₂O/CH₄ igual a 2,5. Os ensaios de estabilidade foram realizados a 750 °C com razão H₂O/CH₄ igual a 0,5.

Resultados e Discussão

Os espectros de XPS da região do Ce 3d para os catalisadores Pt/Ce-Al calcinados estão apresentados na Figura 1.

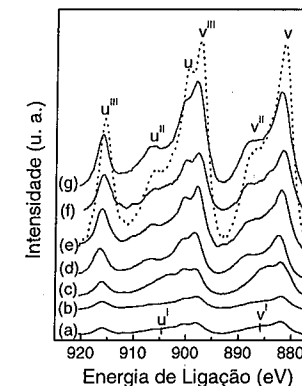


Figura 1. Espectros de XPS da região do Ce 3d para as amostras Pt/Ce e Pt/xCe-Al com diferentes conteúdos de CeO₂ após calcinação a 500 °C: 0,5 (a), 1 (b), 3 (c), 6 (d), 12 (e), suporte CeO₂(12%)-Al₂O₃ (f), Pt/Ce (g). Linha pontilhada corresponde ao CeO₂.

O espectro de XPS da região do Ce 3d para o CeO₂ consiste de 6 componentes correspondentes aos 3 pares de doublets spin-orbita. De acordo com a literatura (6) as energias de ligação (BE) em 881,5, 887,5 e 897,5 eV correspondem as componentes v, v^{II} e v^{III}, respectivamente, e as energias de ligação em 899,7,

906,2 e 915,6 eV correspondem a u , u^{II} e u^{III} , respectivamente.

Os espectros de XPS dos catalisadores Pt/Ce-Al são diferentes quando comparados ao espectro do CeO_2 puro. As mudanças são observadas em função do conteúdo de CeO_2 e da presença de Pt. O alargamento das linhas para as amostras com menores conteúdos de CeO_2 (0,5-1%) sugerem a presença de diferentes espécies de óxido de cério na superfície. Para estas amostras tem-se o aparecimento de uma nova linha (v^I) com intensidade fraca em 885,1 eV. Com o aumento do conteúdo de céria para valores > 3% observa-se um aumento na intensidade da linha v^I e o desaparecimento da linha v^{II} . Este comportamento sugere a presença de Ce^{3+} (7). A separação de energia entre as linhas v e v^I é de aproximadamente 3,0 eV, valor muito próximo ao observado nos compostos contendo Ce^{3+} (6,7).

Para todas as amostras contendo CeO_2 , um deslocamento positivo na energia de ligação do $Ce 3d_{5/2}$ (v) e $Ce 3d_{3/2}$ (u^{III}) foi observado, quando comparado aos valores observados para CeO_2 . As linhas v e u^{III} apresentaram um deslocamento a partir de 881,5 para 882,1 eV e a partir de 915,6 para 916,1 eV, respectivamente. Este comportamento parece indicar uma transferência eletrônica entre o CeO_2 e a alumina, bem como, uma transferência eletrônica entre o CeO_2 e a Pt (7). Pode-se observar que o Ce na superfície dos catalisadores Pt/Ce-Al está em menor estado de oxidação se comparado aos suportes que não contém Pt. Nas amostras calcinadas a 500 °C foi observada a presença de íons Cl^- , sugerindo que o Ce poderia reagir com os íons Cl^- e formar as espécies do tipo $Ce^{III}OCl$ ou $Ce^{III}(OH)_2Cl$, as quais são estáveis a altas temperaturas de calcinação e redução, mesmo em temperatura superior a 700 °C (7). A caracterização do suporte $CeO_2-Al_2O_3$ com diferentes conteúdos de CeO_2 por DRX mostrou que nanocristalitos de CeO_2 sobre a alumina são formados quando o conteúdo de $CeO_2 \geq 6\%$ (4). Nos suportes com conteúdo de $CeO_2 \leq 3\%$, a céria está na forma amorfa, indicando que esta se encontra como uma monocamada sobre a superfície da Al_2O_3 . Os resultados da análise por XPS destes suportes mostraram que existe uma forte interação entre a céria e a alumina para conteúdos de céria menores que 1%, com a formação de uma fase superficial do tipo $CeAlO_3$ (4).

A Figura 2 apresenta os espectros de XPS da região do Ce 3d para os catalisadores Pt/Ce-Al reduzidos a 500 °C. Para os catalisadores com conteúdo de $CeO_2 \geq 6\%$, a linha v^{II} desaparece praticamente após a redução e uma linha de fraca intensidade em 884,5 eV aparece. A fraca intensidade da linha v^{II} observada no espectro do catalisador Pt/Ce significa que o Ce^{4+} não foi totalmente reduzido. Para os catalisadores calcinados com conteúdo de CeO_2 entre 0,5-3%, onde o Ce já se encontra parcialmente reduzido, a redução destes catalisadores proporcionou um aumento na intensidade da linha v^I e a

intensidade relativa da linha v^I comparada ao da linha v aumentou, isto significa uma maior quantidade de Ce^{3+} para as amostras com baixo conteúdo de CeO_2 . A diferença no estado de oxidação e no ambiente químico do Ce entre os catalisadores calcinados e os reduzidos é principalmente devido à transformação de CeO_2/Al_2O_3 em $CeAlO_3/Al_2O_3$ que é promovida pela adição da Pt (7).

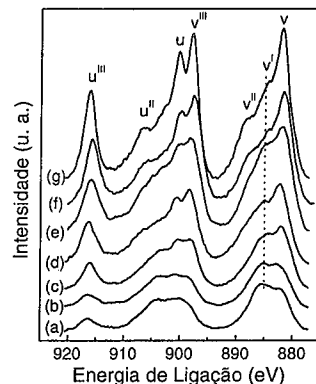


Figura 2. Espectros de XPS da região do Ce 3d para os catalisadores Pt/Ce e Pt/Ce-Al com diferentes conteúdos de CeO_2 e reduzidos em H_2 a 500 °C: 0,5 (a), 1 (b), 3 (c), 6 (d), 12 (e), suporte 12Ce-Al (f), Pt/ CeO_2 (g).

Em amostras contendo alumina, a análise das linhas da Pt $4f_{7/2}$ e Pt $4f_{5/2}$ nos espectros de XPS é extremamente difícil, devido à sobreposição com as linhas do Al 2p na região entre 70-80 eV. Assim, para as amostras Pt/Ce-Al foram analisadas as linhas Pt 4d. A análise da região Pt $4d_{5/2}$ nos espectros de XPS para a determinação dos valores de energia de ligação necessitou de muito cuidado, devido às largas linhas desta região e da baixa concentração de Pt. Para as amostras Pt/Ce-Al oxidadas, os valores de energia de ligação da Pt $4d_{5/2}$ estão no intervalo de 315,0-315,7 eV, os quais são característicos de Pt oxidada, conforme apresentado na Tabela 1.

Os dados na literatura sobre o estado de oxidação da Pt são contraditórios e podem ser relacionados com os diferentes métodos de preparação dos catalisadores, sais utilizados como precursor e conteúdo de metal (7). O valor de energia de ligação igual a 317,0 eV foi observado para o estado de oxidação Pt^{4+} (PtO_2) em amostras de Pt/Al após calcinação a 900 °C. Entretanto, para a amostra Pt/ CeO_2 calcinada a mesma temperatura, o estado de oxidação Pt^{2+} (PtO) apresentou energia de ligação em 315,3 eV (7). Para as amostras calcinadas, a Pt está em ambos os estados de oxidação (II) e (IV) devido a: i) possível interação com íons Cl^- e ii) transferência eletrônica entre a Pt e CeO_2 . A amostra Pt/Ce apresentou alto valor de energia de ligação (315,7

eV), indicando um estado de oxidação mais alto para a Pt, Pt^{4+} .

Tabela 1. Energias de ligação (eV) para os catalisadores Pt/Ce-Al calcinados e reduzidos com diferentes conteúdos de CeO_2 .

Catalisador	Ce $3d_{5/2}$	Pt $4d_{5/2}$	Pt/Ce	Pt/Al
Pt/Al		315,2 (314,1)		
Pt/Ce	882,2 (882,0)	315,7 (314,6)	0,409 (0,222)	
Pt/0,5Ce-Al	881,9 (882,0)	315,2 (314,5)	0,864 (0,789)	0,025 (0,032)
Pt/1Ce-Al	881,9 (882,0)	315,2 (314,3)	0,823 (0,646)	0,024 (0,019)
Pt/3Ce-Al	881,9 (882,0)	315,0 (314,3)	0,765 (0,401)	0,016 (0,009)
Pt/6Ce-Al	882,5 (882,0)	315,4 (314,6)	0,619 (0,350)	0,011 (0,005)
Pt/12Ce-Al	881,9 (882,0)	315,7 (314,4)	0,513 (0,315)	0,036 (0,022)

Valores entre parênteses são para os catalisadores reduzidos.

Para todos os catalisadores reduzidos os valores de energia de ligação da Pt $4d_{5/2}$ está no intervalo entre 313,9-314,6 eV. Os valores são levemente maiores se comparados aos valores para a Pt^0 (313,5 eV), isto significa que a Pt mantém um caráter δ^+ . A diferença de 0,5 eV nos valores de energia de ligação da Pt para os catalisadores Pt/Ce e Pt/Al sugere que a Pt sobre a alumina é mais facilmente reduzida.

As razões atômicas (Pt/Al e Pt/Ce) superficiais dos catalisadores Pt/Ce-Al estão apresentadas na Tabela 1. Pode-se verificar que para todas as amostras que a razão Pt/Ce é significativamente maior quando comparado às razões de Pt/Al. Esse resultado sugere que pode estar ocorrendo uma maior interação entre Pt e Ce. O valor da razão Pt/Ce aumenta para a amostra com até 1% de CeO_2 e um decréscimo suave com o aumento do teor de CeO_2 .

A borda de absorção Pt L_{III} tem sido extensivamente utilizada para estudar as propriedades eletrônicas das partículas metálicas (9-11). A linha branca da borda de absorção L_{III} pode ser interpretada como sendo a transição eletrônica a partir do subnível interno $2p_{3/2}$ para os orbitais d vazios (9-11). Estudos teóricos (9) mostram que para pequenas partículas de Pt, o subnível $5d_{3/2}$ está completamente preenchido devido à sobreposição dos níveis energéticos em relação a Pt bulk.

A Figura 3 e a Figura 4 apresentam os espectros XANES para os catalisadores Pt/Ce-Al calcinados a 500 °C, e calcinados e reduzidos a 500 °C, respectivamente.

Nos espectros XANES observa-se a linha branca com elevada intensidade indicando a oxidação da platina, ou seja, presença de Pt^{4+} (11).

Ao contrário dos catalisadores calcinados, os reduzidos apresentam a linha branca com menor intensidade e ligeiramente maior que a folha de Pt, indicando que os catalisadores permanecem reduzidos durante a aquisição dos espectros.

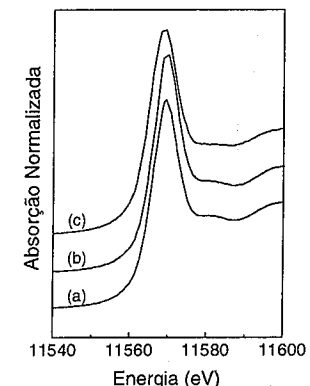


Figura 3. Espectros de XANES da borda Pt L_{III} para os catalisadores Pt/Ce-Al com diferentes conteúdos de CeO_2 calcinados a 500 °C: Pt/Al (a), Pt/1Ce-Al (b) e Pt/12Ce-Al (c).

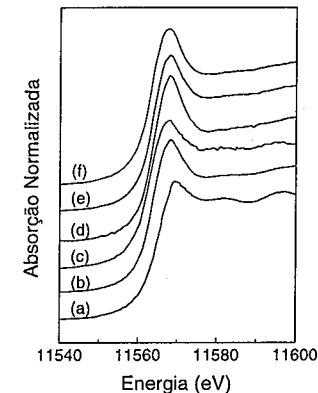


Figura 4. Espectros de XANES da borda Pt L_{III} para os catalisadores Pt/Ce-Al com diferentes conteúdos de CeO_2 , calcinados e reduzidos em H_2 a 500 °C: folha de Pt (a), Pt/Al (b), Pt/Ce (c), Pt/1Ce-Al (d), Pt/3Ce-Al (e) e Pt/12Ce-Al (f).

A maior intensidade da linha branca nos catalisadores Pt/Ce-Al comparada a folha de Pt pode indicar um caráter δ^+ e sugere mudanças eletrônicas nas partículas

de Pt (10,11). A presença de Pt com caráter δ^+ nos catalisadores reduzidos pode refletir o contato de alguns átomos de Pt, com átomos de oxigênio da superfície do suporte (11). O sinal XANES é uma média da análise de todos os átomos de Pt, tanto no bulk como na superfície das partículas. Entretanto, as diferenças na densidade eletrônica dos orbitais d não podem ser relacionadas diretamente com a morfologia ou estrutura superficial das partículas de Pt (11). Assim, é muito difícil deduzir as modificações no sinal relevantes aos átomos presentes na superfície.

Os resultados de XPS e XANES para os catalisadores Pt/Ce-Al sugerem que as propriedades eletrônicas da Pt bulk são influenciadas pela adição de CeO_2 através da interação da Pt com a céria ou com Ce-O-Cl (7). Os resultados obtidos pela caracterização da superfície dos catalisadores Pt/Ce-Al através da Espectroscopia no Infravermelho e adsorção de CO (FTIR-CO) mostraram que a morfologia, bem como, as propriedades eletrônicas da superfície das partículas de Pt suportadas em Al_2O_3 , CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ são fortemente influenciadas pelo tipo de suporte e pelos diferentes conteúdos de CeO_2 (7). O catalisador Pt/Al apresentou bandas em 2050 e 1840 cm^{-1} indicando a presença de sítios tipo terraços e defeitos, com a predominância de sítios tipo terraços e partículas de Pt com planos de alta densidade eletrônica (7). Para o catalisador Pt/Ce observaram-se bandas em 2070 e 2085 cm^{-1} indicando a presença de sítios tipo terraços e sítios de baixa coordenação (2085 cm^{-1}) do tipo defeitos (steps e corners), os quais apresentaram uma menor densidade eletrônica (7). Para os catalisadores Pt/Ce-Al com diferentes conteúdos de CeO_2 observou-se uma banda de forte intensidade entre as posições de 2065-2059 cm^{-1} . As bandas apresentaram um ombro em região de maior número de onda e um alargamento em região de menor número de onda. O ombro em posição de maior número de onda pode estar relacionado com a presença de partículas menores de Pt, ou seja, sítios com maior número de defeitos, causado pela interação entre Pt e o Ce. As bandas na região entre 2065-2059 cm^{-1} podem ser relacionadas a uma maior fração de sítios com defeitos (steps e corners) e com menor densidade eletrônica, podendo ser causada pela interação entre a Pt e a céria (7).

A Tabela 2 apresenta a energia de ativação aparente e TOF_{CH_4} para os catalisadores Pt/Al, Pt/Ce e Pt/Ce-Al com diferentes conteúdos de CeO_2 . Os valores apresentados na Tabela 2 indicam que a energia de ativação aparente ($E_{a,\text{ap}}$) para os catalisadores Pt/Ce-Al praticamente não variou em função do suporte e os seus valores estão próximos de $70 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Estudos teóricos (12) apresentam um valor de 43 kJ/mol para a energia de ativação do CH_4 para a superfície de Pt(111). Uma energia de ativação para o CH_4 de 46 e 67 kJ/mol foram reportados em Pt(110) (terraços) e Pt(111) (steps), respectivamente (13). Um valor bem maior que 75

kJ/mol foi obtido através do cálculo da taxa da reação direta do CH_4 (14).

Estudos da ativação do CH_4 utilizando modelos de superfície indicaram que a ativação da ligação C-H é sensível à estrutura superficial do metal; superfícies do tipo steps se mostram mais ativas do que em superfícies do tipo terraços (13-14). Embora os nossos resultados indiquem uma variação no valor de TOF, com o aumento do teor de Ce, esta variação de TOF para estes catalisadores é pequena, o que sugere que as diferentes morfologias da Pt nestes catalisadores não apresentam um papel determinante na atividade do CH_4 para a reação de reforma a vapor.

Tabela 2. Valores de dispersão da Pt, Energia de ativação aparente e TOF_{CH_4} a 500 °C.

Catalisador	Dispersão [ref. 12]	$E_{a,\text{ap}}$ (kJ.mol ⁻¹)	TOF_{CH_4} (s ⁻¹)
Pt/Al	0,66	72,1	1,4
Pt/Ce	0,28	69,0	3,6
Pt/1Ce-Al	0,62	71,7	0,8
Pt/3Ce-Al	0,72	71,0	1,2
Pt/6Ce-Al	0,69	79,2	1,4
Pt/12Ce-Al	0,54	68,1	2,2
Pt/20Ce-Al	0,51	70,0	2,3

Condições de reação: razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,5$, massa de catalisador = 100 mg.

Segundo WEI (15) os valores de TOF para as reações de reforma do CH_4 com CO_2 e H_2O não dependem da natureza do suporte e o aumento de TOF pode estar relacionado ao aumento da dispersão do metal, uma vez que a quebra da ligação C-H é a etapa limitante na taxa de reação. A quebra da ligação C-H nas reações de reforma ocorre exclusivamente pelo metal. Os resultados de energia de ativação aparente indicam que o suporte não influenciou na taxa de ativação do CH_4 .

A figura 5 apresenta o perfil de conversão de CH_4 em função do tempo de reação. O catalisador Pt/Al apresentou uma desativação com o tempo de reação com uma conversão inicial de CH_4 igual a 23,5% e após 6 horas a conversão caiu para 12,5%. Entretanto, os catalisadores Pt/Ce-Al foram mais estáveis que o catalisador Pt/Al com o tempo de reação.

A menor estabilidade observada para o catalisador Pt/Al poderia estar relacionada à modificação da estrutura do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ devido às severas condições de reação e também devido à deposição de carbono (16). As mudanças estruturais do suporte são esperadas,

porém em um tempo de reação superior ao estudado neste trabalho (16). A forte desativação ocorre principalmente pela deposição de carbono, com bloqueio dos sítios ativos de Pt.

As reações envolvidas no processo de formação de carbono são: (i) a de decomposição do metano através de sucessivos passos de dissociação do CH_4 produzindo as espécies C^* e (ii) a reação de desproporcionamento do CO a baixas temperaturas (15). A formação de coque não pode ser evitada, mas pode ser controlada e o suporte apresenta um importante papel na estabilidade térmica do catalisador e na remoção de carbono, pois ele pode promover a reação entre o vapor e o carbono.

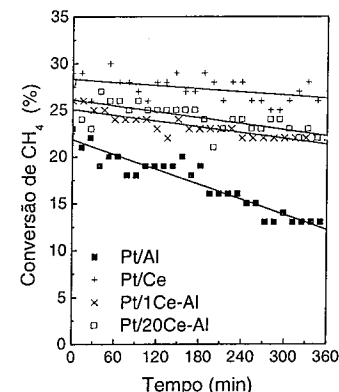


Figura 5. Conversão de metano em função do tempo de reação para os catalisadores Pt/Ce-Al. Condições de reação: $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0,5$, $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, massa de catalisador = 100 mg.

No caso dos catalisadores de Pt contendo CeO_2 , as espécies CeO_x podem ativar as moléculas de H_2O e a região de interface Pt-céria auxilia o mecanismo de transferência de oxigênio do suporte para a superfície da partícula metálica, com a remoção das espécies de carbono adsorvidas.

Os resultados indicam uma variação no valor de TOF pequena, o que sugere que as diferentes morfologias da Pt nestes catalisadores não apresentam um papel determinante na atividade do CH_4 para a reação de reforma a vapor. Porém, as diferentes estruturas da Pt podem mostrar diferentes velocidades para a ativação do metano, resultando em uma maior eficiência na remoção de carbono da superfície do metal e criando uma maior quantidade de sítios de Pt disponíveis para a reação.

Conclusões

Os resultados obtidos por XPS e XANES para os catalisadores Pt/Ce-Al sugerem que as propriedades eletrônicas das partículas de Pt são influenciadas pelos diferentes suportes Al_2O_3 , CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Diferentes estados de oxidação do Ce são observados para os catalisadores calcinados: (i) Ce (III) para catalisadores com conteúdo de $\text{CeO}_2 \leq 3\%$ e (ii) Ce (IV) para altos conteúdos de Ce. A quantidade de Ce (III) aumenta para todos os catalisadores reduzidos. A atividade dos catalisadores Pt/Ce-Al para a reação de reforma a vapor não foi dependente do conteúdo de CeO_2 . Os catalisadores contendo CeO_2 apresentaram uma maior estabilidade frente à desativação por deposição de carbono e as diferentes estruturas superficiais da Pt não apresentaram um papel determinante para a atividade e estabilidade dos catalisadores Pt/Ce-Al.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, LNLs (proposta de pesquisa D04B-XAFS1-1946/03) e Petrobras.

Referências Bibliográficas

- J.H. Lunsford *Catal. Today* **2000**, 63, 165.
- M.C.J. Bradford; M.A. Vannice *J. Catal.* **1998**, 173, 157.
- A. Trovarelli *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1996**, 38, 439.
- S. Damyanova; C. A. Perez; M. Schmal; J. M. C. Bueno *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, 234, 271.
- S. Damyanova; J.M.C. Bueno *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 253, 135.
- A. Fujimori *Phys. Rev. B* **1983**, 27, 3992.
- B.A. Riguetto; S. Damyanova; G. Gouliev; C.M.P. Marques; L. Petrov; J.M.C. Bueno *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5349.
- B. Ravel; J. J. Rehr *J. Physique IV* **1997**, 7, 229.
- A.L. Ankudinov; J.J. Rehr; J.J. Low; S.R. Bare *Top. Catal.* **2002**, 18, 3.
- P. Carlsson; L. Österlund; P. Thormählen; A. Palmqvist; E. Fridell; J. Jansson; M. Skoglundh *J. Catal.* **2004**, 226, 422.
- J.M. Ramallo-López; F.G. Requejo; A.F. Craievich; J. Wei; A. Avalos-Borja; E. Iglesia *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 228, 299.
- A.C.S.F. Santos, S. Damyanova, G.N.R. Teixeira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, F. B. Passos, J.M.C. Bueno *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, in press.
- A.B. Anderson; J. Maloney *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 809.
- M. Salmerón; R.J. Galé; G.A. Somorjai *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 2807.
- J. Wei; E. Iglesia *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4094.
- S. Albertazzi; P. Arpentiner, F. Basile, P. Del Gallo, G. Fornasari, D. Gary, A. Vaccari *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 247, 1.



Efeito do níquel e vanádio sobre a formação de coque em componentes do catalisador de FCC, após oxidação e redução do catalisador

Fernanda Vieira Pinto¹, Alyne da Silva Escobar¹, Hemiryran Mackhe T. Oliveira¹, Ubirajara do Nascimento¹, Ricardo D.M. Pimenta², Henrique S. Cerqueira², Yiu Lau Lam² e Marcelo Maciel Pereira^{1*}

¹ Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, maciel@iq.ufrj.br

² CENPES / PETROBRAS

Resumo-Abstract

Foram preparados catalisadores contendo níquel e vanádio sobre USY pura e trocada com elementos das terras raras. Dois tipos de pré-tratamento foram utilizados: redução em hidrogênio in situ em reator de vidro e em mufla ao ar, por 12 h na temperatura de 500°C. Após o pré-tratamento os catalisadores foram desativados com ciclohexano para formação de coque. Os resultados indicaram que ambos os metais são ativos para formação de coque em relação a USY. Após calcinação vanádio é o principal responsável pela formação de coque. A quantidade de coque formado não é influenciada pelo estado de oxidação do vanádio, +3 e +5. Após a redução do catalisador NiUSY a quantidade de coque formado aumenta cerca de quatro vezes em relação ao catalisador VUSY. A interação entre o níquel e o vanádio altera a formação de coque após calcinação. Após redução, as medidas das quantidades de oxigênio e de coque para o catalisador NiVUSY foram iguais as estimativas baseadas no comportamento dos catalisadores NiUSY e VUSY. Este resultado foi atribuído a um efeito geométrico entre os metais. Para o catalisador NiVREUSY o rendimento para coque diminui em relação ao catalisador Ni-V-USY.

Nickel and vanadium were introduced to either, pure USY or USY exchanged with rare earth elements. Two types of pretreatment were used: hydrogen in situ reduction, using a glass reactor, and calcination, in a furnace for 12 h at 500°C. After pretreatment the catalysts were deactivated by cyclohexane for coke formation. Both metals increased the coke amount comparing to the USY. For calcination pretreatment, vanadium is the principal responsible for coke formation. The coke yield is not influenced by the vanadium oxidation states, +3 or +5. After NiUSY reduction the amount of coke increased about four times compared to VUSY catalyst. After calcination, the nickel and vanadium interaction changes the coke formation. After reduction, the measures of oxygen and coke amount for NiVUSY catalyst were equal to the estimations based on NiUSY and VUSY catalysts behavior. This result was attributed to a geometric effect between the metals. For the NiVREUSY catalyst the coke yield decreased compared to NiVUSY catalyst.

Introdução

O cenário de processamento de petróleo tem como premissa o uso e otimização das cargas pesadas. Embora esta seja uma tendência mundial, no caso do Brasil este é um problema ainda mais grave cuja consequência tem sido bastante discutida⁽¹⁾. O alto teor metálico, principalmente de níquel e de vanádio, além de exigir

regenerações mais drásticas, diminui o tempo de campanha do catalisador de craqueamento catalítico fluidizado.

O processo de FCC apresenta três estágios: reação, separação e regeneração. Na etapa de reação, se supõe uma atmosfera com caráter redutor devido a presença de hidrocarbonetos e de hidrogênio, entretanto o tempo de

contato do catalisador com a carga é bastante curto, 3-5 segundos no riser e alguns minutos no leito fluidizado. Após esta etapa, na etapa de separação, o catalisador é separado dos produtos por ciclones e os hidrocarbonetos residuais são removidos no retificado. Finalmente, o catalisador contendo entre 1 e 2% p/p de coque é enviado a um regenerador que opera com temperaturas da ordem de 700°C em uma atmosfera composta por O₂, N₂, NOx, CO, CO₂, H₂O entre outros gases. A presença de água e oxigênio também suportam *a priori* uma atmosfera com caráter oxidante.

A redução do níquel já foi bastante explorada na literatura. Em teores entre 1-5%, utilizando sílica como suporte, foi mostrado que a redução deste metal é controlada pela remoção de água e sugerido como mecanismo de controle da redução o de nucleação⁽²⁾. No catalisador de FCC, particularmente em USY, a presença de espécies de alumínio fora da rede influencia marcadamente a mobilidade⁽³⁾ e redutibilidade deste metal⁽⁴⁾. O tipo de alumina e a atmosfera de tratamento alteram as quantidades das espécies de níquel tetraédrica e octaédrica, as quais parecem controlar as propriedades químicas deste metal. A redução do níquel formando uma fase tipo espinélio ocorre acima de 700°C⁽⁵⁾.

Da mesma forma, no regenerador, não se pode assumir *a priori* uma atmosfera totalmente oxidante. Enquanto a oxidação do níquel é um processo bastante fácil de ocorrer, o mesmo não ocorre com o vanádio que não é um processo ativado. Sobre sílica, a oxidação pode ser utilizada como método de medida de dispersão do vanádio na temperatura de 500°C. É necessário, neste caso, controlar a temperatura de redução de modo que o vanádio +5 seja reduzido para vanádio +3 somente na superfície e não em toda partícula. No ambiente do catalisador de FCC, este comportamento é bem mais complexo. Mesmo após altas temperaturas de oxidação, 700°C no regenerador, o vanádio apresenta uma distribuição de estados de oxidação +3, +4 e +5. A presença de elementos das terras raras formando provavelmente compostos tipo vanadato é um dos responsáveis por manter uma parcela do vanádio no estado de oxidação +5⁽⁶⁾. A existência de espécies de vanádio como cátion de compensação em USY mostrou resistência a oxidação mesmo na temperatura de 700°C⁽⁷⁾. Estas características justificam a busca de vários grupos de pesquisa na determinação de técnicas que possam de maneira quantitativa determinar a distribuição do estado de oxidação do vanádio⁽⁸⁾.

Na verdade, ambos os metais são ativos para reações de desidrogenação. Enquanto o níquel é ativo no estado metálico apresentando propriedades de desidrogenação, hidrogenólise e hidrogenação⁽⁹⁾, o vanádio, no estado de oxidação +5, é utilizado como catalisador para reações de desidrogenação oxidativa⁽¹⁰⁻¹²⁾. Neste processo, um alcano é inicialmente reduzido para posteriormente ser parcialmente oxidado (ODH). Blasco e López Nieto⁽¹¹⁾ propuseram que a ligação dupla entre o vanádio e o

oxigênio seria o sítio ativo e o hidrocarboneto formaria um intermediário ligado ao vanádio, transferindo assim, um hidrogênio para dupla ligação e formando espécies vanádio hidroxila. Wachs e Weckhuysen⁽¹²⁾ encontraram uma variação no TOF maior do que 10 quando depositaram o vanádio em diversos suportes e por isso atribuíram que as ligações do vanádio-oxigênio-átomo do suporte seriam as responsáveis pela atividade do vanádio para estas reações. Por outro lado, Khodakov *et al.*⁽¹³⁾ apresentaram uma clara relação entre a percentagem de vanádio nos catalisadores em diferentes suportes e a seletividade para propeno. Estes resultados claramente indicaram que a natureza e o ambiente químico do vanádio afeta reações ODH de hidrocarbonetos.

A questão central é que o processo de FCC, por apresentar interações multicomponentes e ambientes oxidante e redutor, pode alterar continuamente o estado de oxidação dos metais e seus respectivos ambientes químicos. O comportamento sobre a formação de coque é, desta forma, uma complexa malha e necessita ser estudado sistematicamente para se discriminar o efeito dos metais. A formação de coque é largamente explorada na literatura⁽¹⁴⁻¹⁷⁾, entretanto um fato ainda pouco explorado na literatura é o efeito destes metais sobre a estabilidade dos carbocátions em USY e consequentemente sobre reações primárias e secundárias, também sobre a formação de coque.

A extrapolação de resultados de laboratório para a prática industrial necessita de toda cautela. Woolery *et al.*⁽¹⁸⁾ mostraram que a desativação de um catalisador de FCC em laboratório contém mais óxido de níquel do que aluminato e alertaram para algumas das questões colocadas anteriormente. Utilizando impregnação, Chester *et al.*⁽¹⁹⁾ encontraram que o níquel é quatro vezes mais ativo para formação de coque do que o vanádio, mas não encontrou sinergismo entre os metais. Shien Jen Yang e colaboradores⁽²⁰⁾ encontraram uma diminuição da formação de coque pelo craqueamento do n-hexano em catalisadores Ni-V-REUSY em comparação com o catalisador contendo Ni-REUSY⁽²¹⁾.

O objetivo do presente trabalho é investigar o efeito de duas atmosferas de tratamento, uma com caráter redutor outra oxidante, sobre a formação de coque em uma zeólita USY contendo metais.

Experimental

Preparação de catalisadores

Troca iônica

Para redução do teor de sódio, os catalisadores foram trocados com uma solução de NH₄NO₃ 2M. Adicionou-se água deionizada sobre o catalisador com agitação e posteriormente adicionou-se a solução de nitrato de amônio. A solução foi aquecida, sob agitação,

* 2 Centro de Desenvolvimento Leopoldo Migues

de forma a manter sua temperatura em torno de 70°C por 1 hora. Após o resfriamento, realizou-se uma filtração a vácuo, lavando-se a torta do filtrado três vezes com H₂O deionizada à temperatura de 65°C. A zeólita filtrada foi seca em estufa a 80°C por 12 horas e todo o procedimento para a troca foi realizado novamente. Após mais esta etapa, a zeólita foi calcinada em mufla por 2 horas a 600°C a uma taxa de 10°C/min.

Impregnação à úmido

A zeólita USY e a zeólita trocada com elementos das terras raras foram impregnadas com soluções de octanoato de níquel 9,6%*p/v* e carboxilato de vanádio 4,2% em tolueno até ser obtida uma massa equivalente ao ponto úmido da zeólita (0,5mL/g). Todos os ingredientes foram transferidos para rotavapor e agitados por 30 min à temperatura ambiente. O catalisador foi seco sob vácuo a 80°C por 1 hora. Posteriormente, o catalisador foi calcinado em mufla a 600°C por 3 horas, a uma taxa de 10°C/min.

Pré-tratamentos para formação do coque e oxidação dos metais

Cada catalisador foi sujeito a dois pré-tratamentos. No primeiro foi realizado uma calcinação em mufla ao ar por 12 horas na temperatura de 500°C. No segundo hidrogênio puro, 99,999%, sob fluxo de 20mL.min⁻¹ passava no reator em forma de U de vidro na temperatura de 500°C por 12h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Após os pré-tratamentos, a temperatura diminuía para 300°C os catalisadores eram submetidos a um fluxo de cicloexano/nitrogênio na razão molar de 1/6 (20 mL.min⁻¹) por uma hora. Utilizou-se um saturador com cicloexano na temperatura constante de 20°C para obtenção de tal razão molar. A quantidade de carbono no catalisador depois da reação foi determinada pela queima completa com ar pelo equipamento LECO CS244.

A oxidação foi realizada após a redução, in situ na temperatura de 800°C em atmosfera de 0,5% de O₂ em He, sob fluxo de 100mL.min em um equipamento acoplado a um espectrômetro de massas, pelo qual se acompanhou o consumo de O₂. Os catalisadores preparados neste trabalho estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Teores metálicos dos catalisadores

Amostras	Teor Ni (ppm)	Teor V (ppm)
USY	-	-
NiUSY	2424	-
VUSY	-	3860
NiVUSY	956	2738
REUSY	-	-
NiVREUSY	1000	5000

Resultados e Discussão

A quantidade de oxigênio após redução dos catalisadores suportados em USY foi estimada pelas áreas de oxigênio consumido nos espectros da figura 1, e os resultados encontram-se na tabela 2. Para o catalisador NiUSY estes valores após meia hora e doze horas foram muito semelhantes, 0,47 e 0,48 μmol O₂/μmol Ni respectivamente. Assim a quantidade de níquel reduzido não é afetado pelo tempo de tratamento, inclusive de acordo com resultados publicados no sistema Ni/SiO₂ (22-23). De fato a estequiometria de oxidação foi de quase 0,5μmol O₂/μmol Ni, talvez uma pequena parte do níquel não estaria sendo reduzido, mas não pode ser descartado possíveis erros experimentais. Assim quase todo o níquel estaria na forma metálica após redução sendo oxidado para NiO. No catalisador VUSY os resultados de oxidação indicaram um consumo de 0,96 μmol O₂/μmol V e sugerem que a redução por 12h seria suficiente para reduzir uma grande parte do vanádio de +5 para +3. No catalisador NiVUSY a quantidade de oxigênio consumido foi estimada assumindo que os metais se comportassem de maneira independentes. Os valores desta estimativa 12,7 foi bastante próximo do valor medido, 12,5. Desta forma assumiu-se as seguintes espécies químicas: NiOUSY, V₂O₃USY, NiOV₂O₃USY, após oxidação e Ni⁰USY, V₂O₃USY e Ni⁰V₂O₃USY após redução.

Tabela 2: Oxidação dos catalisadores após redução

Cat. USY	Red. H	μmol O ₂ /g cat.	μmol Ni	μmol V	μmol O ₂ /μmol Ni ou V
Ni	12 h	4,2	8,9		0,47
	0,5h	4,3	8,9		0,48
V		15,6		16,3	0,96
		12,5 (12,7)*	3,5	11,5	

* Oxidação no bimetalúco como se os metais se oxidassem de maneira independente:
4,2x3,5/8,9+15,6x11,5/16,3=12,7

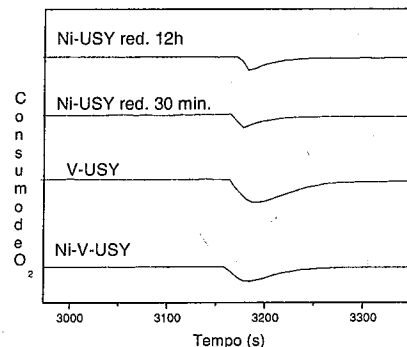


Figura 1. Oxidação dos catalisadores Ni e V sobre USY.

Os resultados das análises de coque nos catalisadores após oxidação são apresentados na Tabela 3. Na terceira coluna, assumimos uma aproximação para estimar o efeito da formação de coque pela presença dos metais na zeólita. Assim, a quantidade de coque formado foi subtraída do coque formado pela zeólita sozinha. No catalisador contendo níquel e vanádio a quantidade de coque medida foi comparada com uma outra, estimada como se os metais tivessem o mesmo comportamento dos catalisadores monometálicos. A formação de coque também foi estudada após a atmosfera de redução, tabela 4. A mesma metodologia de apresentação e análise utilizada para o tratamento de oxidação foi também utilizada para o tratamento de redução.

Tanto níquel como vanádio contribuíram para um aumento da formação de coque em relação a USY sozinha. O catalisador VUSY comparado a USY aumenta cerca de quatro a quantidade de coque formado (1,12/0,26). Este efeito é bem menos pronunciado no catalisador Ni/USY. Provavelmente, parte do níquel estaria sendo reduzido pela atmosfera de hidrocarbonetos contribuindo assim para a formação de coque. O fato da temperatura de reação ser de 300°C implica que muito pouco níquel estaria sendo reduzido, portanto, pequeno efeito sobre a formação de coque seria observado.

Tabela 3. Efeito do pré-tratamento de oxidação sobre a formação de coque.

Amostra	% Carbono	-USY	gC/gmetal
USY	0,26	-	-
NiUSY	0,48	0,22	0,91
VUSY	1,14	0,88	2,28
NiVUSY	0,72	0,46	0,71*
REUSY	0,71	0,45	
NiVREUSY	0,93	0,22(-REUSY)	

* valor estimado supondo-se que os metais no catalisador contendo Ni e V comportam-se como se sozinhos estivessem sobre a ótica de formação de coque.

O tratamento de redução parece não afetar a quantidade de coque formado no catalisador V/USY em comparação com o tratamento de oxidação. Neste caso a quantidade de coque formado muda de 2,28 para 2,41 μmol O₂/μmol V e não podem ser diferenciadas. Provavelmente o fato de diminuir o coque formado dos catalisadores metal-USY em relação a USY contribui com uma parcela de incerteza nas quantidades de coque por metal. De fato como os sítios ácidos são envenenados pelos metais os resultados observados estariam sendo conservadores.

A quantidade de coque formado no catalisador Ni/USY após redução aumenta cerca de oito vezes quando se compara com o tratamento de oxidação, coincidentemente a razão de coque formado para os catalisadores Ni/USY e V/USY, 2,41 e 7,96, próximo de quatro, valor já reportado por Chester et al⁽¹⁹⁾. A literatura tem atribuído

que o níquel reduzido é o responsável pela formação de coque no catalisador de FCC. A formação de espécies como aluminato de níquel presentes no catalisador de FCC foi mostrada por Cadet e colaboradores⁽⁶⁾. A maior dificuldade de redução destas espécies seriam responsáveis por uma diminuição do coque formado. A literatura tem atribuído que o vanádio dificultaria a redução do níquel e por conseguinte a formação de coque. Assim a formação de coque tem sido atribuída majoritariamente ao níquel⁽¹⁷⁻¹⁸⁾.

Neste não foi observado efeito do tempo de redução sobre a quantidade de níquel reduzido e também sobre a quantidade de coque formado, tabelas 2 e 4 respectivamente.

Tabela 4. Efeito do pré-tratamento de redução sobre a formação

Amostra	% Carbono	-USY	gC/gmetal
USY	0,34	-	-
NiUSY 12h	2,27	1,93	7,96
NiUSY 0,5h	2,3		
VUSY	1,27	0,93	2,41
NiVUSY	1,74	1,40	1,42*
REUSY	1,18	0,84	
NiVREUSY	1,93	0,75(-REUSY)	

de coque.

Da mesma forma que os catalisadores monometálicos, o catalisador NiVUSY teve a quantidade de coque formado medido após cada pré-tratamento e também estimada conforme modelo que supunha que os metais agem de maneira independente. Após oxidação a quantidade de coque formado ficou em um patamar intermediário dos catalisadores monometálicos e os valores medidos e estimados para a quantidade de coque por metal foram desta forma diferentes.

Não se pode descartar que as propriedades de redução do níquel tenham sido alteradas pelo vanádio.

Por outro lado o baixo teor de vanádio e a formação de espécies V₂O₃ sugerem que o vanádio estaria apresentando uma grande dispersão baseando-se na literatura⁽⁷⁾. Como o vanádio é o principal responsável pela formação de coque, uma interação entre estes metais tem que ocorrer. Entretanto, se alguma redução do vanádio ocorrer, não se esperaria que este fenômeno tivesse algum efeito sobre a formação de coque uma vez que V₂O₃ e V₂O₅ sobre USY são igualmente ativos.

Na verdade, o vanádio é parcialmente reduzido pela presença de hidrocarbonetos mostrado pelas técnicas de EPR e DRS⁽²⁴⁾.

Diversos trabalhos propõem a interação entre o níquel e o vanádio, mas não especificam a natureza da mesma. A técnica de TPR indica que o vanádio tem suas propriedades de redução facilitadas pela presença do níquel⁽²⁵⁾, portanto uma proximidade dos metais tem que ocorrer. O papel do níquel deve ser mais geométrico do

que o de alterar as propriedades de ligação vanádio oxigênio.

Após pré-tratamento com hidrogênio a formação de coque aumenta largamente no catalisador Ni/USY. Entretanto, no catalisador bimetalico o valor medido e estimado de coque foram bem semelhantes. Os perfis de redução típicos de catalisadores Ni-V USY com alto SAR⁽⁴⁾ indicam um deslocamento da região de redução do vanádio para uma menor temperatura. Por outro lado, apenas a região de redução a alta temperatura atribuída ao níquel foi alterada (acima de 700°C).

Após introdução dos metais é realizada uma desativação hidrotérmica. Este tratamento provoca a formação de espécies de aluminato de níquel e migração do vanádio e provavelmente a interação entre os metais. Os catalisadores desse trabalho não sofreram uma desativação hidrotérmica previamente. Os óxidos de NiO e V₂O₅ estariam mais livres para interagir formando fases mais independentes. Após redução esta interação deixa de existir e o níquel segregaria sobre o vanádio.

Merece atenção o fato de ambos estados de oxidação do vanádio serem ativos para formação de coque. Um modelo mais simples para explicar a formação do coque formado no catalisador VUSY seria atribuir a formação de coque a formação de produtos insaturados pela presença do vanádio, mas este não é o caso.

A formação de coque em um sólido ácido é consequência de reações secundárias diretamente afetadas pelo tipo de intermediário, seu tempo de vida e morfologia do catalisador⁽²⁶⁾. Uma alteração no ambiente eletrostático na USY já foi atribuída como responsável por alterações em sua seletividade. O vanádio poderia estar alterando este ambiente e consequentemente as reações patogênicas de formação de coque.

Sobre elementos das terras raras em USY, REUSY, apenas o catalisador contendo Ni e vanádio foi estudado. Mesmo sem um tratamento hidrotérmico a formação de coque no catalisador bimetalico diminui cerca de 50% nos tratamentos de oxidação ou após o de redução. A presença de elementos das terras raras, particularmente o Ce e La altera marcadamente as propriedades do vanádio e do níquel. Sobre o níquel a dificuldade de redução seria responsável pela diminuição de coque⁽²⁷⁾, no caso específico do vanádio a interação com RE diminuiria o efeito do vanádio sobre a formação de coque. Medidas de dispersão de vanádio com oxigênio estão em andamento para dirimir esta questão.

Conclusões

Vanádio e níquel se mostraram ativos para formação de coque sobre USY e USY modificada com elementos das terras raras.

Após oxidação, o papel de formação de coque no teste do cicloexano foi principalmente atribuído a presença de vanádio. Após redução o níquel é o principal responsável

pela formação de coque, aumentando cerca de quatro vezes em relação ao vanádio.

No catalisador NiVUSY, após oxidação, foi observado uma supressão da formação de coque em relação aos catalisadores monometálicos. Este comportamento foi atribuído a uma interação provavelmente geométrica entre os metais. A presença de níquel e vanádio não influenciou a redução e oxidação mútua em temperatura constante de modo que com a redução a interação entre níquel e vanádio não influenciou a formação de coque.

O tempo de redução não influencia a quantidade de níquel reduzido nem a quantidade de coque formado no catalisador NiUSY.

Os catalisadores não foram desativados hidrotérmicamente e os metais apresentaram pequena interação, estando provavelmente na forma de NiO e V₂O₅.

Agradecimentos

CNPq, ANP, Capes e Faperj.

Referências Bibliográficas

1. J. Biswas ; I. E. , J., Maxwell, *I.E. Appl. Catal.* **1990.**, 63, 197.
2. J.W.E. Coenen; *Elsevier, The Netherlands*, **1979**, 89-111.
3. E.L. Kugler e P.D. Leta; *J. Catal.*, **1988**, 109, 387.
4. V. Cadet; F. Ratz; J. Lynch; C. Marcilly.; *Zeolites*, **1989**, 1377-1386.
5. V. Cadet; F. Ratz; J. Lynch; C. Marcilly; *App. Catal.*, **1991**, 68, 263-275.
6. S. T. Oyama, G. T. Went, K. B. Lewis, A. T. Bell e G. A. Somorjai; *J. Phys Chem.* **1989**, 93, 6786-6790.
7. M.L. Occelli ; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1991**, 33, 241.
8. Resultados não publicados
9. M. Stöcker; E. Tangstad; N. Aas e T. Myrstad; *Catal. Let.* **2000**, 69, 223-229.
10. M. M. Pereira, PhD Tesis, COPPE/UF RJ, **1997**.
11. T. Blasco e J. M. L. Nieto; *Appl. Catal. A.*, **1997**, 157, 117.
12. I. E. Wachs e B. M. Weckhuysen; *Appl. Catal. A.*, **1997**, 157, 67.
13. A. Khodakov; J. Yang; S. Su; E. Iglesia e A.T. Bell; *J. Catal.*, **1998**, 177, 343.
14. M. Guisnet e P. Magnoux; *Appl. Catal.*, **1989**, 54, 1.
15. H. G. Karge; J. P. Lange; A. Gutsze e M. Laniecki; *J. Catal.*, **1998**, 114, 144.
16. C. E. Snape; B. J. McGhee; J. M. Andresen; R. Hughes; C. L. Koon e G. Hutchings; *Applied Catalysis A.*, **1995**, 129, 125.
17. H. S. Cerqueira, C. Sievers, G. Joly, P. Magnoux e J. A. Lercher; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 2069.
18. G. L. Woolery; M. D. Farnos e A. R. Quimones; *Symp. Adv. FCC conv.*, **1996**, 403.
19. A. W. Chester; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, 26, 863.
20. S. Jen, Y. Chen, e C. Li; *App. Cat.*, **1994**, 117, 109-123.
21. M. Guisnet e P. Magnoux; *Appl. Catal.*, **1989**, 54, 1.
22. M. Houalla e B. J. Delmon; *Phys. Chem.*, **1980**, 84, 2194-2199.
23. W. C. Cheng, M. V. Juskelis e W. Suárez; *App. Catal.*, **1993**, 103, 87-103.
24. Hemiryan M. T. Oliveira, tese de doutorado em desenvolvimento, Instituto de Química/UF RJ, **2005**.
25. L. T. dos Santos, M.M. Pereira, M. Schumal, R. D. M. Pimenta e Y. L. Lam; in Anais do 11o Congresso Brasileiro de Catalise, Bento Gonçalves - RS, **2001**, 1, 343.
26. K. A. Cumming e B. W. Wojciechowski; *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1996**, 38, 101.
27. A. S. Escobar, M. M. Pereira, R. D. M. Pimenta, L. Y. Lau e H. S. Cerqueira, aceite para publicação, *Appl. Catal. A*, **2005**.



Efeito do promotor Cu na oxidação seletiva de CO sobre catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/Nb₂O₅

Thiago S. Mozer^a e Fabio B. Passos^{a*}

^a Departamento de Engenharia Química/UFF, Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, Niterói, RJ, Brasil. E-mail: fbpasos@vm.uff.br

Resumo-Abstract

A reação de oxidação de CO em uma mistura rica em H₂ foi testada em catalisadores bimetalícos PtCu/Al₂O₃ e PtCu/Nb₂O₅. O efeito da presença do Cu nos catalisadores foi positivo, o Cu diminuiu a adsorção dissociativa do H₂ na superfície dos catalisadores aumentando a seletividade em relação à formação de CO₂. O catalisador suportado em Nb₂O₅ apresentou melhor seletividade em relação ao catalisador suportado em Al₂O₃ pois o efeito de interação entre a Pt e a Nb₂O₅ (SMSI) também favoreceu a seletividade em relação à formação de CO₂.

The selective CO oxidation reaction in H₂ rich gas mixture was studied on PtCu/Al₂O₃ and PtCu/Nb₂O₅ bimetallic catalysts. The presence of Cu was positive, Cu probably decreased the dissociative adsorption on the surface of the catalysts, increasing the selectivity to CO₂ formation. The Nb₂O₅ supported catalyst showed better selectivity as compared to the Al₂O₃ supported catalyst because the interaction effect between Pt and Nb₂O₅ (SMSI) improved the selectivity to CO₂ formation.

Introdução

A pilha a combustível de membrana polimérica eletrolítica (PEMFC) produz energia a partir da reação entre o H₂ e o O₂. Este processo de geração de energia é bastante interessante já que o produto da reação é a H₂O. A PEMFC vem sendo estudada devido à sua alta eficiência a fim de ser utilizada em veículos de baixa emissão de poluentes (1).

O principal processo industrial de produção de hidrogênio é a reforma a vapor de combustíveis. O H₂ proveniente deste processo contém cerca de 1% de CO.

A presença de CO em concentrações acima de 10 ppm envenena o anodo da PEMFC comprometendo o seu funcionamento. O CO deve ser removido da mistura rica em H₂ antes de ser utilizado na PEMFC.

Entre os métodos de purificação do H₂ pode-se citar a purificação com membrana, a metanação catalítica e a oxidação seletiva catalítica. Entre esses métodos a oxidação seletiva catalítica é o mais simples, de menor custo e mais promissor (1-2).

O objetivo da reação de oxidação seletiva de CO é oxidar o CO na presença de H₂. Para esta reação, o

catalisador deve possuir alta atividade para a oxidação do CO mas por outro lado não deve ser seletivo para a reação indesejada de oxidação do H₂ formando H₂O.

Os resultados da literatura para o catalisador Pt/Al₂O₃ mostraram alta conversão de CO. Aranda e colaboradores (3) obtiveram 100% de conversão de CO com 50% de seletividade de formação de CO₂ em torno de 230°C. Avgouropoulos e colaboradores (4) obtiveram 99% de conversão de CO com 40% de seletividade a 165°C.

Neste trabalho foi estudado o efeito da adição do Cu nos catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/Nb₂O₅ para a reação de oxidação seletiva de CO em uma corrente de H₂. Foram utilizados os experimentos de Redução a Temperatura Programada, Espectroscopia com Reflectância Difusa no ultra-violeta visível e Quimissorção de H₂ para caracterizar os catalisadores e o teste de atividade.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores 1%Pt/Al₂O₃, 1%Pt-1%Cu/Al₂O₃, 1%Pt/Nb₂O₅ e 1%Pt-1%Cu/Nb₂O₅ foram preparados pelo método da impregnação seca da fase ativa no

suporte. Os suportes utilizados foram Al₂O₃ (270 m²/g) e Nb₂O₅ (27 m²/g). Foi utilizada a substância H₂PtCl₆ como precursora da Pt e a substância CuCl₂ como precursora do Cu. Após a preparação, as amostras foram secas em estufa a 150°C por uma noite. A calcinação dos catalisadores foi feita em mufla durante duas horas, a temperatura de calcinação foi de 550°C para os catalisadores suportados em Al₂O₃ e de 500°C para os catalisadores suportados em Nb₂O₅. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min.

Redução a temperatura programada

Os experimentos de redução a temperatura programada (TPR) dos catalisadores foram realizados em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar. A massa de amostra foi equivalente a cerca de 10 mg de fase ativa. As amostras foram previamente secas numa corrente de 30 mL/min de He a 150°C por 30 min. A análise foi feita com uma mistura gasosa contendo 5% de H₂/Ar desde a temperatura ambiente até 1000°C. A taxa de aquecimento tanto na secagem quanto no TPR foi de 10°C/min.

Espectroscopia com reflectância difusa no ultra-violeta visível

A análise de DRS UV-vis foi realizada por um espectrofotômetro Varian modelo Cary 5.0 com acessório de reflectância difusa (Harrick). De forma a separar a contribuição do suporte, a reflectância R(λ) da amostra era dividida pela reflectância do suporte, antes do cálculo da função "Kubelka-Munk".

Quimissorção de H₂

A quimissorção de H₂ foi realizada pelo método estático no equipamento Micromeritics ASAP 2010. A massa de amostra foi cerca de 500 mg. As amostras foram previamente secas numa corrente de 30 mL/min de He a 150°C por 30 min. A ativação foi feita numa corrente de 30 mL/min de H₂ puro a 300°C por 30 min. Após a ativação deixou-se passar He por 1 h na temperatura de 300°C a fim de eliminar todo o H₂ que não foi consumido para reduzir o catalisador. A quimissorção foi feita a temperatura ambiente com fator estequiométrico 2 para o H₂.

Quimissorção de CO

A quimissorção de CO foi realizada pelo método estático no equipamento Micromeritics ASAP 2000. A metodologia para quimissorção de H₂ e CO é a mesma, exceto o fator estequiométrico que vale 1 para o CO.

Oxidação seletiva de CO

A reação de oxidação seletiva de CO foi realizada em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar. A massa de

amostra foi cerca de 70 mg. A corrente gasosa de alimentação continha 71% H₂; 1% CO; 1,2% O₂ e 26,8% de inerte (He e Ar) numa vazão de 42 mL/min. As amostras foram previamente secas numa corrente de 30 mL/min de He a 150°C por 30 min. A ativação foi feita em uma corrente de 30 mL/min de H₂ puro a 300°C por 30 min. A reação foi acompanhada desde a temperatura ambiente até 300°C. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min na secagem e na ativação da amostra, na reação, a taxa de aquecimento foi de 5°C/min.

A conversão de CO foi calculada pela expressão (5):

$$X(\text{CO}) = \frac{\omega(\text{CO})_{\text{entrada}} - \omega(\text{CO})_{\text{saída}}}{\omega(\text{CO})_{\text{entrada}}}$$

Onde ω é a fração mássica do CO na mistura gasosa.

A seletividade de formação de CO₂ foi calculada pela expressão (5):

$$S = \frac{\text{O}_2(\text{consumido para oxidar o CO a CO}_2)}{\text{O}_2(\text{total na corrente de alimentação})}$$

Após a reação variava-se a composição da mistura gasosa e lia-se o sinal do espectrômetro de massas. Com os valores de fração mássica versus sinal do espectrômetro de massas traçava-se a curva de calibração, o que permitia determinar a fração mássica dos componentes durante toda a extensão da reação.

Resultados e Discussão

Redução a temperatura programada

A figura 1 mostra o perfil de TPR dos catalisadores.

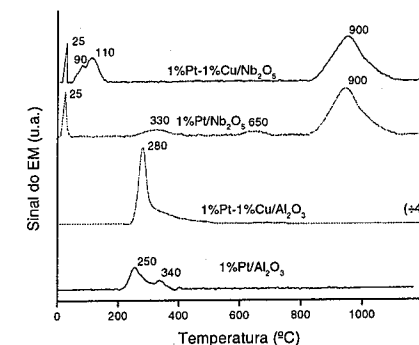


Figura 1. Perfil de TPR dos catalisadores.

O catalisador Pt/Al₂O₃ apresentou consumo de H₂ em 250°C e em 340°C. Este consumo corresponde à redução do complexo superficial [Pt^{IV}O_xCl_{6-x}] (6). O catalisador PtCu/Al₂O₃ apresentou um pico de consumo de H₂ em 280°C, atribuído à redução do complexo [Pt^{IV}O_xCl_{6-x}] e do óxido CuO, o consumo de H₂ na faixa de 300-500°C é devido à redução do CuO que não está interagindo com a Pt (7).

O catalisador Pt/Nb₂O₅ apresentou redução do óxido PtO₂ à temperatura ambiente (8) e consumo de H₂ em 330°C e 650°C, devido à redução da nióbia superficial e da nióbia mássica, respectivamente. O catalisador PtCu/Nb₂O₅ apresentou redução do óxido PtO₂ à temperatura ambiente e consumo de H₂ em 90°C e 110°C devido à redução das espécies PtO₂ e CuO.

Os catalisadores suportados em Nb₂O₅ apresentaram consumo de H₂ a partir de 900°C, este consumo de H₂ é atribuído à redução de espécies tetraédricas de óxido de nióbio de Nb⁺⁵ para Nb⁺⁴ [9, 10, 11].

Espectroscopia com reflectância difusa no ultra-violeta visível

A figura 2 mostra os espectros de DRS UV-vis dos catalisadores. A figura 3 mostra, separadamente, o espectro de DRS UV-vis do catalisador Pt/Al₂O₃.

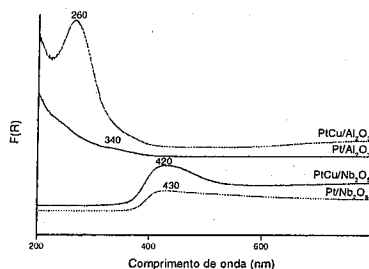


Figura 2. Espectros de DRS UV-vis dos catalisadores.

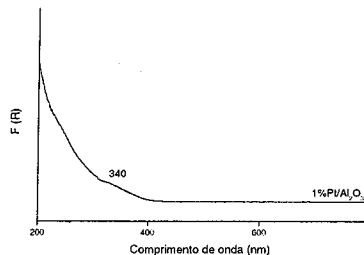


Figura 3 Espectro de DRS UV-vis do catalisador Pt/Al₂O₃.

O catalisador Pt/Al₂O₃ apresentou uma banda em torno de 340 nm, como pode-se perceber com mais nitidez na figura 3 que é atribuída ao complexo superficial de Pt [Pt^{IV}OxCl_y] (12). O catalisador Pt/Nb₂O₅ apresentou uma banda em torno de 420 nm, correspondente ao óxido PtO₂ (12).

O catalisador PtCu/Al₂O₃ apresentou a banda em torno de 250 nm devido à contribuição do CuO, a banda em 340 nm, que corresponde ao complexo superficial de Pt, não foi observada provavelmente pelo grande contraste com a banda em 250 nm.

O catalisador PtCu/Nb₂O₅ apresentou uma banda bastante intensa em torno de 420 nm provavelmente devido às contribuições dos óxidos PtO₂ e CuO.

Quimissorção de H₂

A tabela 1 mostra os resultados de quimissorção de H₂ nos catalisadores expressa em μmol de hidrogênio por grama de catalisador. São listadas as quantidades de H₂ total e irreversivelmente quimissorvido.

Tabela 1. Quimissorção de H₂ nos catalisadores reduzidos a 300°C.

Catalisador	Consumo de H ₂ (μmol/g _{cat})		H/Pt (%)
	Total	Irreversível	
1%Pt/Al ₂ O ₃	27,8	15,8	59,1
1%Pt-1%Cu/Al ₂ O ₃	7,7	4,2	23,3
1%Pt/Nb ₂ O ₅	15,2	4,8	20,4
1%Pt-1%Cu/Nb ₂ O ₅	2,9	1,6	6,9

Pode-se perceber que a adição do Cu diminuiu a quimissorção de H₂ tanto nos catalisadores suportados em Al₂O₃ quanto nos catalisadores suportados em Nb₂O₅, a adição do Cu diminuiu a adsorção dissociativa do H₂ na superfície do catalisador. Também é notável que os catalisadores suportados em Nb₂O₅ apresentaram menor quimissorção de H₂ em relação aos catalisadores suportados em Al₂O₃. O efeito SMSI diminuiu a quimissorção de H₂ nos catalisadores suportados em Nb₂O₅.

Estes resultados de quimissorção de H₂ permitem um prognóstico do desempenho destes catalisadores na reação de oxidação seletiva de CO já que o H₂ é o componente em maior quantidade na mistura reacional. Os catalisadores que menos quimissorveram H₂ provavelmente serão mais seletivos na reação, no caso os catalisadores contendo Cu bem como os suportados em Nb₂O₅ provavelmente oxidarão menor quantidade de H₂.

Quimissorção de CO

A tabela 2 mostra os resultados de quimissorção de CO nos catalisadores expressa em μmol de CO por grama de catalisador. São listadas as quantidades de CO total e irreversivelmente quimissorvido.

Tabela 2. Quimissorção de H₂ nos catalisadores reduzidos a 300°C.

Catalisador	Consumo de CO (μmol/g _{cat})		CO/Pt (%)
	Total	Irreversível	
1%Pt/Al ₂ O ₃	22,9	18,5	38,5
1%Pt-1%Cu/Al ₂ O ₃	50,0	32,5	76,7
1%Pt/Nb ₂ O ₅	23,3	20,8	51,4
1%Pt-1%Cu/Nb ₂ O ₅	43,7	24,2	58,8

A adição do Cu aumentou a quimissorção de CO tanto no catalisador Pt/Al₂O₃ quanto no catalisador Pt/Nb₂O₅. Embora o catalisador PtCu/Nb₂O₅ tenha quimissorvido menos CO que o catalisador PtCu/Al₂O₃, a quantidade de H₂ quimissorvido pelo catalisador PtCu/Nb₂O₅ foi muito menor que a quantidade de H₂ quimissorvido pelo catalisador PtCu/Al₂O₃.

Oxidação seletiva de CO

As figuras 4-7 mostram os gráficos obtidos na oxidação seletiva de CO em uma mistura rica em H₂.

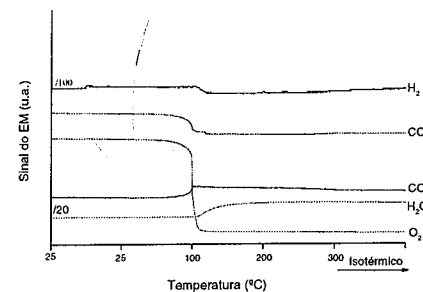


Figura 4 Oxidação seletiva de CO no catalisador Pt/Al₂O₃.

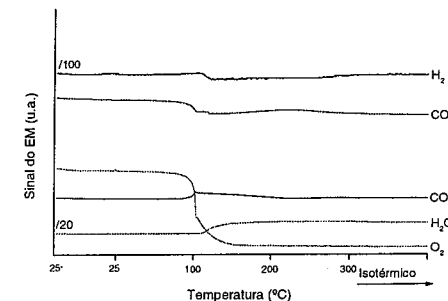


Figura 5 Oxidação seletiva de CO no catalisador PtCu/Al₂O₃.

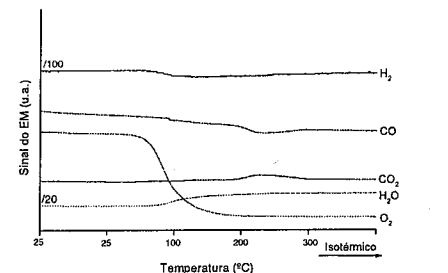


Figura 6 Oxidação seletiva de CO no catalisador Pt/Nb₂O₅.

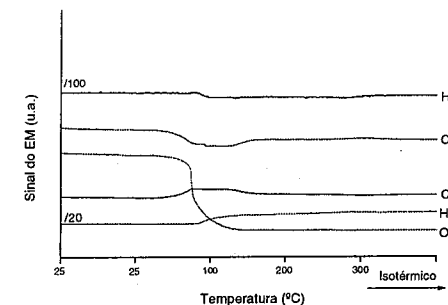


Figura 7 Oxidação seletiva de CO no catalisador PtCu/Nb₂O₅.

A tabela 3 mostra os resultados de conversão de CO e seletividade dos catalisadores. A temperatura de ignição corresponde ao valor de temperatura onde começou a ocorrer consumo de O₂.

Tabela 3. Conversão de CO e seletividade dos catalisadores.

Catalisador	Conversão de CO (%)	Seletividade (%)	Temperatura de ignição (°C)
1%Pt/Al ₂ O ₃	100	47	100
1%Pt-1%Cu/Al ₂ O ₃	100	58	100
1%Pt/Nb ₂ O ₅	100	54	50
1%Pt-1%Cu/Nb ₂ O ₅	100	64	70

Os catalisadores testados apresentaram 100% de conversão de CO, ou seja, a remoção do CO da corrente de H₂. Outros autores testaram o catalisador Pt/Al₂O₃ e a conversão de CO também chegou a 100% com seletividade variando de 40% a 50% (1-13). Os catalisadores contendo Cu bem como os catalisadores suportados em Nb₂O₅ apresentaram maiores valores de seletividade, os catalisadores suportados em Nb₂O₅ também apresentaram menor temperatura de ignição. O efeito da adição do Cu nos catalisadores a base de Pt foi positivo, o Cu provavelmente diminuiu a adsorção dissociativa do H₂ na superfície do catalisador. A interação entre a Pt e a Nb₂O₅, conhecida como efeito SMSI (strong metal support interaction) também favoreceu a seletividade em relação à formação de CO₂.

Conclusões

Os catalisadores testados apresentaram 100% de conversão de CO, ou seja, remoção do CO da corrente de H₂. Os catalisadores PtCu/Al₂O₃ e PtCu/Nb₂O₅ apresentaram maior seletividade em relação aos respectivos catalisadores monometálicos Pt/Al₂O₃ e Pt/Nb₂O₅. A adição do Cu provavelmente diminuiu a adsorção dissociativa do H₂ aumentando a seletividade em relação à formação do CO₂. O efeito SMSI entre a Pt e a Nb₂O₅ também foi favorável, os catalisadores suportados em Nb₂O₅ apresentaram maior seletividade em relação aos catalisadores suportados em Al₂O₃.

Agradecimentos

Ao Núcleo de Catálise da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela realização da análise de DRS UV-vis.

Referências Bibliográficas

1. A. Manasilp; E. Gulari *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *37*, 17-25.
2. G. H. Rau *Energy Conversion and Management* **2003**, *45*, 13-14.
3. D. A. G. Aranda; P. Marques; G. D. Nova; A. C. C. Rodrigues; M. M. V. M. Souza; I. S. Lopes; F. B.

Passos in Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, 2003.

4. G. Avgouropoulos; T. Ioannides; C. Papadopoulos; J. Batista; S. Hocevar; H. K. Matralis *Catalysis Today* **2002**, *75*, 157-167.
5. C. R. Jung; J. Han; S. W. Nam; T. -H. Lim; S. -A. Hong; H. -I. Lee *Catalysis Today* **2004**, *93-95*, 183-190.
6. F. B. Passos; M. Schmal *Catalysis Letters* **1992**, *14*, 57-64.
7. F. Epron; F. Gauthard; B. Jaques *Applied Catalysis* **2002**, *237*, 253-261.
8. D. A. G. Aranda; A. L. D. Ramos; F. B. Passos; M. Schmal *Catalysis Today* **1996**, *86*, 119-125.
9. F. B. Noronha; M. A. S. Baldoza; D. A. G. Monteiro; A. Ordine; M. Schmal *Applied Catalysis A: General* **2001**, *210*, 275-286.
10. I. Nowak; M. Ziolk *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 3603-3624.
11. V. Rives; P. Malet; G. Solana; C. Martin *Catalysis Today* **2003**, *78*, 365-376.
12. F. B. Passos; D. A. G. Aranda; R. R. Soares; M. Schmal *Catalysis Today* **1998**, *43*, 3-9.
13. A. Wootsch; C. Descorme; D. Duprez *Journal of Catalysis* **2004**, *225*, 259-266.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Efeito do sal precursor de cério nas propriedades de catalisadores Pt/CeZrO₂ na reação de oxidação parcial do metano.

Lisiane V. Mattos¹, Elaine R. de Oliveira², H.P. de Souza¹, Fabio B. Passos², Fábio B. Noronha^{1*}

¹Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82, Rio de Janeiro, Brasil; tel:55 21 2123 1177; e-mail: jabiohel@int.gov.br

²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense, Rua Passos da Pátria, 156, Brasil.

Resumo-Abstract

O efeito do sal precursor de cério nas propriedades de catalisadores Pt/CeZrO₂ foi investigado. A modificação do precursor de cério influenciou fortemente a capacidade de armazenamento de oxigênio de catalisadores Pt/CeZrO₂. Quando este catalisador foi preparado utilizando-se (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ houve formação de solução sólida levou a um aumento da capacidade de armazenamento de oxigênio. A atividade e estabilidade dos catalisadores na oxidação parcial do metano não foram modificadas significativamente, uma vez que o catalisador preparado a partir de Ce(NO₃)₃ ainda apresentou uma capacidade de armazenamento de oxigênio suficiente para manter o mecanismo de limpeza da superfície metálica.

The effect of the cerium precursor salt on the properties of Pt/CeZrO₂ catalysts was investigated. The change of the cerium precursor salt strongly influenced the oxygen storage capacity of Pt/CeZrO₂ catalysts. When this catalyst was prepared using (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ there was the formation of a solid solution of CeZr, which was not observed when Ce(NO₃)₃ was employed as precursor. The absence of a solid solution caused a reduction in the oxygen storage capacity. The activity and stability of the catalyst in the partial oxidation of methane were not strongly modified, as the catalyst prepared from Ce(NO₃)₃ still presented a residual oxygen storage capacity which was sufficient to keep a cleaning mechanism of the metallic surface.

Introdução

O crescimento das reservas de gás natural juntamente com o aumento das restrições ambientais vem impulsionando o desenvolvimento de processos de produção de combustíveis sintéticos a partir do gás natural, a chamada tecnologia GTL (1). A tecnologia GTL tradicional envolve a geração do gás de síntese (mistura de H₂ e CO), a produção de hidrocarbonetos via síntese de Fischer-Tropsch (FT) e o craqueamento para gerar as frações de gasolina e diesel (2). Entretanto, a viabilidade econômica deste processo depende fortemente da diminuição dos custos de produção do gás de síntese, que representa, aproximadamente, 50-75 % do investimento total do processo (3). Isto vem estimulando os estudos para a obtenção do gás de síntese

através de rotas alternativas como, por exemplo, a oxidação parcial do metano. Esta reação é moderadamente exotérmica e fornece uma razão H₂/CO igual a 2, necessária para a etapa posterior da síntese de FT (4-6).

Um dos principais problemas desta rota reacional é a formação de coque (7,8). Uma das estratégias que vem sendo utilizadas visando contornar este problema é o desenvolvimento de catalisadores resistentes à desativação. Neste sentido, a adição de óxido de cério na formulação dos catalisadores vem mostrando resultados bastante promissores (9,10). De acordo com estes trabalhos, a maior estabilidade dos catalisadores suportados em CeO₂ poderia ser atribuída a sua elevada capacidade de armazenar/liberar oxigênio. Através deste mecanismo, o oxigênio do suporte migraria para a

superfície do metal promovendo a remoção dos depósitos de carbono e inibindo a desativação.

A incorporação de óxido de zircônio à rede do óxido de cério promove as propriedades redox do CeO_2 . A adição do óxido de zircônio aumenta a quantidade de vacâncias do suporte devido a maior mobilidade do oxigênio na solução sólida formada (11,12). Os sistemas Ce-Zr₂ vêm sendo bastante utilizados nos catalisadores 3 vias para o controle da emissão dos poluentes de veículos (13,14).

Recentemente, o nosso grupo estudou o desempenho de catalisadores suportados em Ce-ZrO₂ na reação de oxidação parcial do metano (15). O catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ mostrou-se mais ativo, seletivo e estável do que os catalisadores Pt/ZrO₂ e Pt/Al₂O₃. Estes resultados foram atribuídos a maior capacidade de armazenamento de oxigênio do suporte Ce-ZrO₂ devido à formação de uma solução sólida Ce-Zr.

Entretanto, a formação de uma solução sólida Ce-Zr depende de diversos fatores como a razão Ce/Zr e o método de preparação (16,17).

O efeito da razão Ce/Zr no desempenho de catalisadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ na reação de oxidação parcial foi estudado por Passos et al. (18). De acordo com os autores, a variação da razão Ce/Zr provocou mudanças na capacidade de armazenamento de oxigênio, mas não houve diferença no comportamento catalítico.

Com relação às condições de preparação, Letichevsky et al. (19) observaram que a natureza do sal precursor de cério tem um forte efeito na formação da solução sólida Ce-Zr.

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da natureza do sal precursor de cério no desempenho de catalisadores de Pt suportados na reação de oxidação parcial do metano.

Experimental

Preparação dos catalisadores

O suporte ZrO₂ foi obtido pela calcinação do hidróxido de zircônio (MEL Chemicals) a 1073 K durante 1 h. O suporte CeO₂ foi preparado a partir da calcinação a 1073K, por 1h, dos sais precursores (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ ou Ce(NO₃)₃.

Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ foi preparado pelo método de precipitação. Inicialmente, foi feita uma mistura das soluções do sal de cério (solução aquosa de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ ou de Ce(NO₃)₃) e de ZrO(NO₃)₂ (35% de ZrO(NO₃)₂ diluído em ácido nítrico - Aldrich) contendo a relação Ce/Zr desejada. Em seguida, o hidróxido de cério e o hidróxido de zircônio foram precipitados através da adição de um excesso de hidróxido de amônio (16). Finalmente, o precipitado foi lavado com água destilada até as águas de lavagem atingirem pH neutro e calcinado em mufla a 1073 K, durante 1 hora.

A platina foi adicionada aos suportes através do método de impregnação seca, usando uma solução aquosa de H₂PtCl₆ (Aldrich). Após a impregnação com 1,5 % (em peso) de platina, as amostras foram secas em estufa a 373 K e calcinadas sob ar (50 cm³/min) a 673 K, durante 2 horas. Foram preparados os seguintes catalisadores: Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂(x); Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂(x); onde x designa o estado de oxidação do cério no sal precursor (x = 3 ou 4).

Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX dos suportes foram realizadas em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação CuK α (1,540 Å). Os difratogramas dos suportes foram obtidos entre 2 θ = 25 e 65°. Em todas as análises foi usado um passo de 0,04° e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

Análises de OSC (Capacidade de Armazenamento de Oxigênio)

As análises de OSC foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 773 K, a 10 K/min, sob H₂ puro (30 cm³/min) e foram mantidas nessa temperatura durante 1 hora. Em seguida, as amostras foram submetidas a um aquecimento de 773 até 1073 K, a 5K/min, sob He (50 cm³/min). Os catalisadores foram, então, resfriados até 723 K, sob He (50 cm³/min). Ao atingir 723 K, introduziu-se uma corrente contendo 2 % de O₂ em He e o consumo de oxigênio foi acompanhado pelo espectrômetro de massas. O cálculo da quantidade de oxigênio consumido foi feito utilizando-se fatores de calibração previamente determinados.

Desidrogenação do Cicloexano

A dispersão metálica não foi estimada através da quimissorção de H₂ ou de CO devido à existência de spillover destes gases para os suportes a base de óxido de cério (20). Logo, a dispersão da platina foi determinada através da reação de desidrogenação do cicloexano, uma reação insensível a estrutura (21). Para isso, essa reação foi feita para catalisadores Pt/Al₂O₃ com diferentes valores de dispersão, determinados por quimissorção de hidrogênio. Foi gerada, então, uma relação entre os valores de taxa de reação obtidos e a dispersão dos catalisadores Pt/Al₂O₃. Essa relação foi utilizada para a determinação dos valores de dispersão dos catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂.

A reação foi feita em uma unidade composta de um reator de vidro, um saturador e um sistema de análise em linha dos produtos de reação. Foi utilizada uma razão H₂/HC = 13 e WHSV = 170h⁻¹. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos sob H₂ a 773 K durante 1 hora. A reação foi realizada a 543K.

Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo (VARIAN 300) equipado com uma coluna HP-INNOWAX.

Oxidação Parcial do Metano

A reação de oxidação parcial do metano foi realizada em um reator de quartzo a pressão atmosférica. Para evitar a formação de gradientes de temperatura no leito catalítico, os catalisadores (20 mg) foram diluídos com carvão de silício (40 mg). Inicialmente, os catalisadores foram reduzidos sob H₂ a 773 K durante 1 hora e, em seguida, foram submetidos a um aquecimento até 1073 K sob N₂. A reação foi, então, realizada a 1073 K, utilizando-se WHSV igual a 260 h⁻¹. A mistura reagente continha uma relação CH₄:O₂ de 2:1 e a vazão total usada foi de 100 cm³/min. Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo (Agilent 6890) equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna CP-carboplot (Chrompack).

Resultados e Discussão

Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos para os suportes ZrO₂, CeO₂ e Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ são apresentados na Figura 1. Após a calcinação a 1073 K, foi observada a presença do CeO₂ com estrutura cúbica (JCPDS - 4-0593) nos dois suportes CeO₂, independente do sal precursor utilizado. Além disso, a calcinação a 1073 K do suporte ZrO₂ levou à formação de uma estrutura monoclinica (JCPDS - 13-307).

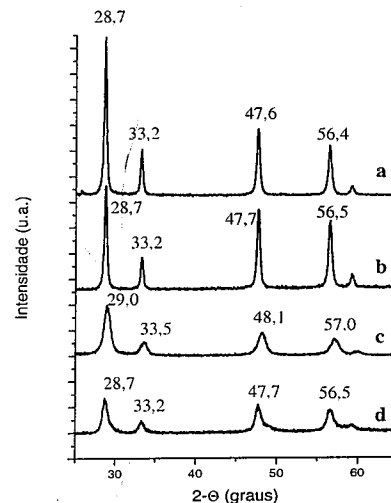


Figura 1. Difratograma dos suportes: (a) CeO₂(4); (b) CeO₂(3); (c) Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (4); (d) Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (3).

No suporte Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (4), a adição de 25 % de óxido de zircônio provocou o deslocamento dos picos relacionados ao cério com estrutura cúbica de 2 θ = 28,7° para 2 θ = 29,0° e de 2 θ = 33,2° para 2 θ = 33,5°. Hori et al (16) obtiveram o mesmo resultado para catalisadores Pt/Ce-ZrO₂ contendo 25 % de Zr. Segundo esses autores, este deslocamento indica uma mudança do parâmetro de rede devido à incorporação do Zr⁴⁺ (raio iônico = 0,84 Å) a estrutura do óxido de cério (Ce⁴⁺; raio iônico = 0,97 Å) e evidencia a formação de uma solução sólida com estrutura cúbica.

Entretanto, não foi observado o deslocamento dos picos relacionados ao óxido de cério no suporte preparado a partir do precursor Ce(NO₃)₃, indicando que não foi formada a solução sólida cério-zircônio.

Letichevsky et al. (19) realizaram um estudo sistemático do método de coprecipitação para o preparo de sistemas CeZrO₂. Eles concluíram que a natureza do sal precursor tem um papel fundamental nas propriedades redox e estrutural dos sistemas CeZrO₂. Neste trabalho, foram sintetizadas amostras Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ a partir dos precursores (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ ou Ce(NO₃)₃. As análises de DRX também identificaram a formação de uma solução sólida Ce-Zr de estrutura cúbica nas amostras Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ obtidas a partir do sal (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. Entretanto, nas amostras preparadas com Ce(NO₃)₃, não foi detectada a presença de zircônio na estrutura do óxido de cério. De acordo com estes autores, a inserção do zircônio ocorreria na fase aquosa, antes mesmo da secagem e da calcinação. O íon Ce⁴⁺ está presente na solução como um complexo aniônico Ce(NO₃)₆²⁻ enquanto que o íon Ce³⁺ está como um cátion hidrolisado. Esta diferença de carga poderia favorecer a aproximação entre o ânion Ce(NO₃)₆²⁻ e o cátion zirconil (ZrO²⁺) através de um mecanismo eletrostático, levando a formação da solução sólida após a calcinação.

Análises de OSC

A Tabela 1 mostra o consumo de oxigênio obtido durante as análises de OSC para todos os catalisadores. O catalisador Pt/ZrO₂ mostrou um consumo de oxigênio muito baixo. Os catalisadores Pt/CeO₂ apresentaram um consumo de oxigênio semelhante. A adição de zircônia ao óxido de cério aumentou significativamente o consumo de oxigênio no catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ obtido a partir do (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. Este aumento foi bem menor para o catalisador preparado com o sal precursor Ce(NO₃)₃.

A elevada capacidade de armazenamento de oxigênio do óxido de cério é atribuída à sua capacidade de liberar/armazenar oxigênio devido à existência do par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ (14,22). A incorporação de zircônia à estrutura do óxido de cério gera uma maior concentração de defeitos o que aumenta a mobilidade do oxigênio. Esta maior mobilidade do oxigênio na solução sólida é a

responsável pela elevada capacidade de armazenamento de oxigênio dos sistemas CeZrO₂.

Portanto, o elevado valor de OSC do catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (4) pode ser atribuído à formação de uma solução sólida Ce-Zr, o que está de acordo com os resultados de DRX. Por outro lado, o menor consumo de oxigênio no catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (3) está relacionado à ausência da solução sólida Ce-Zr. Estes resultados também foram observados por Letichevsky et al. (19).

Tabela 1. Consumo de oxigênio obtido nas análises de OSC

Catalisador	O ₂ consumido (μmoles/g _{cat})
Pt/ZrO ₂	9
Pt/CeO ₂ (3)	150
Pt/CeO ₂ (4)	194
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ (3)	303
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ (4)	626

Desidrogenação do Cicloexano

Os valores de taxa da reação de desidrogenação do cicloexano e da dispersão obtidos para todos os catalisadores são apresentados na Tabela 2. A dispersão dos catalisadores seguiu a ordem: Pt/CeO₂ (4) = Pt/CeO₂ (3) > Pt/ZrO₂ > Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (4) = Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (3).

Tabela 2. Valores de taxa de reação obtidos na reação de desidrogenação do cicloexano a 543K e valores de dispersão determinados através dessa reação.

Catalisador	Taxa de Reação (mol/g.h)	Dispersão (%)
Pt/ZrO ₂	0,116	27
Pt/CeO ₂ (3)	0,211	53
Pt/CeO ₂ (4)	0,191	48
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ (3)	0,072	16
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ (4)	0,090	20

Oxidação Parcial do Metano

A conversão do metano em função do tempo da reação de oxidação parcial do metano a 1073 K é apresentada na Figura 2. O catalisador Pt/ZrO₂ apresentou uma forte desativação ao longo da reação. Nos catalisadores Pt/CeO₂(4) e Pt/CeO₂(3) observa-se uma ligeira queda da conversão enquanto que os catalisadores Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (4) e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (3) praticamente não perderam a sua atividade durante 24 horas de reação.

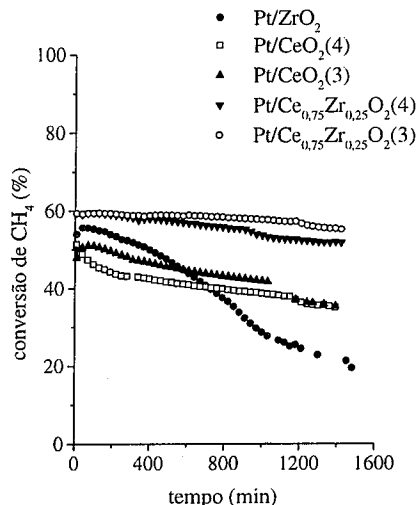


Figura 2. Conversão do metano em função do tempo da reação de oxidação parcial do metano (1073K; WHSV = 260 h⁻¹).

As Figuras 3 e 4 mostram a seletividade para formação de CO e CO₂ ao longo da reação. Nota-se uma mudança significativa na seletividade a CO e CO₂ no catalisador Pt/ZrO₂. A formação de CO₂ aumentou e a produção de CO diminuiu com a diminuição da conversão do metano. Este efeito é bem menos acentuado para os catalisadores Pt-CeZrO₂.

Recentemente, nós estudamos as reações de reforma do metano com CO₂ e a oxidação parcial do metano sob condições severas (23). Uma forte desativação e uma grande variação das seletividades para formação do CO e do CO₂ foram observadas no catalisador Pt/Al₂O₃. Por outro lado, o catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ foi bastante estável nas duas reações. Estes resultados foram atribuídos à elevada capacidade de armazenamento de O₂ deste suporte. De acordo com a literatura (24), o suporte tem papel fundamental no mecanismo da reforma do metano com CO₂. Neste mecanismo, ocorre a adsorção dissociativa do CO₂ nas vacâncias do suporte seguida da

transferência do oxigênio do suporte para a superfície metálica, promovendo, assim, a remoção do carbono depositado no metal. Portanto, no catalisador Pt/Al₂O₃, a ausência de OSC levaria a deposição de carbono em torno da partícula metálica e inibindo a reforma do metano com CO₂. Isto afetaria diretamente a oxidação parcial do metano para a qual a literatura propõe um mecanismo em duas etapas (23,25). De acordo com esse mecanismo, na primeira etapa, ocorre a combustão do metano, formando CO₂ e H₂O. Em seguida, o gás de síntese é gerado através da reforma com CO₂ e com vapor do metano não reagido. A mais alta capacidade de armazenamento de oxigênio do catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ manteria a superfície metálica limpa e promoveria a estabilidade do catalisador.

Neste trabalho, a forte queda da conversão e o aumento da produção de CO₂ durante a reação no catalisador Pt/ZrO₂ sugerem que a dissociação do CO₂ e, conseqüentemente, a etapa da reforma do metano com CO₂ durante a reação de oxidação parcial do metano estaria sendo afetada pela deposição de carbono na partícula metálica. Como este catalisador praticamente não apresenta capacidade de armazenamento de oxigênio, como revelado pelas medidas de OSC, o mecanismo de limpeza da superfície metálica promovida pelo suporte não existiria e o catalisador sofre forte desativação.

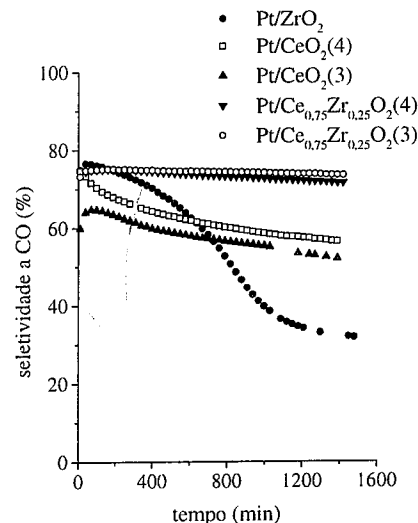


Figura 3. Seletividade para formação de CO em função do tempo da reação de oxidação parcial do metano (1073K; WHSV = 260 h⁻¹).

Já os catalisadores Pt/CeO₂ apresentaram apenas uma ligeira desativação enquanto que nos catalisadores Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ praticamente não se observa uma queda da atividade ao longo da reação. Estes resultados estão coerentes com os valores de consumo de O₂ determinados através das medidas de OSC (Tabela 1). Portanto, a estabilidade destes catalisadores na reação de oxidação parcial estaria relacionada à capacidade de armazenamento de oxigênio apresentada por esses materiais, que promove a remoção do carbono da superfície metálica.

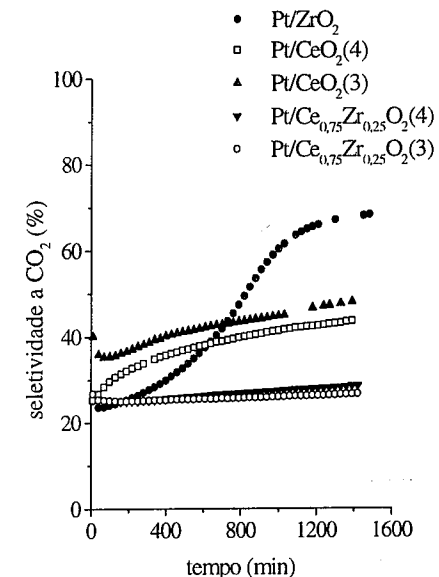


Figura 4. Seletividade para formação de CO₂ em função do tempo da reação de oxidação parcial do metano (1073K; WHSV = 260 h⁻¹).

É importante ressaltar que a natureza do sal precursor não influenciou a estabilidade dos catalisadores. Os catalisadores Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (4) e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (3) apresentaram comportamento bastante semelhante apesar de não ser observada a formação de uma solução sólida no catalisador preparado a partir do sal Ce(NO₃)₃. A ausência de uma solução sólida no catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (3) fez com que ele apresentasse uma menor capacidade de armazenamento de oxigênio do que o catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (4). Porém, isto não alterou a estabilidade deste material. Na realidade, o consumo de oxigênio obtido nas análises de OSC está relacionado ao

preenchimento das vacâncias na superfície e no interior do suporte. Entretanto, o oxigênio que participa do mecanismo de remoção do carbono é aquele situado nas proximidades da partícula metálica. Logo, para que este mecanismo seja eficiente é necessário apenas um determinado valor de OSC que corresponda à quantidade relacionada às vacâncias localizadas próximas às partículas metálicas.

Nos catalisadores Pt/CeO₂(4) e Pt/CeO₂(3), os menores valores de OSC levam a uma ligeira queda de atividade ao longo da reação.

Conclusões

A modificação do precursor de cério influencia fortemente a capacidade de armazenamento de oxigênio de catalisadores Pt/CeZrO₂. Quando preparado utilizando-se (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ houve formação de solução sólida CeZrO₂, o que não foi observado ao se utilizar Ce(NO₃)₃ como precursor, causando uma redução na capacidade de armazenamento de oxigênio. A atividade e estabilidade dos catalisadores não foram modificadas significativamente, uma vez que o catalisador preparado a partir de Ce(NO₃)₃ ainda apresentou uma capacidade de armazenamento de oxigênio suficiente para manter um mecanismo de limpeza da superfície metálica.

Agradecimentos

As autores agradecem ao CNPq/CTPETRO (462530/00-0), FNDCT/CTPETRO/PETROBRAS (65.04.1600.13; 21.01.0257.00), PADCT-III e FAPERJ pelo apoio financeiro e ao NUCAT/COPPE pelas análises de DRX.

Referências Bibliográficas

1. V.K. Venkataraman, H.D. Guthrie, R.A. Avellanet, D.J. Driscoll, *Stud.Surf.Sci.Catal.* **1998**, 119, 913.
2. D.J. Wilhelm, D.R. Simbeck, A.D. Karp, R.L. Dickenson, *Fuel Processing Technology* **2001**, 71, 139.
3. I. Dybkjaer e T.S. Christensen *Stu. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 136, 435.
4. P.D.F. Vernon, M.L.H Green, A.K. Cheetham, A.T. Ashcroft, *Catal. Lett.* **1990**, 6, 181.
5. D.A. Hickman, L.D. Schmidt, *Science* **1993**, 259, 343.
6. D. Dissanayake, M.P. Rosynek, K.C.C. Kharas, J.H. Lunsford, *J.Catal.* **1991**, 132, 117.
7. A. M. O'Connor and J.R.H. Ross, *Catal. Today* **1998**, 46, 203.
8. M.M.V.M. Souza and M. Schmal, *Appl. Catal. A: General* **2003**, 255, 83.
9. Q. Yan, W. Chu, L. Gao, Z. Yu and S. Yuan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 119, 855.
10. M. Fathi, E. Bjorgum, T. Viig, O.A. Rokstad, *Catal. Today* **2000**, 63, 489.
11. G. Vlaic, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kaspar, M. Graziani, *J. Catal.* **1997**, 168, 386.
12. P. Fornasiero, R. di Monte, G. R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, *J. Catal.* **1995**, 151, 168.
13. R. J. Farrauto, R.M. Heek, *Catal. Today* **1999**, 51, 351.
14. J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal Today* **1999**, 50, 285.
15. L.V. Mattos, E.R. de Oliveira, P.D. Resende, F.B. Noronha and F.B. Passos, *Catal. Today* **2002**, 77, 245.
16. C.E. Hori, H. Permana, K.Y. Ng Simon, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller, D. Belton, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 105.
17. S.Rossignol, Y.Madier, D. Duprez, *Catal Today* **1999**, 50, 261.
18. F.B. Passos, E.R. de Oliveira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Catal. Today* 2005, in press.
19. S. Letichevsky, C.A. Tellez, R.R. de Avillez, M.I.P. da Silva, M.A.Fraga, L.G. Appel, *Appl. Catal. B: Environ.* **2005**, 58, 203.
20. P. Pantu, G.R. Gavalas, *Appl. Catal. A*, **2002**, 223, 253.
21. M. Boudart, *Advances in Catalysis* **1969**, 20, 153.
22. M.H. Yao, R.J. Baird, F.W. Kunz, T.E. Hoost, *J. Catal.* **1997**, 166, 67.
23. L.V. Mattos, E.R. de Oliveira, D.E. Resasco, F. B. Passos, F.B. Noronha, *Fuel Process. Tech.*, **2003**, 83, 147.
24. S. M. Stagg-Williams, F. Noronha, G. Fendley, and D. E. Resasco, *Journal of Catalysis* **2000**, 194, 240.
25. A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, J.S. Foord, M.L.H. Green, C.P. Grey, A. J. Murreil, P.D.F. Vernon, *Nature* **1990**, 344, 319.



Efeito do suporte em catalisadores de Ni e Co suportados para a reforma a vapor do etanol.

Janete W. de C. Liberatori¹, Natália V. Parizotto², Clélia M. P. Marques², José Maria C. Bueno^{1*}.

¹ Departamento de Engenharia Química e ² Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos — jmcb@power.ufscar.br, janete@iris.ufscar.br ou clelia@dq.ufscar.br

Resumo-Abstract

Resumo

O comportamento catalítico de Ni,Co/Al₂O₃ e Ni,Co/ 12La-Al₂O₃ foram estudados para reforma a vapor do etanol. O suporte 12La-Al₂O₃ contendo 12 % de La em peso e os catalisadores de Ni,Co/Al₂O₃ e Ni,Co/ 12La-Al₂O₃ foram preparados através da impregnação do suporte com solução aquosa de nitrato destes metais. Os precursores dos catalisadores foram caracterizados por redução à temperatura programada (TPR), área superficial específica (S_{BET}) e difração de Raios X (DRX). Foi observado que a velocidade da reação de decomposição do etanol em fase homogênea torna-se significativa em relação à reação heterogênea em T>620°C. O catalisador de Ni/Al₂O₃ com alta carga de Ni (15% em peso) é ativo para desidrogenação e hidrogenólise em T<500°C, apresentando alta seletividade para formação de CH₄ e CO. Os catalisadores de Co/Al₂O₃ com alta carga de Co (12% em peso) são ativos para desidrogenação em T<480°C, apresentando alta seletividade para reforma do etanol, formando predominantemente CO₂. A presença de La nos catalisadores de Ni-Al₂O₃ e Co-Al₂O₃ diminui a atividade para hidrogenólise em baixa temperatura (T<500°C) e suprime a hidrogenação do CO para formação de CH₄ em alta temperatura (T>620°C).

Abstract

The catalytic behavior of Ni,Co/Al₂O₃ and Ni,Co/ 12La-Al₂O₃ were examined during steam reforming of ethanol. The support 12La-Al₂O₃ (12 wt.%) and catalysts Ni,Co/Al₂O₃ and Ni,Co/ 12La-Al₂O₃ were prepared by impregnation of the support with an aqueous solution of corresponding nitrates metals. The oxide precursors were characterized by temperature programmed reduction (TPR), specific surface area (S_{BET}) and X-Ray Diffraction (XRD). The reaction rate for decomposition of ethanol in homogeneous phase becomes significant relative to the heterogeneous reaction at T>620°C. The Ni/Al₂O₃ catalyst with high Ni loading (15wt.%) is active for dehydrogenation and hydrogenolysis of ethanol at T<500°C, showing high selectivity to CH₄ and CO. The Co/Al₂O₃ catalyst with high Co loading (12wt%) is mainly active for dehydrogenation at T<480°C, showing high selectivity to steam reforming of ethanol and CO₂ is predominantly formed. The selectivity to CH₄ was suppressed on La-containing catalysts (Ni/La-Al₂O₃ and Co/La-Al₂O₃) by decreasing of activity to hydrogenolise at low temperature region (T<500°C) and decreasing of CO hydrogenation to CH₄ at high temperature (T>620°C).

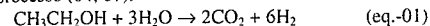
Introdução

É crescente no mundo a preocupação em se obter combustíveis que causem a menor agressão possível ao meio ambiente. O hidrogênio aparece como uma fonte importante para a geração de energia limpa. E, neste sentido, surge o etanol que pode ser obtido a partir de fontes renováveis de biomassa (01), alternativo à

principal fonte de hidrogênio que é a de combustíveis fósseis, além de possuir alta densidade energética capaz de fornecer hidrogênio suficiente para atender demandas como pilhas a combustível e processos nas modernas indústrias químicas. E ainda, o etanol apresenta como vantagens o fato de ser um combustível na forma líquida, quando comparado ao metano, por exemplo, e em ser de

menor toxicidade que outros combustíveis líquidos tais como metanol e gasolina (02).

Para a produção de hidrogênio a partir do etanol, estudos têm sido realizados com o objetivo de se desenvolver tecnologia competitiva e inovadora que aperfeiçoe o processo e reduza os custos. Entre os processos em estudo, encontram-se as tecnologias de reforma "auto-térmica" e reforma a vapor (03). Para esta última, entre os possíveis catalisadores a serem utilizados no processo, tem-se os catalisadores de metais não nobres como Ni e Co (04) suportados e também catalisadores de metais nobres como Ru, Rh ou Pt (05). Os catalisadores de metais nobres apresentam como desvantagem o seu alto custo e alta atividade para reações de hidrogenação o que poderia tornar o processo inviável (06). Já os metais não nobres teriam como vantagem o seu custo mais baixo, porém exigem que se trabalhe em condições de razão H₂O/etanol acima do valor estequiométrico que seria a quantidade mínima de água necessária para se levar à máxima formação de hidrogênio (eq.-01) (01), devido a alta deposição de carbono que ocorre sobre estes catalisadores durante o processo (04, 07).



Encontra-se na literatura várias sugestões de catalisadores a serem usados na reforma a vapor do etanol (05,07), porém pouco se sabe sobre quais reações ocorrem e quais podem ser os possíveis produtos intermediários formados durante este processo (04). Sendo assim, este trabalho tem por objetivo o estudo das reações de reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Ni,Co/Al₂O₃ e Ni,Co/ 12La-Al₂O₃.

Experimental

Preparação dos catalisadores

O suporte γ -Al₂O₃ (Strem Chemicals, S_{BET}=200m²/g) foi calcinado a 500°C em fluxo de ar sintético por 3 horas para a retirada de umidade. O suporte 12La-Al₂O₃ contendo 12% em peso de La foi preparado pela impregnação da γ -Al₂O₃ com uma solução aquosa de nitrato de lantânio, La(NO₃)₃.xH₂O (Aldrich) e calcinada a 900°C. Os catalisadores 15Ni/Al₂O₃, 15Ni/La-Al₂O₃, 12Co/Al₂O₃ e 12Co/La-Al₂O₃ foram preparados pela impregnação de solução aquosa dos sais Ni(NO₃)₂.6H₂O ou Co(NO₃)₂.6H₂O aos suportes correspondentes. As amostras foram secas a 450°C por 2 horas em fluxo de ar sintético e reduzidas a 500°C por 3 horas em fluxo de hidrogênio. As quantidades de Ni e Co foram de 15% e 12% em peso, respectivamente.

Caracterização

Área superficial (S_{BET}) e volume de poros (V_p) foram medidos por adsorção de N₂ na temperatura de N₂ líquido no aparelho Quanta Chrome Nova 1200.

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos no difratômetro Siemens D5000, usando radiação Cu-K α . O ângulo de varredura foi na faixa de 2 θ de 5 a 80° com passo de 0.030°, com intensidade de cada dado coletada por 10 s.

Os perfis de Redução à Temperatura Programada (TPR) foram obtidos no aparelho Micromeritics Pulse Chemisorb 2705 embutido com um detector de condutividade térmica (TCD) e controlado por computador. A amostra foi aquecida em um reator de quartzo em atmosfera redutora contendo 5% H₂/N₂ (30 ml/min), partindo da temperatura ambiente até 1000°C (10°C/min), e os dados foram coletados pelo sinal no TCD.

A reação catalítica de reforma a vapor do etanol foi realizada em um reator de quartzo de leito fixo, à pressão atmosférica. O leito de catalisador (120mg) foi adaptado de forma a não sofrer influência de gradiente de temperatura ao longo do leito catalítico. Para a reação, as amostras foram reduzidas *in situ* a 500°C por 3h em fluxo de H₂ (50ml/min). A atividade catalítica e seletividade dos diferentes catalisadores foram realizadas na faixa de temperatura desde 250°C até 750°C. Foi usado uma mistura de reagentes H₂O:etanol a uma razão de 6:1 e um fluxo de 2ml/h. Os gases de saída foram analisados usando um cromatógrafo a gás (Varian 3600 CX) equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna W-chromosorb (Chrompack).

Resultados e Discussão

Área superficial (S_{BET}) e volume de poros (V_p):

Na tabela 1 estão apresentados os valores de área superficial (S_{BET}) e volume de poros (V_p) para os catalisadores e suportes. Nesta Tab. 01 observa-se que a adição de La à Al₂O₃ não influencia de forma significativa sua área superficial e seu volume de poros. É possível também observar que a adição de Ni e Co ao suporte leva a um pequeno decréscimo da área superficial e volume de poros comparado ao suporte alumina.

Tabela 01. Área superficial (S_{BET}) e volume de poro (V_p) para as amostras de Co,Ni/La₂O₃-Al₂O₃ e Co,Ni/Al₂O₃.

Amostras	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
15Ni/Al ₂ O ₃	67	0,18
15Ni/12La-Al ₂ O ₃	72	0,14
12Co/12La-Al ₂ O ₃	73	0,14
12Co/Al ₂ O ₃	78	0,17
Al ₂ O ₃	78	0,20
12La-Al ₂ O ₃	74	0,19

Difração de Raios-X (DRX)

A Fig. 01(A) apresenta os difratogramas dos precursores óxidos dos catalisadores 15Ni/Al₂O₃ e 15Ni/12La-Al₂O₃. Verifica-se a presença de picos de difração (33.6, 39.4, 46. e 67.4°), característicos da γ -Al₂O₃ (07.08). Os picos de difração característicos do NiO são observados em $2\theta = 37.3, 43.3$ e 62.9 (08). Observa-se também que a presença do óxido de lantânio diminui a intensidade dos picos de NiO detectáveis por DRX. Não são verificados picos de difração característicos do La₂O₃, sugerindo que o La encontra-se altamente disperso ou na forma de aluminato na superfície da Al₂O₃.

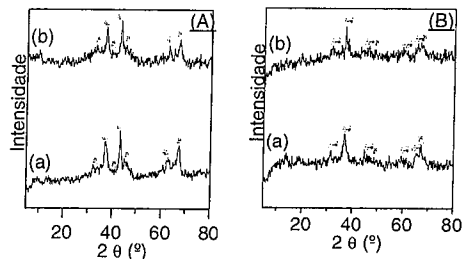


Figura 01: DRX dos precursores óxidos: (A): (a) 15Ni/Al₂O₃ e (b) 15Ni/12La-Al₂O₃; (B): (a) 12Co/Al₂O₃ e (b) 12Co/12La-Al₂O₃. (B) Al₂O₃, (X) NiO e (.) Co₃O₄.

Os difratogramas dos precursores óxidos 12Co/Al₂O₃ e 12Co/12La-Al₂O₃ estão apresentados na Fig. 01(B). Observa-se nesta figura a presença de picos de difração, em $2\theta = 32, 37, 45, 59$ e 65° , característicos da fase tipo espinélica Co₃O₄ (CoO_xCo₂O₄), (04, 07). Os picos em 47 e 68° para a amostra de 12Co/Al₂O₃ são característicos do suporte (07). A influência do La₂O₃ é observada através do decréscimo de intensidade dos picos de Co₃O₄ similar ao observado para os catalisadores de Ni.

Redução à temperatura programada

Nas Fig. 02 (A) e (B) estão apresentados os perfis de TPR das amostras de NiO/Al₂O₃ e NiO/La-Al₂O₃ (A), CoO_x/Al₂O₃ e CoO_x/La-Al₂O₃ (B), respectivamente. Para os picos que aparecem na redução do catalisador Ni/Al₂O₃, Fig. 02 (A), resultados similares são encontrados na literatura (08,09), onde o pico a 336°C é atribuído à redução das espécies contendo nitrato ainda não decomposto durante o tratamento térmico. O pico a 445°C é atribuído à redução de espécies de óxido de níquel presentes na fase "bulk", e a 535°C a redução de espécies de óxido de níquel que estão interagindo mais fortemente com o suporte, porém sem a formação da espécie aluminato de níquel (04).

Na Fig. 02 (B), para o catalisador Co/Al₂O₃, observa-se a formação de um ombro e dois picos de redução, nas

temperaturas de aproximadamente 350°C , 447°C e 650°C , respectivamente. O ombro que aparece na temperatura de 350°C é decorrente da redução de cristallitos de Co₃O₄ à Co metálico. Os picos que aparecem nas temperaturas de 447°C e 650°C correspondem à redução das espécies de CoO_x à Co metálico por um sistema com forte interação do Co com o suporte (07).

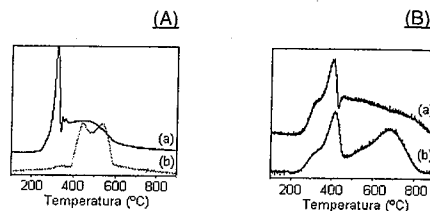


Figura 02: Perfis de TPR das amostras. (A): (a) 15NiO/12La-Al₂O₃ e (b) 15NiO/Al₂O₃; (B): (a) 12CoO_x/12La-Al₂O₃ e (b) 12CoO_x/Al₂O₃.

Para a amostra de Ni/La-Al₂O₃, Fig. 02(A), observa-se um pico acentuado à aproximadamente 336°C o qual pode estar relacionado à presença de nitrato no precursor La e que não foi decomposto no tratamento térmico (08) e, além disso, o La pode estar atuando no sentido de diminuir a temperatura de redução das espécies de NiO presentes na fase bulk e de maior interação com o suporte. Para a amostra de Co/La-Al₂O₃, Fig. 02(B), este efeito de redução de espécies contendo nitrato não é observado e a influência do La aparece na diminuição da temperatura de redução das espécies de CoO_x.

Teste catalítico

Os resultados obtidos para a reação sem a presença de catalisador são apresentados na Fig. 03.

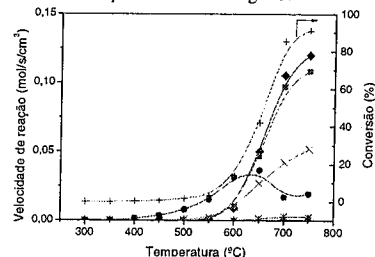
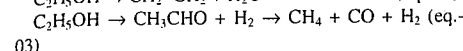
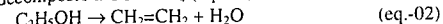


Figura 03: Reação em fase homogênea. Efeito da temperatura na conversão do etanol (H₂O/etanol=3), (●)CO, (■)CH₄, (▲)CO₂, (×)Eteno, (◻)Metanol, (●)Acetaldeído e (+)Etanol.

Observa-se que a reação em fase homogênea tem contribuição significativa na decomposição do etanol em temperaturas superiores a 550°C . O acetaldeído é

formado em baixas temperaturas, mostrando um máximo com o aumento da temperatura, o qual coincide com a formação de CO, CH₄, eteno e traços de metanol. O CO e o CH₄ são formados em quantidades equimolares. Estes resultados sugerem que os principais produtos em fase homogênea são formados pela desidratação do etanol (eq.-02) e desidrogenação do acetaldeído, o qual é decomposto a CO e CH₄ (eq.-03).



Na Fig. 04 são mostrados os resultados das reações na presença dos suportes (Al₂O₃, La-Al₂O₃). O suporte Al₂O₃ mostrou atividade para a desidratação do etanol para etileno em temperatura maior que 420°C . Os outros produtos formados são similares aos obtidos na reação em fase homogênea. A adição de La sobre a superfície da Al₂O₃ diminuiu significativamente a atividade para a desidratação do etanol para etileno, o qual é formado devido a presença de sítios ácidos da alumina (10).

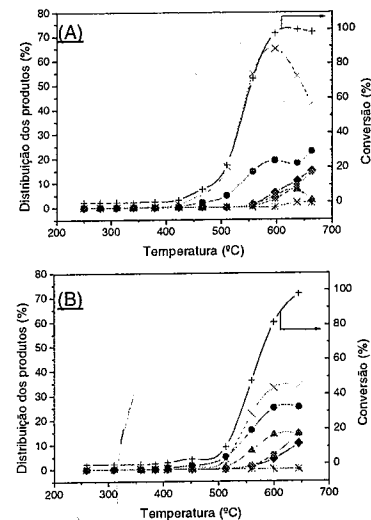


Figura 04: Efeito do suporte nas reações de reforma de etanol (H₂O/etanol=6). (A): Al₂O₃. (B): 12La-Al₂O₃. (●)CO, (■)CH₄, (▲)CO₂, (×)Eteno, (◻)Metanol, (●)Acetaldeído e (+)Etanol.

Na Fig. 05 são apresentados os dados obtidos na reação com o catalisador de Ni suportado em Al₂O₃ e La-Al₂O₃. Os principais produtos formados sobre o catalisador 15Ni/Al₂O₃, Fig. 05(A), em baixa temperatura (< 375°C) são acetaldeído, CO e CH₄, sendo que os produtos CO e CH₄ são formados em quantidades equimolares. Estes resultados sugerem que o catalisador de 15Ni/Al₂O₃ é

ativo às reações de desidrogenação e hidrogenólise em baixa temperatura, similar ao que ocorre na reação em fase homogênea em alta temperatura (eq-3). Para ocorrer a reação de decomposição do etanol, a primeira etapa é a adsorção do etanol ou do acetaldeído, seguida pela ruptura da ligação C-C e a formação de intermediários contendo CH e CHO, os quais são precursores para a formação dos produtos da reação. Remedakis et al. (11) através de estudos da teoria de densidade funcional mostraram que a hidrogenação do CO é favorecida sobre os sítios de Ni(111), para formar o radical formil (HCO) ou seu isômero, COH, e a subsequente hidrogenação leva a formação de formaldeído (CH₂O), metoxi, e, finalmente, metanol. Considerando: (i) a alta atividade para a hidrogenólise do etanol sobre os catalisadores de Ni em baixa temperatura (Fig. 05), com a ruptura da ligação C-C e a formação de radicais contendo CH e CHO; (ii) e a similaridade entre a estrutura de parte da molécula de etanol (-CH₂OH) e a molécula de metanol (CH₃OH), é razoável supor que os radicais que são favorecidos na hidrogenação do CO são também favorecidos pela reforma de parte da molécula de etanol (-CH₂OH). Sendo assim, é plausível também supor que a decomposição inicial do etanol adsorvido na superfície do Ni leve a formação do intermediário (CH₂O) ou do radical formil (HCO) e do radical metil (CH₃). A decomposição do formaldeído (CH₂O) ou do radical formil (HCO) na reforma do etanol pode ocorrer de forma inversa da proposta para a hidrogenação do CO (11). Por outro lado o radical metil pode ser hidrogenado para metano à baixa temperatura. Nos resultados de DTF (12) de energias para espécies de CH_x na superfície do Ni, o CH₄ mostra baixa energia em relação às espécies CH_x adsorvidas (θ_{CH_x}) e a espécie θ_{CH_3} mostra energia similar às espécies θ_{CH_2} . Consequentemente a formação de CH₄ é favorecida em relação à abstração de H a partir do intermediário θ_{CH_3} inicialmente formado pela decomposição do etanol ou do acetaldeído sobre o catalisador de Ni. Com o aumento da temperatura a reação de decomposição das espécies de θ_{CH_3} pode estar ocorrendo similarmente ao que foi proposto por Wei et al. (13) para a reforma do CH₄. Wei et al. (13), através de avaliação dos dados cinéticos utilizando isótopos nas reações do CH₄ com CO₂ ou H₂O sobre catalisador de Ni, propôs que o CH₄ decompõe-se para formar carbono quimissorvido (C*) via etapas sequenciais de abstração de H elementar. As espécies de carbono são removidas reagindo com intermediários provenientes do CO₂ ou H₂O. A primeira etapa de abstração de H na ativação do CH₄ é a etapa limitante da reação. Considerando que os nossos resultados experimentais obtidos para a reforma do etanol sobre catalisadores a base de Ni (Fig. 05) mostram a alta seletividade para CH₄ a baixa temperatura, podemos dizer que estes resultados estão coerentes com os obtidos por Wei et al. (13) e DFT (12) e que é possível que o processo de reforma do etanol

após a formação do intermediário $-CH_3$ siga o mesmo processo de reforma do CH_4 .

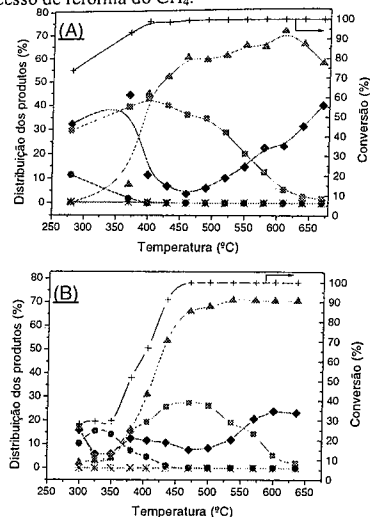
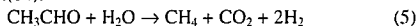


Figura 05: Resultados das reações dos catalisadores de Ni suportados ($H_2O/etanol=6$). (A) 15Ni/Al₂O₃, (B) 15Ni/La-Al₂O₃. (♦)CO, (■)CH₄, (▲)CO₂, (x)Etano, (l)Metanol, (●)Acetaldeído e (+)Etanol.

Com um aumento na temperatura de 350°C para 400°C observa-se forte decréscimo nas reações que levam à formação de CO e aumento da seletividade para CO₂ sobre o catalisador 15Ni/Al₂O₃ (Fig. 05-A). Estes resultados sugerem que a reação de deslocamento gás água (eq.-04) ocorre nesta região de temperatura, diferentemente do que foi proposto por J. Comas et al. (14) de que em temperatura similar estaria ocorrendo a reação de reforma a vapor do acetaldeído.



A seletividade para metano diminui significativamente para temperaturas maiores que 400°C, mostrando que a atividade para a reforma a vapor do metano tornou-se significativa em altas temperaturas (>400°C). A atividade para a reação de hidrogenólise e seletividade para o metano a baixa temperatura diminuiu com a adição de La ao catalisador de Ni. A baixa seletividade para CO dos catalisadores contendo La sugere que a formação de CH₄ e CO₂ em temperatura próxima de 400°C não pode ser relacionada com a reforma do acetaldeído (eq.-5) conforme proposto por Comas et al. (14).



Os resultados de FTIR mostram uma diminuição na adsorção do CO pelos catalisadores contendo La. Ni/La-Al₂O₃, o que é atribuído à presença de espécies de LaO_x

sobre a superfície do Ni (08). A presença de La suprime a adsorção de CO na forma bi-dentada, e aumenta a intensidade das bandas relativas à adsorção linear de CO. Essa mudança na estrutura superficial do catalisador de Ni suportado, pela presença de La, sugere haver uma conexão com as mudanças nas formas de adsorção do etanol e do acetaldeído diminuindo a atividade para hidrogenólise dos mesmos. O catalisador de Ni/Al₂O₃ promovido com 0,3% em peso de Ag mostra um efeito similar na superfície do Ni quando observado por FTIR de adsorção de CO, enquanto a atividade para hidrogenólise permanece similar a do catalisador não promovido (08). Com estes resultados, é razoável supor que o efeito geométrico ocasionado pela presença de LaO_x na superfície do Ni é o principal efeito para a diminuição da atividade para desidrogenação e hidrogenação.

Os resultados da reação com catalisador de Co suportado em Al₂O₃ e La-Al₂O₃ são mostrados na Fig. 06. O acetaldeído é o principal produto formado em baixa temperatura (<375°C) e a formação de acetaldeído mostra um máximo com o aumento da temperatura, o qual é seguido pela formação de CO, CH₄ e CO₂. A seletividade para CO e CH₄ a baixa temperatura (T<375°C; Fig. 06) é relativamente menor que para os catalisadores de Ni suportado (Fig. 05). Estes resultados sugerem que o catalisador de Co mostra baixa atividade para hidrogenólise do acetaldeído para formar CO e CH₄ a baixa temperatura, diferentemente do observado para os catalisadores contendo Ni. Comparando os catalisadores de Co com similar teor de Co (12% peso) e diferentes suportes, Al₂O₃, La-Al₂O₃ e, Fig. 06-A e -B, respectivamente, observa-se que a seletividade para o acetaldeído (S_{acetal}) depende do suporte, e é menor para o catalisador contendo La.

A seletividade para CH₄ (S_{CH_4}) pode ser subdividida em duas regiões de temperatura: (i) região de baixa temperatura (LTR) com um máximo de S_{CH_4} em aproximadamente 400°C; (ii) uma região de alta temperatura (HTR) a T>450°C. As seletividades S_{CH_4} e S_{CO} do catalisador de Co não promovido, 12Co/Al₂O₃, Fig. 06 (A), são aumentadas na LTR, com um aumento na temperatura, passando por um valor máximo o qual coincide com o decréscimo da S_{acetal} . Embora o decréscimo na temperatura maior que 450°C possa ser influenciada por mudanças no equilíbrio termodinâmico da reação de desidrogenação do etanol, estes resultados sugerem que o CO e o CH₄ podem ser formados principalmente pela hidrogenólise do acetaldeído em LTR. Entretanto F. Haga et al. (15) demonstraram que o CO é hidrogenado à CH₄ em catalisador de Co/SiO₂ a temperatura de 400°C e a contribuição na formação do CH₄ pela hidrogenação do CO pode ser considerada sobre catalisador de Co à LTR. O catalisador contendo La, Fig. 06(B), mostra baixa S_{CH_4} à LTR comparado ao catalisador sem a presença de La,

12Co/Al₂O₃, Fig. 06(A). Similarmente ao observado para o catalisador 12Ni/La-Al₂O₃ comparado ao catalisador 12Ni/Al₂O₃ (Fig. 05), estes resultados sugerem que a presença de La diminui a hidrogenólise do acetaldeído à LTR e consequentemente diminui a S_{CH_4} à LTR.

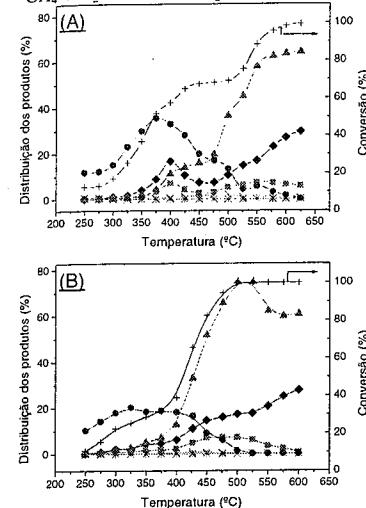
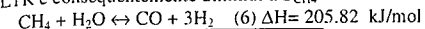


Figura 06: Resultados das reações dos catalisadores de Co suportados ($H_2O/etanol=6$); (A) 12Co/Al₂O₃, (B) 12Co/12La-Al₂O₃. (♦)CO, (■)CH₄, (▲)CO₂, (x)Etano, (l)Metanol, (●)Acetaldeído e (+)Etanol.

O máximo na seletividade para o CO₂ é observado na região de temperatura entre 500 e 550°C. Este resultado pode estar ocorrendo devido ao equilíbrio termodinâmico da reação exotérmica de deslocamento gás-água (eq. 4), à alta temperatura.

Conclusões

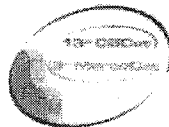
O catalisador de Ni/Al₂O₃ exibiu alta atividade para hidrogenólise do etanol mostrando a formação de CO e CH₄ como produtos principais à baixa temperatura de reação (T<375°C). A adição de La sobre Al₂O₃ suprime a atividade do suporte para a desidratação do etanol. O efeito promotor do La nas propriedades dos catalisadores de Ni e Co é de supressão da atividade de desidrogenação do etanol e de supressão da atividade para a hidrogenólise do acetaldeído a baixa temperatura de reação (T<375°C). O catalisador de Co suportado mostra baixa atividade para a hidrogenólise do etanol em relação ao catalisador de Ni suportado.

Agradecimentos

Ao CNPq, à FINEP e à PETROBRAS.

Referências Bibliográficas

1. Tomasquim, M. T. *Fontes renováveis de energia no Brasil*, 1ª ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2003.
2. Fatsikostas, A. N., Kondarides, D. I., Vevrykios, X. E., *Catalysis Today*, **2002**, 75, 145.
3. Ioannides, T., *Journal of Power Sources*, **2001**, 92, 17.
4. Liberatori, J. W. de C., Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Ni e Co suportados. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. 2004.
5. Llorca, J., Homs, N., Sales, J., Piscina, P. L., *Journal of Catalysis*, **2002**, 209, 306.
6. Trimm D. L., *Catalysis Today*, **1999** 49, 3.
7. Batista, M. S., Santos, R. K. S., Assaf, E. M., Assaf, J. M., Ticianelli, E. A., *Journal of Power Sources*, **2003**, 124, 99.
8. Parizotto, N. V., Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃: Estrutura superficial dos catalisadores com promotores de resistência a deposição de carbono. Dissertação de Mestrado, **2003**.
9. Nichio, N. N., Casella, M. L., Santori, G. F., Ponzí, E. N., Ferretti, O. A., *Catalysis Today*, **2000**, 62, 231.
10. Bueno, J. M. C., Contribuição ao estudo da preparação e caracterização de aluminas para desidratação do etanol, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, **1982**.
11. Remediacis, I. N., Abied-Pedersen, F., Noroskov, J. K., *Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, 108(38), 14535.
12. Bengaard, J. K., J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek, and J. R. Rostrup-Nielsen, *Journal of Catalysis*, **2002**, 209, 365.
13. J. Wei and E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, **2004**, 224, 370.
14. Comas, J., Mariño, F., Laborde, M., Amadeo, N., *Chemical Engineering Journal*, **2004**, 98, 61.
15. Haga, F., Nakajima, T., Miya, H., Mishima, S., *Catalysis Letters*, **1997** (48) 223.



Estudio comparativo de catalizadores de Ni y Pt aplicados al reformado de metano con dióxido de carbono. Influencia del soporte.

Francisco Pompeo^{a,b}, Nora N. Nichio^{a,b}, Mariana M. V. M. Souza^{c,d}, Deborah V. Cesar^{c,d}, Martin Schmal^{c,d} y Osmar A. Ferretti^{a,b,i}.

a CINDECA, Fac. Ciências Exactas, UNLP-CONICET, 47 N° 257, 1900 La Plata Argentina.

b Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 1 esq 47, 1900 La Plata Argentina.

c NUCAT/PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68502, 21945-970, Rio de Janeiro, Brazil.

d Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68542-21940-900, Rio de Janeiro, Brazil.

Resumo-Abstract

Catalizadores de Ni y Pt soportados en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ fueron estudiados en el reformado seco de metano para obtener gas de síntesis. Los catalizadores de Ni y Pt / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ presentan una muy buena performance en relación con la actividad inicial y la selectividad, comparada con el catalizador soportado en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Con respecto a la desactivación, el soporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificado por ZrO_2 conduce a mayor estabilidad, debido a la fuerte inhibición de la formación de carbono durante la reacción. Estos resultados sugieren que la ZrO_2 promueve la gasificación de los intermediarios adsorbidos, los cuales son precursores de la formación de carbono.

Ni and Pt catalysts supported on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ were studied in the dry reforming of methane to produce synthesis gas. The Ni and Pt / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts showed a very good performance in relation to the initial activity and selectivity, comparable to that of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported catalysts. Concerning the deactivation, the modification of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ support with ZrO_2 leads to a higher stability, due to the strong inhibition of the carbon formation during the reaction. These results suggest that ZrO_2 promotes the gasification of adsorbed intermediates, which are precursors of carbon formation.

Introducción

La producción de hidrógeno (y/o gas de síntesis) a recobrado importancia en los últimos años debido a su uso como una fuente de energía limpia, principalmente en celdas de combustibles y eventualmente como fuente de energía en automoviles, motivo por el cual se lo denomina "el combustible del futuro". Además de estas nuevas aplicaciones, existe un crecimiento en la demanda de la industria de refinación como consecuencia del incremento en la severidad de los hidrotratamientos. El gas de síntesis es, también, utilizado como alimentación en numerosos procesos tales como plantas para producción de amoníaco, Fischer Tropsch para producir diesel y gasolinas sintéticas y plantas para síntesis de metanol, el cual tiene diversas aplicaciones como intermediario petroquímico y en el

sector energético (fuel cells, MTG, MTBE)[1]. Comercialmente, el gas de síntesis se produce casi exclusivamente via reformado de gas natural con vapor de agua, proceso que tiene desventajas asociadas con su alto costo energético (reacción altamente endotérmica y operación con elevadas relaciones de volúmenes agua/metano). Rutas alternativas tales como la oxidación parcial de metano (POM), reformado seco con dióxido de carbono (DR), y el reformado mixto con O_2 , CO_2 y/o H_2O (MR) aparecen como alternativas atractivas[2] tanto desde el punto de vista ambiental como energético. Los metales de transición (Ni, Pt, Rh, Ru) presentan buenos niveles de actividad y selectividad para las tres reacciones antes mencionadas (POM, DR y MR)[3], sin embargo presentan un importante problema relacionado con la desactivación provocada por la deposición de

carbono y el sinterizado. El fenómeno de desactivación es particularmente importante en estos procesos debido a la severidad de las condiciones de operación, bajas relaciones H/C y O/C y altas temperaturas. La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un soporte adecuado para su utilización en estos procesos, desde el punto de vista de su estabilidad química y física, como así también por su alta resistencia mecánica. Sin embargo, catalizadores soportados sobre este material presentan débil interacción con la fase activa y baja afinidad con reactivos capaces de gasificar precursores de carbono (CO_2 , O_2 , H_2O) lo que no es favorable para la estabilidad química[4]. Por lo tanto, el desarrollo de sistemas catalíticos con buena actividad, selectividad, mecánica y químicamente estables, es un objetivo altamente deseable para una efectiva producción de hidrógeno (y/o gas de síntesis) como alternativa al proceso convencional de reformado con vapor de agua.

En trabajos previos se ha demostrado que compuestos como ZrO_2 y CeO_2 presentan interesantes propiedades como modificadores de los catalizadores soportados[5,6]. Por ejemplo se ha demostrado que para el caso del Pt soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mejora la estabilidad catalítica[7].

En el presente trabajo, se han estudiado catalizadores de Ni y Pt sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada por la adición de ZrO_2 , para la producción de gas de síntesis via el reformado de metano con dióxido de carbono. El objetivo de este estudio comparativo es investigar los efectos producidos por el agregado de ZrO_2 sobre las propiedades catalíticas fundamentales, y comparar las performances del Ni y del Pt.

Experimental

Preparación de los catalizadores.

Los catalizadores fueron preparados utilizando dos soportes, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada por impregnación de ZrO_2 (AZ). El soporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue obtenido de Rhoné Poulenc y tiene un área superficial de $10\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El soporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (1 % de ZrO_2) es la misma alúmina modificada por impregnación con una solución de hidróxido de zirconio en HNO_3 (50 % vol) y posterior calcinación en aire (16 h a $550\text{ }^\circ\text{C}$).

Los catalizadores fueron preparados por impregnación de los soportes previamente calcinados con una solución acuosa de nitrato de níquel y una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico, con las apropiadas concentraciones para obtener un contenido final en los sólidos de 2 % Ni y 1 % Pt, respectivamente.

Caracterización de los catalizadores.

El área superficial y la distribución del tamaño de poros de los soportes fue medida por adsorción de nitrógeno a -77 K utilizado un equipo comercial

Accusorb 2100E Micromeritics. Las muestras fueron desgasificadas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h antes de la adsorción. La reducción a temperatura programada (TPR) fue realizada en un equipo convencional (Quantachrome Corporation, Quantasorb QS JR-2), con muestras de 0.02 g calentadas desde temperatura ambiente hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ utilizando una mezcla de 5 % v/v H_2/Ar y un caudal de $22\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$.

Los espectros DRIFTS fueron medidos en un equipo convencional (Fourier Transform Nicolet 5DXC instrument) en el rango de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ en el modo de reflectancia difusa. Se midió con una resolución de 2 cm^{-1} , acumulando 200 scans con el fin de obtener una buena relación señal/ruido. Las muestras fueron calentadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h en flujo de hidrógeno, y luego del tratamiento de reducción, se evacuó la cámara de medición con He. Posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente en flujo de He. Los estudios de espectroscopia infrarrojo de adsorción de monóxido de carbono fueron realizados después del tratamiento de reducción. Para tal fin se utilizó un corriente de CO diluida en He. Previo al registro de los espectros se evacuó la cámara de medición con He.

El equipo experimental utilizado para los ensayos catalíticos fue un equipo de reacción de flujo continuo equipado con caudalímetros máscicos (Porter Instruments) en cada corriente gaseosa (He , CH_4 , CO_2 , H_2), horno eléctrico con controlador de temperatura, reactor de cuarzo de 0.8 mm de diámetro interno.

El análisis de los gases se realizó utilizando un cromatógrafo en serie con la unidad experimental, modelo CHROMPACK CP9001, equipado con una columna Hayesep D, operada con programación lineal de temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$.

La actividad y selectividad de los catalizadores fue determinada a presión atmosférica, caudal de alimentación de $200\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ ($\text{He}/\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 18:1:1$), 30 mg de catalizador, y temperaturas de reacción en el rango de $400\text{ a }900\text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras fueron previamente reducidas in situ desde temperatura ambiente hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$) durante 1 hora en flujo de H_2 puro ($30\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$). Los ensayos de estabilidad fueron determinados a presión atmosférica, caudal de alimentación de $130\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$.

Los depósitos de carbono producidos durante las pruebas de estabilidad fueron caracterizados por Oxidación a Temperatura Programada (TPO), midiendo la variación de peso en función de la temperatura en un equipo termogravimétrico comercial (Shimadzu TGA50). Se utilizaron muestras post-reacción de 0.015 g , alimentando con aire a un caudal de $10\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, y un programa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$.

ⁱ Email: ferretti@quimica.unlp.edu.ar

Resultados y Discusión

Las propiedades morfológicas, texturales y estructurales de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no se encuentran afectadas por el agregado de circonia. Los resultados DRX, área superficial y volumen de poros, para AZ no difieren de los obtenidos para A. La Tabla 1 resume las características de los sistemas estudiados en este trabajo. Luego del proceso de impregnación de la fase metálica (Pt y Ni), no hay cambios apreciables en estas propiedades.

	S (m^2g^{-1})	Ni/Pt (%)	D (%)	d_{TEM} (nm)	Picos TPR ($^{\circ}\text{C}$)	
					principal	secundarios
NiA	10	2	5.4	18	552	460-584-680
NiAZ	10	2	6.9	14	530	460-555-628
PtA	10	1	27	4	134	256-419
PtAZ	10	1	27	4	116	396

Tabla 1 Características de los sistemas catalíticos

Los resultados de distribución de tamaño de partícula obtenidos por TEM muestran claramente un tamaño de partícula mayor para los catalizadores a base de Ni comparados con los de Pt, lo que está de acuerdo con resultados publicados para otros soportes [8]. Estos resultados TEM pueden utilizarse para estimar los valores de dispersión metálica (calculados como $D\% = 97/d_{\text{TEM}}(\text{nm})$, para Ni, y $D\% = 108/d_{\text{TEM}}(\text{nm})$, para Pt [9]). Así, se obtuvo una dispersión metálica del orden del 6 % para los catalizadores de Ni y 27 % para los de Pt. Los picos de reducción a temperatura programada (TPR) se muestran en la Tabla 1, observándose un corrimiento de los mismos hacia menores temperaturas en los catalizadores con el soporte modificado (AZ), lo que es una evidencia de que la circonia modifica la interacción metal soporte con respecto a los sistemas sobre alúmina (A).

Con referencia a los resultados de la actividad catalítica en la reacción de reformado con CO_2 (DR), se pudo observar que los catalizadores NiA y NiAZ presentan una actividad similar mientras que en el caso del Pt se observan marcadas diferencias entre PtA y PtAZ (Figura 1). El catalizador PtAZ es más activo que el PtA. Para el análisis del efecto del metal, considerando la diferente carga metálica y dispersión de los distintos catalizadores, se calcularon los valores de TOF (s^{-1}) como los moléculas de CH_4 reaccionados por unidad de

tiempo y por átomo gramo de metal expuesto, para una temperatura de reacción de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabla 2).

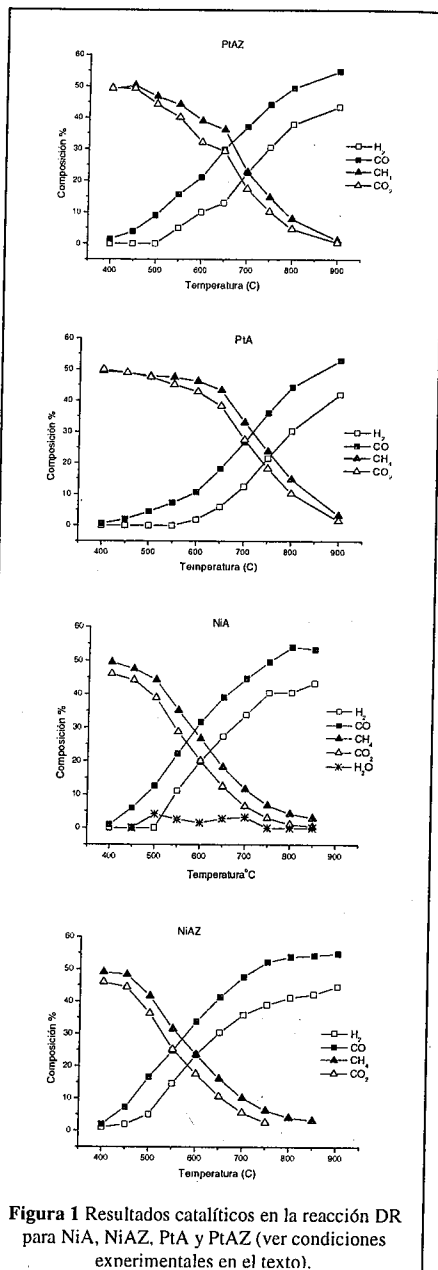


Figura 1 Resultados catalíticos en la reacción DR para NiA, NiAZ, PtA y PtAZ (ver condiciones experimentales en el texto).

Tabla 2 Resultados de actividad catalítica inicial en reacción DR

Catalizador	TOF (s^{-1}) medido a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$
NiA	2,5
NiAZ	2,4
PtA	0,8
PtAZ	1,9

Es claro que los catalizadores más activos son los de níquel. El aumento observado en el catalizador PtAZ con respecto a PtA es claramente evidente en este caso, llegándose a niveles de TOF similares al de los sistemas a base de Ni.

Tal como se mencionó en la introducción, la estabilidad de la fase activa es una propiedad tan importante como la actividad. Por esta razón, la estabilidad de los catalizadores fue analizada frente a la reacción DR la cual presenta severas condiciones de desactivación [10]. En la Figura 2 se muestra la evolución del coeficiente de actividad a_{CH_4} con el tiempo de reacción, el cual representa la relación entre la velocidad de consumo de CH_4 a tiempo t horas en reacción y la velocidad inicial.

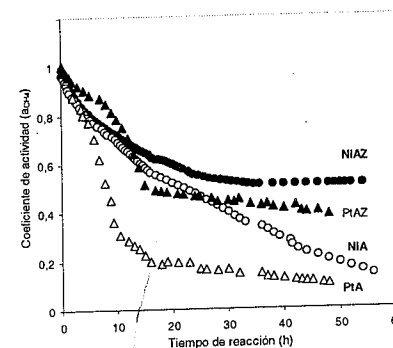


Figura 2 Estabilidad frente a la reacción DR a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ver condiciones experimentales en el texto)

Se observa que la estabilidad varía en función del metal y del soporte. Los catalizadores más estables son claramente NiAZ y PtAZ. Se mencionó, que los fenómenos desactivantes más comunes en estos procesos, están relacionados con el sinterizado de la fase activa y con la formación de depósitos de carbono.

Con el objeto de poder establecer el origen de la desactivación observada, se determinaron tamaños promedios de partícula por TEM en las muestras descargadas del reactor, luego de los ensayos de

estabilidad. Posteriormente, de modo de evaluar la deposición de carbono ocurrida durante estas reacciones, se examinaron estas muestras por la técnica termogravimétrica de oxidación a temperatura programada (TPO). Los resultados se resumen en la Tabla 3, para cada catalizador se informa el coeficiente a_{CH_4} al cabo de 48 h, el contenido de carbono (%C) determinado por TPO, y el tamaño de partícula de las muestras descargadas determinado por TEM.

Tabla 3 Estabilidad catalítica y características de las muestras posreacción

Cat	a_{CH_4} 48 horas	d_{TEM} (nm)	d_{TEM} (nm)	C(%p/p)
		fresco	posreacción DR	
NiA	0.2	18	25	6,9
NiAZ	0.5	14	19	0,9
PtA	0.1	4	6	0,6
PtAZ	0.4	4	6	<0,1

Se incluyen en esta tabla, como referencia, los valores de tamaño promedio de partícula de las muestras frescas. A la luz de estos resultados, se puede concluir que, bajo nuestras condiciones operativas, el sinterizado contribuye en menor medida al fenómeno principal de desactivación por efecto del carbono depositado, lo que está de acuerdo con resultados previamente reportados para el proceso DR [10]. La cantidad de carbono depositado es, para ambos metales, mucho menor para los catalizadores soportados sobre AZ. Esto está de acuerdo con los resultados de estabilidad mostrados en la Figura 2. Es evidente que la formación de carbono es el factor controlante de la estabilidad de la fase activa y que la presencia de ZrO_2 juega un papel fundamental para minimizar este proceso. Esto se podría explicar debido al incremento en la capacidad de quimisorción disociativa de CO_2 en la interface Metal- ZrO_2 [7]. Esta mayor capacidad de quimisorción de CO_2 en la interface entre el soporte AZ y la fase metálica, favorece la gasificación de los intermediarios fuertemente insaturados, precursores del carbono y de la desactivación.

Si comparamos Ni con Pt, observamos que si bien en contenido de carbono las muestras NiAZ y PtA son comparables (Tabla 3), no lo son en términos de estabilidad (Figura 2). Esto podría explicarse debido a que la desactivación causada por deposición de carbono depende de la cantidad, tipo y localización del carbono formado. Así el Ni, por su capacidad para solubilizar al carbono, es capaz de formar depósitos de tipo "filamentosos" o "whiskers", conteniendo la partícula de

Ni en su extremo. La presencia de níquel accesible, en el extremo del filamento de carbono, permite entender el porqué no se puede establecer una correlación directa entre la actividad catalítica y la cantidad de carbono depositada. El Pt no puede formar este tipo de depósitos, por lo que es probable que el carbono generado sea del tipo "envolvente", cubriendo la partícula metálica con una rápida pérdida de actividad.

De manera de precisar la naturaleza de la interacción Pt-ZrO₂-Al₂O₃ que permita comprender las diferencias observadas en las propiedades catalíticas (actividad y estabilidad) entre el catalizador PtAZ y el PtA, se presentan resultados IR de monóxido de carbono adsorbido (Figura 3). Estos resultados muestran que, por la presencia de ZrO₂ en el soporte, además de la mencionada influencia sobre la quimisorción disociativa de CO₂ en la interface metal soporte, la naturaleza de la fase metálica del Pt presenta algunas diferencias por la modificación de la alúmina. Es sabido que en catalizadores de Pt pueden existir dos especies lineales de CO adsorbido, una a aproximadamente 2090 cm⁻¹ y la otra alrededor de 2075 cm⁻¹ correspondientes a empaquetamientos denso (tipo I, Pt(111)) y empaquetamientos menos denso (tipo II, Pt(100)) respectivamente[12].

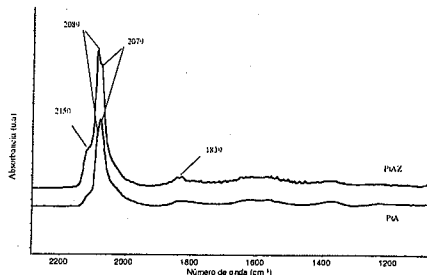


Figura 3 Espectros FTIR de CO adsorbido sobre catalizadores PtA y PtAZ (ver condiciones experimentales en el texto).

Estas especies están presentes en PtA y PtAZ (Fig. 3). La diferencia observada indica una mayor contribución de la especie lineal de CO adsorbido tipo I en el catalizador PtAZ, mientras que en el PtA prevalece la especie lineal tipo II. Este efecto de la circonia sobre la naturaleza de las fases activas de Pt podrían ser el origen del incremento de la actividad observada en la Tabla 2 cuando se pasa de PtA a PtAZ; sin embargo, una más profunda investigación se está llevando a cabo en este

tema de manera de poder precisar el mecanismo fundamental y el modo de acción de estos catalizadores.

En ambos casos alrededor de 1840 cm⁻¹ aparece una leve contribución de especies del tipo puente de CO adsorbidas sobre Pt.

En PtAZ también se observa un marcado incremento en la contribución de la especie de CO adsorbida en la interface Pt-ZrO₂ (banda 2150 cm⁻¹), que tal como fuera reportado en trabajo previos es atribuida a una especie lineal de CO adsorbida sobre sitios Zr⁴⁺ [7, 11].

Conclusiones

De los resultados presentados en este trabajo, se puede concluir:

- Se prepararon catalizadores de Ni y Pt sobre un soporte convencional alfa alúmina y una alfa alúmina modificada por circonia. En todos los casos se observó que los sistemas a base de Pt conducen a valores de dispersión de la fase activa bastante superiores a los obtenidos a partir de Ni.

- La caracterización por reducción por TPR y DRIFTS puso en evidencia modificaciones en la naturaleza de la fase activa como consecuencia de la modificación del soporte de alfa alúmina por una capa de circonia.

- Los diferentes catalizadores (NiA, NiAZ, PtA, PtAZ) presentaron muy buenos niveles de actividad a gas de síntesis, siendo los valores de TOF levemente mayores para los sistemas a base de Ni. En el caso del Pt se manifiesta un efecto positivo sobre la actividad cuando el soporte es modificado.

- La estabilidad en el proceso DR para ambos sistemas (Pt y Ni) resulta claramente mejorada en el caso de catalizadores sobre soportes modificados por circonia. Estos resultados se pueden explicar por la promoción de la circonia en la quimisorción disociativa del CO₂, lo que permite la gasificación de los intermediarios precursores de carbono responsables del mecanismo principal de desactivación en DR.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por un Proyecto de Colaboración Internacional entre CONICET (Argentina) y CNPq (Brasil).

Referencias Bibliograficas

1. M.A. Peña, J.P. Gómez, J.L.G. Fierro. Appl. Catal. A.1996;(144): 7-57.
2. D. Qin, J. Lapszewicz and X. Jiang. J. Catal. 1996;(159): 140-149.
3. J.R. Rostrup-Nielsen and H.J. Hansen J. Catal. 1993;(144): 38-49.
4. N.Nichio, M.Casella, O.Ferretti, M.González, C.Nicot, B.Moraweck, R.Frey, Catal. Lett., 42 (1-2) (1996) 65-72.
5. W. Sheng, K.W. Jun, H.S. Roh, Z.W. Liu, and S.E. Park. Catalysis Letters. 2002;(78):215-222.
6. S.M. Stagg-Williams, F.B. Noronha, G. Fendley, and D.E. Resasco. J. Catal. 2000;(194): 240-249.
7. M. Souza, D. Aranda, M. Schmal. J. Catal. 2001;(204): 498-511.
8. Gerardo.F. Santori, Mónica L. Casella, Guillermo J. Siri, Hugo R. Adúriz, Osmar A. Ferretti. Appl. Catal. A. 2000; (197): 141-149.
9. R.J. Farrauto and C.H. Bartholomew. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. Blackie Academic & Professional. Chapman & Hall 1997. Page 81.
10. N.N. Nichio, M.L. Casella, G.F. Santori, E.N. Ponzi, O.A. Ferretti. Catal. Today. 2000;(62): 231-240.
11. P. Pillonel, S. Derrouiche, A. Bourane, F. Gaillard, P. Vernoux and D. Bianchi. Appl. Catal. A.2005;(280): 223-231.

Estudio de catalizadores de PtSn y PtGe soportados sobre carbón activado en la reacción de hidrogenación de citral

Irene M.J. Vilella, Mara R. Perezlindo, Sergio R. de Miguel, Osvaldo A. Scelza

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química (Universidad Nacional del Litoral) – CONICET, CenMat, Santiago del Estero 2654. (3000) Santa Fe, Argentina. E-mail: vilella@fiqus.unl.edu.ar.

Resumo-Abstract

The liquid-phase citral hydrogenation carried out at 70°C and atmospheric pressure over PtSn and PtGe catalysts supported on activated carbon powder (C), was investigated. It was found that the addition of Sn to the Pt catalysts increases the reaction rate of the citral hydrogenation. Besides, the Sn addition sharply enhances the selectivity to double unsaturated alcohols (nerol and geraniol). On the other hand, the Ge addition to Pt/C catalysts decreases both the activity (showing a maximum) and the selectivity to unsaturated alcohols and it seems to favor the citronellal cyclization, a side reaction that later produces isopulegol, but it does not enhance the hydrogenation of the carbonyl group. The performance of these catalysts in the citral hydrogenation was related with the characteristics of the metallic phase, analyzed by test reactions of the metallic phase (cyclohexane dehydrogenation and cyclopentane hydrogenolysis), H₂ chemisorption and TPR in order to postulate the models of the metallic surface.

Se estudió la reacción de hidrogenación de citral en fase líquida a 70°C y presión atmosférica sobre catalizadores de PtSn y PtGe soportados sobre polvo de carbón granular (C). Se encontró que la adición de Sn a los catalizadores de Pt incrementa la velocidad de la reacción de hidrogenación de citral, aumentando además la selectividad a alcoholes insaturados dobles (nerol y geraniol). Por otra parte, la adición de Ge a los catalizadores de Pt/C disminuye tanto la actividad (mostrando un máximo) como la selectividad a alcoholes insaturados, favoreciendo la ciclización de citronelal, una reacción secundaria que luego produce isopulegol, pero no aumenta la hidrogenación del grupo carbonilo. La performance de estos catalizadores en la reacción de hidrogenación de citral está relacionada con las características de sus fases metálicas, las cuales fueron caracterizadas por reacciones sondas (deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano), quimisorción de H₂ y TPR a fin de postular los correspondientes modelos de la superficie metálica.

Introducción

El citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal) tiene tres sitios de hidrogenación: un grupo carbonilo, un doble enlace C=C conjugado con el grupo carbonilo, y un doble enlace C=C aislado. Existe como isómeros cis y trans y puede ser ciclizado. Los productos de hidrogenación tienen importantes usos en la síntesis de flavors y en las industrias cosmética y farmacéutica (1,2). La hidrogenación del grupo carbonilo no es tan termodinámicamente favorecida como la hidrogenación de los dobles enlaces C=C, la mayoría de los estudios prueban que la selectividad de la hidrogenación del grupo carbonilo para producir nerol y geraniol y

minimizar la producción de productos indeseados tales como los acetales (3,4).

El esquema de reacción se muestra en la Figura 1. La hidrogenación del grupo carbonilo da nerol y geraniol como alcoholes doblemente insaturados y citronelol, considerando que la hidrogenación del doble enlace conjugado C=C da citronelal y a través de su ciclización, isopulegol. Pueden producirse otros productos, como el 3,7-dimetiloctanol y el mentol. La hidrogenación de aldehídos α-β insaturados ha sido extensamente estudiada usando no sólo diferentes sistemas mono y bimetalicos, sino también diferentes soportes (1,3-9).

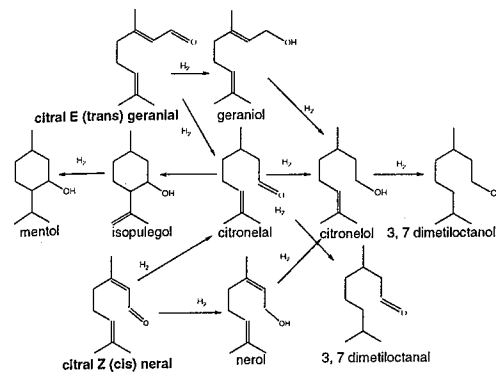


Figura 1: Esquema de reacción de la hidrogenación de citral

La naturaleza de la fase metálica del catalizador y el soporte tiene una influencia importante en la actividad y selectividad en la hidrogenación de aldehídos α-β insaturados. Además, el uso de catalizadores bimetalicos permite modificar la actividad y mejora la selectividad a alcoholes insaturados y también, el tamaño de partícula tiene influencia en la selectividad.

En este paper se reporta un estudio de catalizadores de PtSn y PtGe soportados sobre polvo de carbón activado los cuales fueron caracterizados por TPR, quimisorción de H₂, reacciones test de la fase metálica (deshidrogenación de ciclohexano, CHD, e hidrogenólisis de ciclopentano, CPH) y testeados en la hidrogenación de citral.

Experimental

Soporte

Se usó un carbón comercial granular activado derivado de carozo de durazno (GA-160 de Carbonac) el cual fue molido y llevado a un tamaño de partícula final entre 100 y 140 mesh. El contenido original de impurezas fue del 2.9 wt% (K:1.23; Ca:0.41; Na:0.46; Mg:0.07; Si:0.12; P:0.09; Fe:0.09; Cl:0.44 y S:0.03 wt%), con las siguientes propiedades: S_{BET} = 987 m² g⁻¹, V_{micropore} = 0.33 cm³ g⁻¹. Este soporte fue llamado C. Este soporte fue purificado (eliminación de impurezas inorgánicas) por sucesivos tratamientos con soluciones acuosas (10 wt%) de HCl, HNO₃ y HF, respectivamente, a temperatura ambiente durante 48 hs. a temperatura ambiente con agitación. Después de los tratamientos con HCl y HNO₃, los soportes fueron lavados repetidamente con agua desionizada hasta un pH final de 4. Después del tratamiento con HF fueron lavados con agua desionizada hasta un pH final igual al del agua de lavado, y fueron secados a 120°C. Luego, la muestra se trató térmicamente en flujo de hidrógeno de 5 ml min⁻¹ g⁻¹ a 850 °C durante 8 horas para eliminar los compuestos

sulfurados. El soporte así purificado se llamó C-P. Después de los tratamientos de purificación, las impurezas contenidas en el carbón se redujeron desde 2,9 wt% a 0,16 wt%, especialmente el contenido de azufre, como muestran las mediciones de EDX (K:0,03; Ca:0,047; Na:0,0105; Mg:0,011; Si:0,019; P:0,015; Fe:0,038; Cl:0,016 y S:0,0105 wt%).

Impregnación

Los catalizadores monometálicos de Pt fueron preparados por impregnaciones de los soportes con soluciones acuosas de H₂PtCl₆. La cantidad total de Pt en la solución impregnante fue tal, de manera de obtener una carga final de Pt de 5 wt%. El tiempo de impregnación fue de 6 horas. Luego, los precursores de los catalizadores fueron secados a 120 °C toda la noche?. Los catalizadores bimetalicos de PtSn (1, 2, y 3 wt% Sn) fueron preparados por impregnación del precursor catalítico monometálico con una solución clorhídrica de SnCl₂. La cantidad total de Sn en la solución impregnante fue tal, de manera de obtener la carga deseada de Sn en el catalizador bimetalico. Los catalizadores de PtGe se prepararon por sucesivas impregnaciones con solución de GeCl₄ guardando la misma relación molar Pt/Sn, siendo así la carga de Ge de 0,61 y 1,83 wt%. En ambos casos, las impregnaciones se llevaron a cabo a 25°C durante 6 horas, usando una relación volumen de solución/masa de soporte de 30 ml g⁻¹, y agitación de 600 rpm.

Caracterizaciones

Las reacciones test se llevaron a cabo en un reactor de flujo. CHD se llevó a cabo a 250°C usando una relación molar H₂/CH = 26 (CH: ciclohexano). CPH fueron preparados a 350°C usando una relación molar H₂/CP = 29 (CP: ciclopentano). Previamente a las reacciones test, los catalizadores fueron reducidos "in situ" bajo flujo de H₂ a 350°C durante 3 h. Los productos de reacción fueron benceno para CHD y n-pentano para CPH. La masa de catalizador utilizado en los experimentos de CHD fue tal como para obtener una conversión menor al 5% (reactor de flujo diferencial). En el caso de la reacción de CPH, las conversiones fueron claramente mayores del 5%, por lo que el comportamiento del reactor estuvo lejos del modelo de reactor diferencial, por lo cual fue imposible calcular los valores de la velocidad inicial de reacción.

Las medidas de quimisorción de H₂ fueron realizadas volumétricamente a 25°C. Las muestras fueron reducidas previamente en H₂ a 350°C durante 3 h. Luego evacuadas a alto vacío (5.10⁻⁵ torr) y finalmente enfriadas a temperatura ambiente.

Los catalizadores fueron caracterizados por Reducción a Temperatura Programada (RTP) usando una mezcla de H₂ (5%v/v)-He, con un caudal de 60 ml min⁻¹ y una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹ en un reactor de flujo acoplado a un espectrómetro de masa para el análisis de gases. Previo a los experimentos de RTP, los

catalizadores fueron pretratados en He a 150°C durante 1 h.

La hidrogenación de citral se llevó a cabo en un equipo discontinuo a 70°C y presión atmosférica.

The citral hydrogenation was carried out in a discontinuous equipment with a device for sampling the reaction products. The reaction was carried out at 70 °C and at atmospheric pressure. Pure 2-propanol (from Merck), previously saturated with H₂, was used as a solvent. The volume of solvent, the citral amount (Sigma, 61% cis- and 36% trans-) and the weight of catalyst used in the experiments were: 30 ml, 0.30 ml, and 0.30 g, respectively. Prior to the reaction, catalysts were reduced "in situ" under flowing H₂ at 350 °C for 3 h. The reaction mixture was stirred at 1400 rpm and the products were analyzed in a GC chromatographic system by using a Supelcowax 10M column and a FID as a detector. The detected products were the ones seen on Figure 1 and also minor products (acetals, α -terpinol, 5 caranol, and 1,3,4 trimethyl 3- cyclohexene 1-carboxaldehyde). From previous experiments, diffusional limitations were found to be absent under these conditions.

Resultados y Discusión

Reacciones sondas de la fase metálica

La Tabla 1 muestra los valores de las velocidades iniciales (r_{0CH}) y de la energía de activación (Eact) para la DCH, y las conversiones iniciales (X_{CP}^0) para la HCP, así como los resultados de quimisorción de H₂ (H). La Energía de Activación fue calculada por regresión lineal y usando las velocidades de reacción medidas a 220, 235 y 250 °C..

Se observa en la Tabla 1 que la velocidad inicial de reacción en DCH es levemente modificada con el aumento del contenido de Sn o de Ge. Con respecto a la energía de activación en esta reacción, ésta permanece prácticamente constante cuando se agrega Sn al Pt/C-P, mientras que en el caso de los catalizadores de PtGe/C-P se observa un pequeño aumento de la energía de activación respecto al monometálico. Teniendo en cuenta el carácter insensible a la estructura de la reacción de DCH (10), se puede inferir que la pequeña modificación de la energía de activación y de la actividad inicial a medida que el contenido de Sn aumenta, indicarían una baja modificación electrónica del Pt por el agregado de Sn, o una pequeña formación de aleaciones. Para el caso de los catalizadores de PtGe/C-P, la concentración de la aleación parece ser algo mayor que para los de PtSn/C-P.

Se puede observar también en la Tabla 1 que la actividad en HCP (reacción sensible a la estructura (11)) decrece cuando se agregan cantidades crecientes de Sn o Ge al Pt.

Tabla 1. Valores de velocidad de reacción inicial (r_{0CH}) y energía de activación (Eact) para DCH. Valores de conversión inicial (X_{CP}^0) en HCP, y de quimisorción de H₂ (H) para los diferentes catalizadores.

CATALIZADOR	r_{0CH} (mol/hg Pt)	Eact (Kcal/mol)	X_{CP}^0 (%)	H (ml STP / g catal.)
Pt(5%)/C-P	4.0	42.5	28.2	1.48
Pt(5%)Sn(1%)/C-P	4.2	43.6	17.1	0.99
Pt(5%)Sn(2%)/C-P	4.4	44.9	14.5	
Pt(5%)Sn(3%)/C-P	1.9	40.2	3.5	0.71
Pt(5%)Ge(0.61%)/C-P	3.3	46.1	13.8	0.99
Pt(5%)Ge(1.83%)/C-P	2.5	45.6	16.9	0.37

Este comportamiento puede explicarse como debido a una disminución de la concentración de los ensembles de Pt necesarios para esta reacción cuando se agregan cantidades crecientes de Sn o Ge al Pt.

Además, la Tabla 1 muestra una disminución en la capacidad quimisortiva de hidrógeno cuando se agrega Sn o Ge al Pt/C-P, siendo este efecto más pronunciado para altos contenidos de Ge.

En conclusión, a partir de los resultados de la Tabla 1, puede afirmarse que el agregado de Sn al catalizador de Pt/C-P no produce una importante modificación electrónica de la fase metálica (baja formación de aleaciones), mientras que en el caso de los catalizadores de PtGe se observa un ligero incremento en la formación de especies aleadas. En ambos sistemas bimetalicos, la capacidad hidrogenolítica disminuye levemente con respecto al catalizador monometálico, por lo que existiría un pequeño efecto de intercalación parcial del segundo metal en el Pt.

Resultados de RTP

La Figura 2 muestra los perfiles de RTP de los catalizadores de Pt(5 wt%)/C-P, Pt(5 wt%)Sn(1 wt%)/C-P y Pt(5 wt%)Sn(3 wt%)/C-P.

Debe indicarse que de acuerdo a la literatura (12), los perfiles de RTP del catalizador monometálico de Sn/C-P preparado sobre el mismo soporte muestra un pico grande y ancho de reducción a muy altas temperaturas (500-850 °C), el cual puede ser atribuido no sólo a la reducción de S sino también a una importante retención de hidrógeno sobre el soporte carbonoso.

Teniendo en cuenta los perfiles mostrados en la Figura 2 y lo anteriormente expresado, se puede inferir que los catalizadores de PtSn/C-P muestran importantes

Figura 2. Perfiles de RTP de catalizadores Pt/C-P y PtSn/C-P.

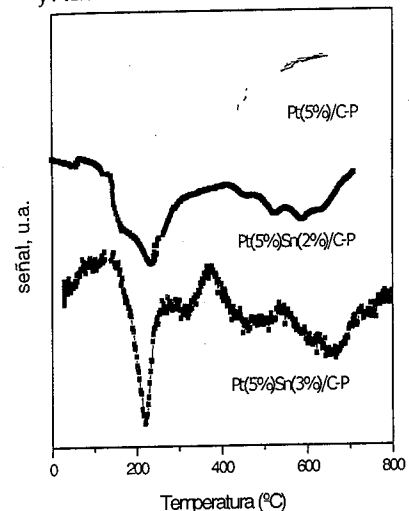
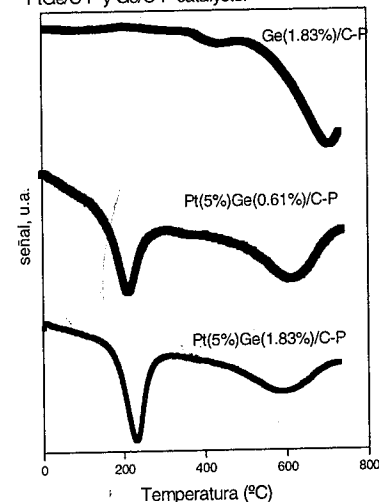


Figura 3. Perfiles de RTP de catalizadores de PtGe/C-P y Ge/C-P catalysts.



diferencias respecto a los monometálicos. En la muestra bimetalica existe un pico a bajas temperaturas ($\approx 200^\circ\text{C}$) debido tanto a una reducción del Pt como a un efecto catalítico simultáneo de Pt sobre la reducción del Sn. Asimismo los catalizadores bimetalicos muestran una zona de consumo de hidrógeno adicional (450-700°C) que podría ser debida a la reducción de sitios reactivos producidos por la descomposición de grupos superficiales del soporte (que desorbe CO) y a una reducción de especies de Sn estabilizada sobre el soporte.

Por su parte los perfiles de RTP de los catalizadores de Pt(5%)Ge(0.61-1.83%)/C-P catalysts (Figura 3) muestran un importante y agudo pico a 230°C debido a la correducción del Pt y Ge. El perfil de RTP del Ge/C-P indica que esta especie (sin Pt) reduce a muy altas temperaturas (aproximadamente 700°C), mientras que el Ge en presencia de Pt puede reducirse a bajas temperaturas. El pico ancho de reducción que presentan los catalizadores bimetalicos entre 400 y 700°C es debido a la reducción de sitios reactivos del soporte carbonoso.

Hidrogenación de citral

La Figura 4 muestra los resultados de la conversión de citral para catalizadores de Pt/C-P y PtSn/C-P en función del tiempo de reacción. La actividad catalítica está definida como el porcentaje de citral convertido en los diferentes productos. Como puede observarse en la Figura 4, la actividad del catalizador aumenta con el incremento del contenido de Sn. Esto concuerda con resultados de otros autores (8,9,13).

La Figura 5 muestra los valores de la conversión de citral con el tiempo de reacción para catalizadores de PtGe/C-P. El agregado de Ge no afecta prácticamente las actividades ya que la variación de la conversión con el tiempo reaccionante es muy similar a la del catalizador monometálico de Pt/C-P. Por consiguiente no existe influencia de la carga metálica de Ge sobre la actividad catalítica en esta reacción. Cabe destacar que otros autores han encontrado diferencias utilizando el sistema RhGe (14). Además se observa claramente que las actividades que presentan los catalizadores bimetalicos de PtGe/C-P son inferiores a las de los catalizadores de PtSn/C-P.

Con respecto a la selectividad hacia los diferentes productos, la Tabla 2 muestra claramente una modificación de la distribución de los productos de reacción cuando el contenido de Sn aumenta. En este sentido se observa para el catalizador monometálico una baja formación de alcoholes insaturados (nerol, geraniol y citronelol), y una importante producción de isopulegol.

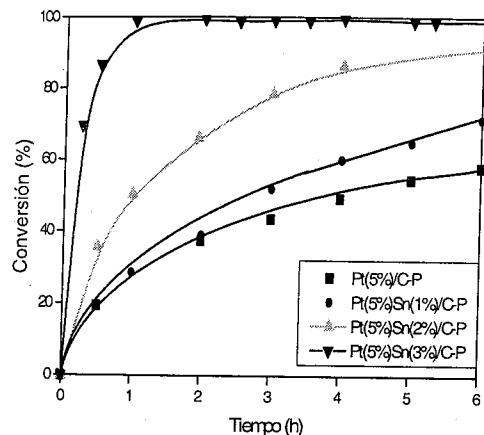


Figura 4. Conversión de citral en función del tiempo de reacción para catalizadores de Pt y PtSn/C-P.

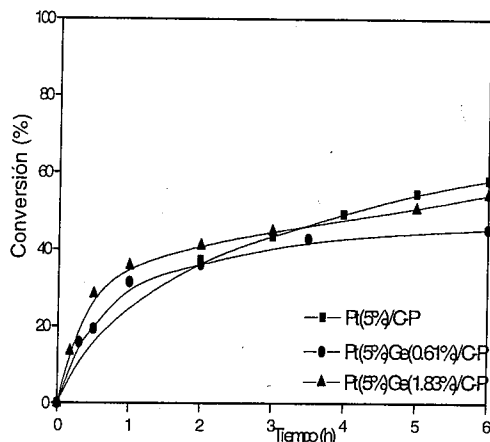


Figura 5. Conversión de citral en función del tiempo de reacción para catalizadores de PtGe/C-P.

Tabla 2: Selectividad (%) hacia diferentes productos durante la hidrogenación de citral sobre catalizadores de PtSn/C-P y PtGe/C-P (medida a una conversión de citral de 35%).

Producto de reacción	Sn=0 %	Sn=1 %	Sn=2 %	Sn=3 %	Ge=0.61 %	Ge=1.83 %
Alcoholes insaturados	14	70.3	63	69.8	15	24
Citronelal	22	12	10.6	9	16.6	9
Isopulegol	42	3.3	9.3	9	21	19
Citronelol	0	8.2	6	6.2	11	0
Mentol	10.3	1	0.6	0	17	10.3
Dimetil-octanol	0	0	0.6	0	9.5	11.7
Otros productos	10.5	5.2	9.9	6	10	26

Cuando el Sn es agregado al Pt/C-P, se observa un aumento de la selectividad a nerol+geraniol y a citronelol, y una disminución de la selectividad hacia citronelal y mentol. Esto significa que la hidrogenación del grupo carbonilo es favorecido preferentemente con respecto a la hidrogenación del doble enlace C=C en los catalizadores de PtSn/C-P. Se observa también una disminución de la formación de isopulegol en los catalizadores con Sn, ya que este elemento envenenaría los sitios ácidos del soporte, los cuales son responsables de la reacción de ciclización del citral a isopulegol.

En los catalizadores de PtGe/C-P, las selectividades a alcoholes insaturados aumentan levemente con el contenido de Ge, siendo apreciablemente menores que para los catalizadores de PtSn/C-P. La selectividad a citronelal en los catalizadores de PtGe decrece con respecto al monometálico, en tanto que se observa una considerable cantidad de isopulegol (catalizada por los centros ácidos del soporte), como así también se debe destacar la formación de mentol por reducción del isopulegol, a diferencia de lo que ocurre con el sistema PtSn/C-P. Es evidente que el agregado de Ge al Pt/C-P modifica las vías de reacción en una forma diferente a la que lo hace el agregado de Sn al Pt/C-P.

Conclusiones

El agregado de Sn al Pt tiene un efecto diferente en la actividad y selectividad que el agregado de Ge al Pt/C. En efecto, en los catalizadores de PtSn/C-P se observa una promoción en la actividad catalítica por el agregado del segundo metal, como así también una importante

formación de alcoholes insaturados, y una baja proporción de isopulegol. La presencia de Sn iónico induce la polarización del grupo carbonilo, favoreciendo de este modo la producción de alcoholes insaturados (15). Asimismo la fracción de Sn depositada sobre el soporte (detectada por RTP) sería la responsable del envenenamiento de los sitios ácidos del soporte, inhibiendo de esta forma la formación del isopulegol.

En cambio, en los catalizadores de PtGe/C-P se observa que la modificación de la carga de Ge tiene una baja incidencia sobre la actividad catalítica. La selectividad a alcoholes insaturados es menor que la observada en el PtSn/C-P, mientras que se producen apreciables cantidades de isopulegol y mentol, lo cual estaría relacionado con el hecho de que el Ge afecta poco la función ácida del soporte y de este modo no inhibe la ciclización de citronelal a isopulegol y la posterior hidrogenación de este último a mentol.

De acuerdo a los resultados de las reacciones sondas, el agregado de Ge al Pt parece producir una mayor interacción electrónica para el caso de los catalizadores de PtSn/C-P. Asimismo puede observarse que el agregado de Ge al Pt no modifica en grado importante la concentración de centros hidrogenolíticos de la fase metálica, lo cual puede interpretarse como un efecto de intercalación parcial del Ge. Por otro lado, de acuerdo a los resultados de RTP, el Ge se correduciría con el Pt dando lugar a una fracción de Ge(0) que podría alearse con el Pt, en tanto que otra fracción de Ge(0) podría encontrarse intercalada entre el Pt, pero sin interacción. Esta fracción de Ge metálico no activaría el grupo carbonilo. En virtud de la baja formación de alcoholes insaturados sobre el PtGe/C-P, es de esperar una baja concentración de Ge iónico, especie superficial que se requiere para la activación del grupo C=O a fin de producir alcoholes insaturados.

Agradecimientos

Se agradece a la Secretaría de Ciencia y Técnica (Universidad Nacional del Litoral - CAI+D Program) y a CONICET por la ayuda financiera, y a Miguel A. Torres, Prof. Teresita Garetto y Eduardo Rincón por la asistencia experimental.

Referencias

1. U. K. Singh, M. A. Vannice. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 497.
2. F.V. Wells; M. Billot. in *Perfumery Technology*, Ed. Horwood Publishers, Chichester, UK. **1981**, 149.
3. Tiainen, Lasse-Pekka. Doctoral Thesis: Selective hydrogenation of citral on Ni, Rh and Ru catalysts. Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademi. **1998**.
4. T. Salmi, P. Mäki-Arvela, E. Toukonniitty, A. Neyestanaki, L-P. Tiainen, L-E. Linsfors, R.

- Sjöholm, E. Laine. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2000**, *196*, 93.
5. U. K. Sing, M. A. Vannice. *J. Catal.* **2001**, *199*, 73.
6. M.A. Vannice, B. Sen, *J. Catal.* **1989**, *115*, 65.
7. N. Homs, J. Llorca, P. de la Piscina, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda Escribano, J., Silvestre-Albero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1782.
8. G. Neri, C. Milone, A. Donato, L. Mercadante, A.M. Visco, *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* **1994**, *60*, 83.
9. S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, G. Campanelli, *J. Mol. Catal.* **1993**, *78*, 227.
10. D.N. Blakely, G.A. Somorjai, *J. Catal.* **1976**, *42*, 181.
11. C.R. Apesteguía, J. Barbier, Proceedings of the 8th Iberoamerican Symposium on Catalysis, Huelva, Spain. 1982. vol. II. p. 751.
12. S.R. de Miguel, M.C. Román-Martínez, E.L. Jablonski, J.L.G. Fierro, D. Cazorla-Amorós, O.A. Scelza. *J. Catal.* **1999**, *184*, 514.
13. S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *Catal. Lett.* **1993**, *17*, 55.
14. G. Lafaye, T. Ekou, C. Micheaud-Especel, C. Montassier, P. Marecot. *Appl. Catal. A: Gen.* **257** (1) (2004) 107.
15. I. Vilella, S. de Miguel, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares Solano, O. Scelza, *Applied Catalysis (A)* (en prensa).



Estudio de la ZrO₂ dopada con lantano como potencial soporte de catalizadores de Rh para la reacción de reformado seco de metano.

Carolina Belinda Mosimann*, Laura María Cornaglia.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL - CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mail: caromos@fiqus.unl.edu.ar

Resumo-Abstract

En este trabajo se estudió la microestructura de la ZrO₂ cuya fase tetragonal (t) resulta de interés como soporte de catalizadores activos en la reacción de reformado seco de CH₄ para la obtención de H₂.

Fueron investigados los siguientes aspectos de dicha fase: métodos de preparación, agregado de dopantes, tamaño de cristal y temperatura de calcinación. Los efectos producidos por la modificación de estas variables sobre la ZrO₂ se estudiaron mediante Sortometría, DRX y Espectroscopía Raman.

El soporte Zr(OH)₄ se calcinó a distintas temperaturas (400-1100°C). La preparación del soporte dopado con La₂O₃ (5% y 8%) y del catalizador Rh(0.6%)/La₂O₃ (5%)-ZrO₂ se realizó por impregnación húmeda.

Se observó un aumento del tamaño de cristal con la temperatura de calcinación y una disminución de la superficie específica con el aumento del tamaño de cristal.

El comienzo de la transformación a monoclinica fue detectado por DRX a 510°C. En el dopado la fase tetragonal resultó estable hasta los 600°C, lo cual revela las ventajas del La₂O₃ como dopante.

El catalizador mostró una velocidad de reacción de CH₄ de 0.2 mol/h.g, comparable con reportes bibliográficos para catalizadores de Rh/Lantano.

The present work reports a study of the ZrO₂ microstructure, whose tetragonal (t) phase is of interest as support of catalysts active in the CH₄ dry reforming for H₂ obtention.

The following aspects were investigated: preparation methods, dopant addition, crystal size and calcination temperature. The effects produced by the modification of these variables on ZrO₂ were observed by BET, XRD and Raman Spectroscopy.

The Zr(OH)₄ support was calcined at different temperatures (400-1100°C). The preparation of the support doped with La₂O₃ (5% y 8%) and of the Rh(0.6%)/La₂O₃ (5%)-ZrO₂ catalyst was performed by wet impregnation.

Both an increase in the crystal size with the calcination temperature and a decrease of the specific surface with the crystal size increase were observed.

The start of the transformation to monoclinic phase was detected at 510°C. In the doping, the tetragonal phase was stable up to 600°C, which reveals the advantages of La₂O₃ as dopant.

The catalyst showed a rate of reaction of CH₄ of 0.2 mol/h.g, comparable with literature reports for Rh/Lanthanum catalysts.

Introducción

El óxido de zirconio (1-5) es un material ampliamente empleado en la literatura como soporte en catalizadores para el reformado de metano con dióxido de carbono. Su uso tiene un efecto benéfico particularmente en el caso

de metales que no son buenos promotores de la disociación del dióxido de carbono como por ejemplo, el platino (1-3).

Las diferentes propiedades físicas y estructurales de la circonia dependen del método de preparación empleado.

Durante los últimos años la aplicación de nuevos métodos de preparación y el empleo de dopantes como La, Si o sulfato ha permitido la obtención de circonia con alta área superficial aún después de la calcinación a 700°C (6). El empleo de métodos acuosos que producen hidróxido de zirconio como intermediario seguido de una calcinación, es uno de los más usados, ya que posee una gran flexibilidad al permitir por ejemplo preparar circonia dopada.

El óxido de circonio puede presentar tres fases cristalinas: monoclinica (ZrO₂-m), tetragonal (ZrO₂-t) y cúbica. Estudios de cristalización de la circonia en el sistema sol-gel ZrO₂-SiO₂, (7) reportaron que la primera fase en cristalizar fue la circonia tetragonal, entre 300 y 500°C y que la transformación de circonia tetragonal a monoclinica ocurría a 1000°C observándose solamente en composiciones ricas (>80%).

Por otra parte, el La₂O₃ como soporte empleado en el reformado seco de metano, es conocido por su capacidad para formar fases de oxicarbonato de lantano que participarían en el ciclo catalítico, proveyendo sitios activos que reaccionan con el carbón depositado (5).

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto del dopado con lantano realizado por impregnación del hidróxido de circonio, sobre la estabilidad de la fase tetragonal y desarrollar un catalizador activo para la reacción de reformado seco de metano. Los sólidos se caracterizaron mediante sortometría, difracción de rayos X y espectroscopía Raman.

Experimental

Tratamientos térmicos del soporte Zr(OH)₄

Se llevaron a cabo tratamientos térmicos del soporte no dopado, consistentes en calcinación del Zr(OH)₄ a distintas temperaturas. En la Tabla 1 se detallan los mismos.

Tabla 1. Tratamientos térmicos del soporte no dopado y dopado con La₂O₃

Muestra	Temperatura de calcinación (°C)	Tiempo de calcinación (h)
No dopado	400	8
	510	8
	550	12
	600	12
	650	12
	800	12
Dopado con La ₂ O ₃ (5%)	1100	15
	400	8
	600	12
Dopado con La ₂ O ₃ (8%)	600	24
	600	8

Preparación del soporte dopado y del catalizador

La preparación del soporte ZrO₂ dopado con La₂O₃ (5% y 8%) se realizó por el método de impregnación húmeda, partiendo de Zr(OH)₄ y de la sal La(NO₃)₃·6H₂O. Se utilizaron 10 ml de solución por gramo de soporte. Los sólidos obtenidos se calcinaron a 400 y 600°C.

La preparación del Rh(0.6%)/La₂O₃(5%)-ZrO₂ se realizó también por impregnación húmeda. Los números entre paréntesis indican el porcentaje en peso de Rh o de óxido de lantano. La fase activa se obtuvo en una solución de la sal RhCl₃·3H₂O, a la cual se le agregó en agitación y calentamiento (70°C) el soporte dopado. Luego de secado en estufa a 110°C por 24 hs, se calcinó a 550°C por 6 horas. A posteriori, el sólido se redujo in situ (reactor de evaluación catalítica) a 550°C durante 2 horas en flujo de H₂. Luego de la reducción, se alimentó la mezcla reaccionante (33%CH₄, 33% CO₂, 34% He). Los productos de reacción se analizaron por cromatografía gaseosa.

Caracterización

Sortometría: Se utilizó un equipo Quantachrome Nova 1000, desgasando las muestras a 200°C durante 2 h previo a la determinación de la superficie específica.

Difracción de rayos X (XRD): Se utilizó un equipo Shimadzu XD-D1 con monocromador, trabajando con un voltaje de 30 kV y una corriente de 40 mA. El equipo se operó en modo continuo, a una velocidad de barrido de 2°/min.

Espectroscopía Láser Raman (LRS): Se utilizó un equipo Jasco modelo TRS-600SZ-P. con fuente láser de Argón de longitud de onda igual a 514,5 nm.

El Tamaño de Cristal se estimó a partir de datos de DRX usando la ecuación de Scherrer $D_{111} = K \cdot \lambda / \beta_{111} \cdot \cos(\theta)$, donde θ es el ángulo de Bragg del pico considerado, β el ancho de altura media de pico (FWHM en radianes), K es una constante tomada como 0.9 y λ la longitud de onda del rayo incidente 0,1542nm.

Resultados y Discusión

Soportes no dopados y dopados con La₂O₃

Difracción de Rayos X de los soportes(DRX)

Los difractogramas del soporte no dopado calcinado a distintas temperaturas se muestran en la Figura 1.

La reflexión que aparece a $2\theta=30,3^\circ$ (8) en el perfil de DRX (Figura 1) corresponde a la fase tetragonal de la Circonia (índice de reflexión 111).

En la bibliografía (9) se informa que la ausencia de desdoblamiento en las señales 200, 202, 113, y en el índice 004, es característico de la fase tetragonal.

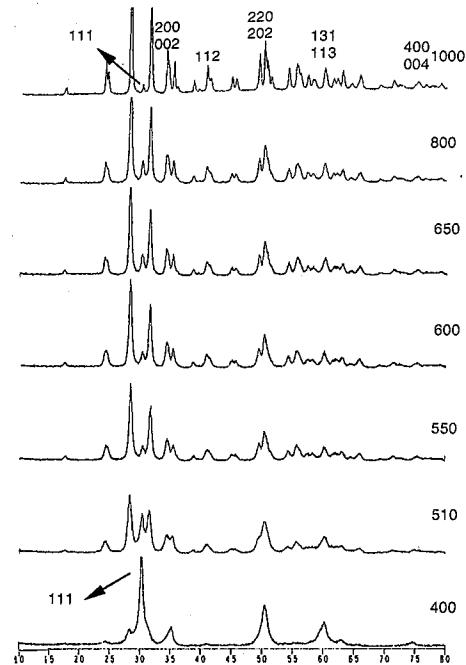


Figura 1. Difractogramas de Rayos X de ZrO_2 obtenido por calcinación de $Zr(OH)_4$ a distintas temperaturas ($^{\circ}C$).

El comienzo de la transformación de fases cristalinas de ZrO_2 -t a ZrO_2 -m se observa por DRX a una temperatura de calcinación de $510^{\circ}C$, aunque podría ocurrir a una temperatura levemente menor debido a que la técnica no es sensible a los cristalitas de la fase monoclinica que son muy pequeños comparados con los de la fase tetragonal (7).

En los difractogramas de los soportes no dopados (Figura 1) se observa que las señales se hacen más esbeltas a mayores temperaturas de calcinación.

Además comienza a aumentar notablemente la proporción de la especie monoclinica; consecuentemente se resuelven los picos anchos a 35° , 42° , 50° y 71° (valores de 2θ aproximados) (10), observándose el desdoblamiento de dichas reflexiones.

En la Figura 2 se observa que los difractogramas de los soportes dopados con lantano calcinados a 400 y $600^{\circ}C$ muestran solamente la presencia de la fase cristalina tetragonal. Estos resultados indican que el lantano tuvo un efecto estabilizador sobre dicha fase hasta una temperatura de $600^{\circ}C$.

Cabe mencionar que no se detectaron señales provenientes de compuestos de Lantano en ninguno de los soportes estudiados.

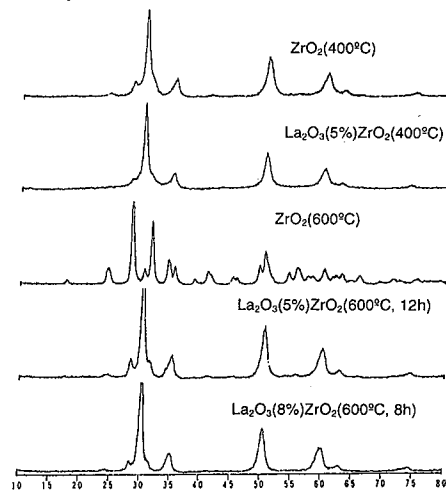


Figura 2. Difractogramas de Rayos X de ZrO_2 no dopado y dopado con 5 y 8% de La_2O_3 . La temperatura y el tiempo de calcinación se indican entre paréntesis.

Tabla 2. Valores de FWHM obtenidos de DRX para la señal correspondiente a $2\theta = 30,3^{\circ}$ y del tamaño de cristal (D)

Muestra	Temperatura de calcinación ($^{\circ}C$)	FWHM	Sg_{exp}^c (m^2g^{-1})	Sg_t^d (m^2g^{-1})	D (nm)
No dopados ^a	400	0.69	98	88.4	11.9
	510 ^b	-----	56.4	-----	-----
	550	0.72	39.5	92.5	11.3
	600	0.77	33.8	98.5	10.6
	650	0.71	---	90.9	11.5
	800	0.49	---	63.4	16.5
1100	0.33	---	42	25	
Dopados La_2O_3 (5%)	$400^{\circ}C \cdot 8h$	0.72	---	92.3	11.4
	$600^{\circ}C \cdot 12h$	0.67	63.9	85.8	12.2
	$600^{\circ}C \cdot 24h$	0.60	---	76.5	13.7
Dopados La_2O_3 (8%)	$600^{\circ}C \cdot 8h$	0.75	63.7	95.5	11

^a Ver en Tabla 1 los tiempos de calcinación. ^b El ancho de altura media de pico no es representativo, debido a que presenta dos picos solapados. ^c Superficie específica experimental.

^d La Superficie específica teórica se calculó de acuerdo a: $Sg = 6/\rho \cdot D$; la variable ρ es la densidad de la fase cristalina tetragonal y D el tamaño de cristal.

Tamaño de Cristal

Los valores de tamaño de cristal estimados a partir de la reflexión 111 se presentan en la Tabla 2.

Graficando estos valores, observamos que a mayores temperaturas de calcinación los cristales crecen (Fig. 3).

Garvie (11) estudió la formación de circonia tetragonal como un efecto de tamaño de cristal. El autor informó un tamaño crítico de 30 nm, por encima del cual no puede existir la fase metaestable tetragonal a temperatura ambiente.

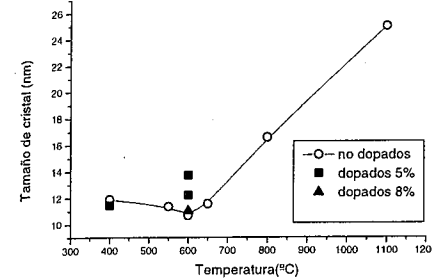


Figura 3. Tamaño de cristal (nm) vs Temperatura ($^{\circ}C$)

En la Fig. 4 se observa la disminución de la superficie específica con el tamaño de cristal. La variable ρ en la fórmula de Sg_t , es la densidad de la fase cristalina tetragonal. En el cálculo se desprecia la proporción de la fase monoclinica presente en la muestra, aproximación aceptable de acuerdo con la escasa superficie específica que aporta al total.

La discrepancia entre las curvas de Sg teórica y Sg experimental es probablemente propia al desarrollo de una superficie interna en el polvo (no disponible para la adsorción con N_2), debido a sinterización parcial cuando las muestras son calentadas (11).

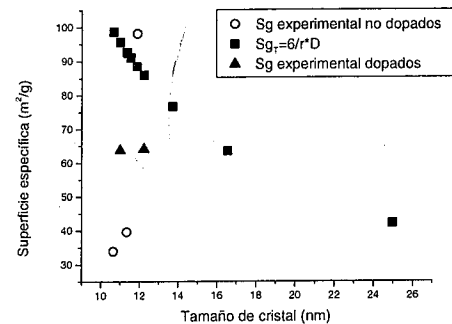


Figura 4. Comparación de valores de Superficie específica teórica y experimental como una función del Tamaño de cristal.

Espectroscopia Raman (LSR)

Los soportes se caracterizaron además por espectroscopia Raman. Los espectros obtenidos para el soporte no dopado después de la calcinación a varias temperaturas se presentan en la Figura 5.

Los picos característicos de cada fase (12,13) se indican en los espectros correspondientes.

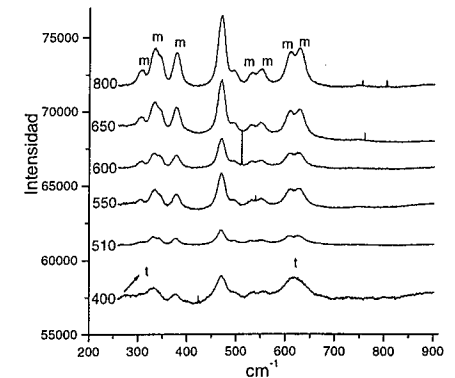


Figura 5. Espectros Raman de $Zr(OH)_4$ calcinado a distintas temperaturas ($^{\circ}C$)

En esta figura se observa que la señal a 272 cm^{-1} correspondiente a la fase tetragonal sólo aparece en el ZrO_2 no dopado calcinado a $400^{\circ}C$. También puede notarse un paulatino aumento en intensidad del pico a 305 cm^{-1} correspondiente a ZrO_2 -m (510 a $800^{\circ}C$), que no se detecta en el calcinado a $400^{\circ}C$.

La señal a 617 cm^{-1} correspondiente a la ZrO_2 -t, se desdobra en dos picos al aumentar la temperatura de calcinación, característicos estos últimos de la fase monoclinica.

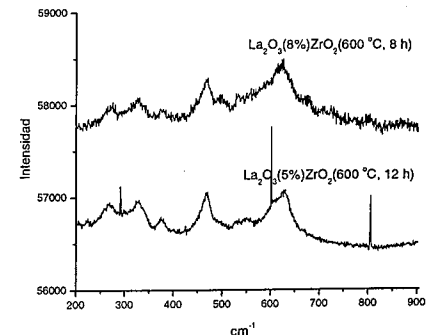


Figura 6. Espectros Raman de ZrO_2 dopado con 5 y 8% de La_2O_3 calcinados a $600^{\circ}C$.

En el caso de los soportes dopados con 5 y 8 % de La_2O_3 solamente se observaron las bandas correspondientes a la fase tetragonal (Fig. 6). Los resultados de espectroscopia Raman son consistentes con los obtenidos mediante difracción de rayos X.

El comportamiento del lantano en la estabilización de la circonia tetragonal es similar al reportado previamente para el samario y el indio (14).

Catalizador de Rh soportado

Se prepararon catalizadores de Rh sobre la circonia dopada con 5% de La_2O_3 calcinada a 600 °C.

En la Figura 7 se observa que la impregnación con Rh no afectó la estabilidad de la fase tetragonal. Estos resultados se confirmaron mediante espectroscopia Raman (Figura 8).

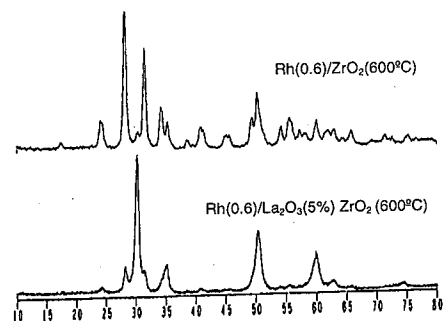


Figura 7. Difractogramas de Rayos X de los catalizadores $\text{Rh}(0.6)/\text{ZrO}_2(600^\circ\text{C})$ y $\text{Rh}(0.6)/\text{La}_2\text{O}_3(5\%)\text{ZrO}_2(600^\circ\text{C}, 12 \text{ h})$ calcinados a 550°C.

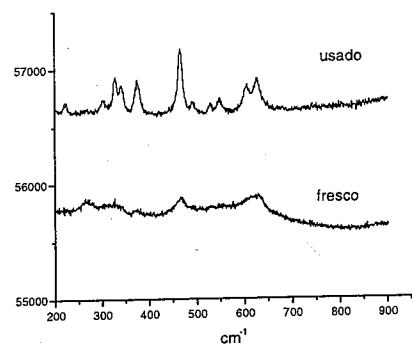


Figura 8. Espectros Raman del catalizador $\text{Rh}(0.6)/\text{La}_2\text{O}_3(5\%)\text{ZrO}_2(600^\circ\text{C}, 12 \text{ h})$, calcinado a 550°C, antes y después de ser usado en la reacción de reformado.

El catalizador fue evaluado en un reactor de lecho fijo para la reacción de reformado seco y se determinó la velocidad de reacción de CH_4 , que fue de 0,2 mol/h g, comparable con la reportada en la bibliografía para catalizadores de Rh soportados sobre Lantano (5).

Bersani et al. (14) reportaron que el agregado de rodio no modificó el equilibrio de la fase tetragonal. Sin embargo, en nuestro caso después de la etapa de reducción y de ser expuesto a la atmósfera de reacción, la fase presente fue la monoclinica.

Conclusiones

La fase tetragonal del ZrO_2 de gran área superficial, se obtuvo por calcinación de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ a 400°C por 8 horas.

Mediante el agregado del dopante La_2O_3 , se logró estabilizar la fase tetragonal hasta una temperatura de calcinación de 600°C.

El aumento de la proporción de La_2O_3 en el soporte no modificó sustancialmente la superficie específica del mismo.

El soporte $\text{La}_2\text{O}_3(5\%)\text{ZrO}_2$ se seleccionó para preparar un catalizador activo para la reacción de reformado de metano.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional del Litoral.

Referencias Bibliográficas

- Noronha, F. Fendley, E., Soares, R., Alvarez, W., and Resasco, D., *Chem. Eng. J.* **2001**, 82, 21.
- Nagaoka, K., Seshan, K., Lercher, J. A., and Aika, K., *Catal. Lett.* **2000**, 70, 109.
- Bitter, J. H., Seshan, K., and Lercher, J. A., *Top. Catal.* **2000**, 10, 295.
- S. Irusta, F. Charles, C. Mosimann, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, en actas del ENPROMER 2001- 1er Congreso del Mercosur en Ingeniería Química, Santa Fé, 2001, CAT012.
- S. Irusta, L. Cornaglia, E. Lombardo, *J. Catal.* **2002**, 210, 7.
- R.Burch, P.K. Loader, *Appl. Catal. A.Gen.* **1996**, 143, 317.
- D. H. Aguilar, L. C. Torres-Gonzalez, L. M. Torres-Martínez, T. López, P. Quintana, *J. Solid State Chemistry* **2001**, 158, 349.
- Duchet, M. J. Tilliette and D. Cornet, *Catalysis Today*, **1991**, 10, 507.
- F. Boulc'h, M-C. Schouler, P. Donnadiou, J-M. Chaix, E. Djurado, *Image Anal Stereol.* **2001**, 20, 157.
- P. D. L. Mercera, J. G. Van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraaf, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* **1991**, 78, 79.
- R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 1238-1243.

- A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, V. Ballesteros, L. N. Salamanca, J. C. Conesa, C. Otero, J. Soria, *Langmuir* **1999**, 15, 4796.
- P. Bouvier, E. Djurado, C. Ritter, A. J. Dianoux, G. Lucazeau, *Phys. Chem.* **2001**, 3, 647.
- D.Bersani, P.P. Lottici, G.Rangel, E. Ramos, G. Pecchi, R. Gómez, T. López, *J. Non-Crystalline Solids*, **2004**, 345&346, 116.



Estudo de catalisadores a base de cobre e nióbia na reação de reforma a vapor de etanol

Roberta Carolina Pelissari Rizzo^{1*}, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado¹, Mauricio Pereira Cantão², Christian Gonçalves Alonso¹, Alencar Neves Bessani¹, Aline Denateli Cavenaghi¹, Fabiana Toome Wauke¹ e Natasclia Maria de Freitas¹.

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo, 5790, Bloco D-90 CEP-87020-900, Maringá - PR, e-mail: robertacpr@deq.uem.br

²Lactec - Instituto Tecnológico para o Desenvolvimento, Centro Politécnico da UFPR, Jardim das Américas, CP 19067, Curitiba - PR, CEP 81531-990

Resumo-Abstract

Catalisadores a base de cobre e nióbia foram preparados por impregnação com a incorporação de MgO ou K₂O (reduzidores da acidez do suporte) e com a incorporação de Ni (um facilitador da quebra da ligação C-C) para serem utilizados na reação de reforma do etanol em unidade de bancada com leito catalítico de 7g a 573K, variando-se a velocidade espacial e a razão molar dos reagentes de modo a otimizar o processo de produção de hidrogênio com conseqüente diminuição da formação de subprodutos. Os catalisadores foram caracterizados por área superficial específica, difração de raios-X e redução à temperatura programada. Pelos resultados das análises de caracterização pôde-se verificar que a introdução de óxido dopante da acidez ou de um segundo metal, níquel, provocou um aumento da porosidade e um aumento da temperatura de início de redução do cobre nos catalisadores. Os catalisadores foram então testados na produção de hidrogênio através da reforma do etanol. A redução da acidez do suporte diminuiu a formação de subprodutos e aumentou a de hidrogênio. Níquel como segundo metal aumentou a produção de CO e CH₄.

Copper nobium pentoxide catalysts were prepared by impregnation with the incorporation of MgO or K₂O (acidity reducer of the support) and with the incorporation of Ni (a facilitator of the break of the connection C-C) for to be used in the reaction of ethanol steam-reforming in unit of bench with catalytic bed of 7g at 573K, being varied the space velocity and the molar rate of the reagents to optimize the process of production of hydrogen with consequent decrease of the formation of by-products. The catalysts were characterized by specific superficial area, X-rays diffraction and reduction programmed temperature. For the results of the characterization analyses it could be verified that the introduction of oxide doping of the acidity or a second metal, nickel, make an increase of the porosity and a temperature increase at the beginning of copper reduction in the catalysts. The catalysts were, tested in the production of hydrogen through the ethanol steam reforming. The acidity reduction of the support decrease the formation of by-products and it increased the one of hydrogen. Nickel as metal second increased the production of CO and CH₄.

Introdução

O avanço do efeito estufa, alterações no clima, buraco na camada de ozônio, redução dos mananciais e aquecimento global são temas que, a cada dia, fazem com que mais e mais pessoas sejam levadas a considerar as necessidades de preservação do ambiente. A demanda de energia, crescente em todas as partes do mundo, vem fazendo com que, diariamente, milhões de toneladas de poluentes sejam lançados na atmosfera, sendo a maior parte de dióxido de carbono (CO₂), resultante da queima

de carvão mineral e de derivados do petróleo, chamados combustíveis fósseis. Tais combustíveis, além dos efeitos nocivos da poluição, são finitos e, um dia, se esgotarão.

A perspectiva de uma futura crise energética em virtude de uma acentuada escassez das reservas petrolíferas mundiais e o aumento da importância dos processos ambientalmente corretos tem conduzido a ciência rumo ao desenvolvimento de novas tecnologias, como a de geração de energia elétrica a partir do hidrogênio em células a combustível. Para tanto, tem-se

estudado inúmeros processos catalíticos heterogêneos com vistas à geração de hidrogênio. A reação de reforma do etanol é uma das mais promissoras por utilizar-se de uma matéria prima de baixo custo, de produção em larga escala no Brasil, e principalmente, por tratar-se de uma fonte totalmente renovável e capaz de conduzir o processo a um balanço nulo de emissão de poluentes. Entretanto, o desafio tecnológico de utilização do etanol como fonte de hidrogênio é muito grande.

O processo de reforma, ou seja, a produção de hidrogênio a partir da reação entre hidrocarbonetos ou álcoois com vapor d'água, é utilizado industrialmente, tendo metano (principal constituinte do gás natural) ou metanol como matéria-prima. A reforma do etanol foi menos estudada, e até o momento, não são conhecidos relatos de aplicações industriais. No entanto, nos últimos anos, a pesquisa vem aumentando, tanto pela potencial aplicação em células a combustível, como pela facilidade de utilização do etanol como matéria-prima.

Trabalhos recentes sobre reforma de etanol (1, 2, 3) usando catalisadores a base de metais nobres e reações ocorrendo em altas temperaturas (773-1073K), obtiveram bons resultados em seletividade ao hidrogênio. No entanto, ocorreram desativações muito rápidas dos catalisadores, e, além disso, o sistema de reação utilizado é composto por reatores de vidro ou quartzo, o que dificulta o aumento de escala para o nível industrial.

Em estudos anteriores (4, 5) utilizando sistema de microrreator catalítico de leito fixo, com temperatura de reação de 573K, catalisador 5%Cu/Nb₂O₅ e razão molar de reagentes, água/etanol, de 3/1, indicaram a viabilidade técnica da reforma de etanol a partir de catalisadores a base de cobre. Nestes trabalhos, os produtos de reação encontrados foram hidrogênio e dióxido de carbono (produtos de reforma), apresentando como principal subproduto éter etílico. A não detecção de monóxido de carbono (subproduto tradicional de reforma, prejudicial às células a combustível tipo PEM), indicou que o catalisador de cobre suportado em nióbia tem potencial para gerar hidrogênio com poucas impurezas, o que garante a sua utilização em células a combustível de baixa temperatura, evitando sistemas de purificação e, portanto, custos adicionais. A alta vazão de alimentação dos reagentes, cerca de 800 dm³/h.gcat para a velocidade espacial, representou uma dificuldade na ampliação de escala. Trabalhava-se com 100 mg de catalisador. Dessa forma, procedeu-se a um aumento gradual de escala, com redução da vazão de alimentação e conseqüente aumento do tempo de contato dos reagentes no reator.

Os estudos seguintes (6) foram realizados em reator integral com 16g de catalisador 5%Cu/Nb₂O₅ em leito empacotado, com uma velocidade espacial de 5 dm³/h.gcat, ou seja, 160 vezes menor. Isso, aliado à efeitos de transferência de massa interna à partícula que também teve seu tamanho aumentado pela necessidade de empacotamento de um leito com 10 cm de altura e 1,5

cm de diâmetro interno, levou a uma alteração substancial na distribuição de produtos. Com o aumento do tempo de contato, a acidez do catalisador (gerada pela presença de pentóxido de nióbio não interagido com o cobre) provocou desidratação indesejada do etanol, formando etileno, que por sua vez, sofreu oligomerização, produzindo hidrocarbonetos com variado número de átomos de carbono. Na fase gasosa apareceram: etileno, etano, propano, propeno, monóxido de carbono e metano, além do dióxido de carbono e hidrogênio. Na fase líquida, além dos reagentes não reagidos, etanol e água, foram encontrados: éter etílico, acetato de etila, ácido acético e baixos teores de hidrocarbonetos de maior massa molecular, variando de C₅ a C₂₃. Testes de atividade catalítica mostraram que as reações paralelas também levaram à formação de coque na superfície catalítica, desativando-o após 65 horas de operação, com a conversão sendo reduzida de 40% para cerca de 10%. Esses resultados revelaram a necessidade de alterações no catalisador para reduzir sua acidez e facilitar a quebra da ligação carbono-carbono da molécula de etanol.

Deste modo, o presente trabalho dedicou-se à avaliação do desempenho de catalisadores 5%Cu/Nb₂O₅, com a incorporação de MgO ou K₂O (reduzidores da acidez do suporte) e com a incorporação de Ni (um facilitador da quebra da ligação C-C) para serem utilizados na reação de reforma do etanol a 573K, variando-se a velocidade espacial e a razão molar dos reagentes, de modo a otimizar o processo de produção de hidrogênio com conseqüente diminuição da formação de subprodutos indesejados.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Foram preparados os seguintes catalisadores: Cu/Nb₂O₅ (CN); Cu-Ni/Nb₂O₅ (CNN) e Cu/MgO/Nb₂O₅ (CMN) por impregnação úmida. O catalisador Cu/K₂O/Nb₂O₅ foi preparado de dois modos distintos, impregnação simultânea (SI) e impregnação sucessiva (SU), gerando dois catalisadores diferentes: CKNSI e CKNSU. Os catalisadores CNN e CMN foram preparados por impregnação simultânea. O teor de cobre em todos os catalisadores foi de 5% e o teor de Ni, Mg e K foi de 2%.

Inicialmente, Nb₂O₅ foi preparado a partir de Nb₂O₅.nH₂O (CBMM), segundo metodologia descrita por Nozaki *et al* (7), que consistiu em lavagem e calcinação do óxido a 673K por 3h e 773K por 4h.

Para as soluções metálicas foram utilizados sais de nitrato. Após secagem em evaporador rotatório os precursores foram aglomerados, calcinados a 500°C/5h e peneirados.

A granulagem dos catalisadores obedeceu a regra estabelecida por Trimm (8), onde o diâmetro da partícula catalítica deve ser pelo menos 1/30 do diâmetro do

reator, sendo, portanto, o diâmetro de cada pellet igual a 0,5 mm para o reator utilizado neste trabalho, que possui 1,5 cm de diâmetro.

Caracterização dos Catalisadores

Para um melhor conhecimento da textura e das interações relativas entre os diferentes componentes dos catalisadores foram realizadas análises de área superficial específica, através de isoterma de adsorção de N₂ em equipamento Quanta Chrome Nova, e redução a temperatura programada para a determinação da temperatura máxima de redução dos catalisadores na etapa de ativação. Foi também realizada análise de difração de raios-X nos catalisadores para verificar a influência da incorporação dos metais dopantes e a influência do método de preparação nos catalisadores Cu/K₂O/Nb₂O₅.

Teste Catalítico

A unidade de reação é composta por um reator em aço inox, com dimensões 15 cm X 1,5 cm, com saída acoplada a um cromatógrafo gasoso TRACE GC ThermoFinnigam, equipado com coluna Porapak N e peneira molecular 13X para análise do produto gasoso. O produto líquido é armazenado e depois analisado em um cromatógrafo gasoso Varian-3300, equipado com coluna Carbowax. A Figura 1 apresenta uma foto da unidade de reação.

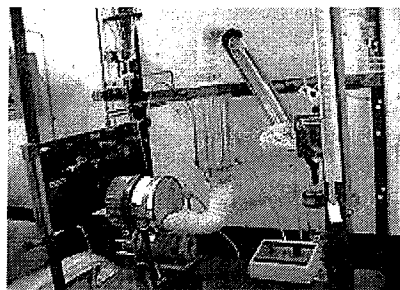


Figura 1. Unidade de reação de reforma a vapor de etanol

No início de cada teste catalítico foi realizada a ativação do catalisador, que consistiu em aumento gradativo da temperatura, sendo o patamar de aquecimento o seguinte: iniciava-se da temperatura ambiente até alcançar 373K, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos; aquecimento até 473K permanecendo por 1 hora; e, 773K por 4 horas com um fluxo de mistura N₂-H₂ (40% de H₂), para garantir a redução do metal impregnado.

Os testes catalíticos foram realizados à temperatura constante de 573K. Foram variadas a razão molar H₂O:C₂H₅OH (3:1, 5:1, 10:1) e a velocidade espacial horária mássica (WHSV: 12,60 e 19,90 dm³/h.gcat).

Resultados e Discussão

A tabela 1 mostra um resumo da análise textural realizada nos catalisadores preparados. Todos os catalisadores são mesoporosos. Tendo como base a área superficial do Nb₂O₅ puro (51 m²/g), podemos verificar uma grande influência do metal suportado, bem como a adição do óxido dopante da acidez. A presença do cobre, catalisador CN, reduz drasticamente a área superficial. O catalisador CKNSI tem uma área quatro vezes maior que o catalisador CN, fator que certamente favorece o aumento da atividade do catalisador. A introdução de um segundo metal, níquel, também provocou um aumento da porosidade em cerca de cinco vezes.

Tabela 1. Análise Textural dos Catalisadores.

Catalisador	CN	CKNSU	CKNSI	CMN	CNN
Área Superficial Específica (m ² /g)	9	38	43	11	50
Área Superficial Externa* (m ² /g)	5	15	22	6	32
Área Superficial de Microporos* (m ² /g)	4	23	21	5	18
Volume Total de Poros (cm ³ /g)	0,011	0,037	0,048	0,012	0,065
Volume de Microporos* (cm ³ /g)	0,002	0,011	0,010	0,002	0,009
Diâmetro médio de Poros (Å)	45,8	38,8	44,38	44,6	52,26

*Método t

Foi realizada a análise de difração de raios - X em todos os catalisadores, a figura 2 apresenta os difratogramas das amostras. Os catalisadores CN e CMN apresentaram boa cristalinidade, já os demais catalisadores (CKNSI, CKNSU e CNN) apresentaram amorficidade, sem identificação de picos, que não são detectados pelo DRX. A não detecção de cristalinidade nos catalisadores preparados com os metais K e Ni evidencia a possível formação de compostos mistos entre CuO e Nb₂O₅, gerados na etapa de calcinação, sendo a formação desses compostos influenciada pela presença desses metais, produzindo pequenos tamanhos de partícula, confirmado pelo resultado encontrado na análise textural desses catalisadores, que apresentaram suas áreas maiores que a dos catalisadores CN e CMN, além do volume total de poros ter sido aumentado cerca de três a cinco vezes com a introdução de níquel ou de potássio nos catalisadores, independente do método de introdução desses metais.

A figura 3 mostra os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores preparados. Nota-se que a introdução do dopante, K₂O ou MgO, aumentou a temperatura de início da redução do cobre, sem no entanto provocar a redução do dopante (apenas um

máximo de redução), evidenciando a interação do óxido com o catalisador. O catalisador bimetalico, CNN, apresenta dois picos de redução, mostrando que ambos os metais, Cu e Ni, são reduzidos. Apesar de cada catalisador possuir uma temperatura de máximo de redução característica, tabela 2, foi escolhida 773K como temperatura do patamar de redução para todos os catalisadores, de modo a uniformizar o procedimento.

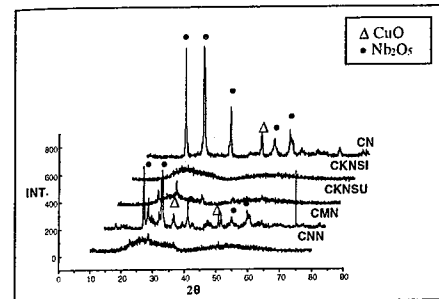


Figura 2. Difratogramas dos catalisadores

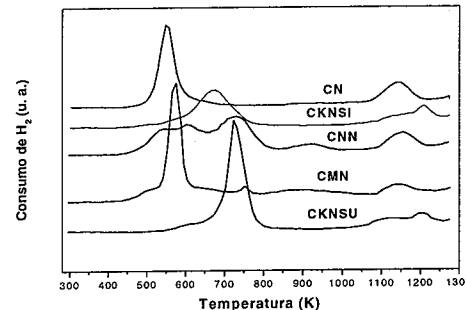
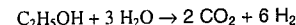


Figura 3. Perfis de redução à temperatura programada.

Tabela 2. Temperatura máxima de redução dos catalisadores.

Catalisador	Temperatura (K)
CN	557
CKNSU	722
CNN	730
CMN	575
CKNSI	676

Com a meta de produção máxima de hidrogênio por etanol consumido, a reação desejada entre todas as possíveis termodinamicamente é a seguinte:



A Tabela 3 mostra os resultados de conversão dos testes catalíticos realizados nas diferentes condições de operação. Nota-se que a introdução de um agente redutor da acidez do pentóxido de nióbio como K₂O ou MgO, aumentou a conversão do etanol, sendo que o catalisador dopado com K₂O gera um catalisador mais ativo. Esses resultados dos testes estão de acordo com as análises de caracterização dos catalisadores, os que têm alta atividade foram os que apresentaram as maiores áreas superficiais e sinal de amorficidade. Esses dois fatores contribuíram para que os catalisadores apresentassem um bom desempenho frente à reação de reforma de etanol.

A utilização do procedimento de impregnação simultânea, ao invés da impregnação sucessiva mostrou ser mais efetiva. Para uma mesma velocidade espacial razões molares mais altas dão maior conversão, como pode ser confirmado pelos resultados dos testes com o catalisador CKNSI. Esses resultados evidenciam também que um grande tempo de contato acaba dificultando a reação, o que está de acordo com estudos anteriores realizados em microrreator (4, 5). Para a mais alta velocidade espacial houve uma ligeira redução na conversão para alguns catalisadores na razão 10:1.

Tabela 3. Conversão Total de Etanol.

WHSV (dm ³ /h.gcat)		12,6			19,9		
H ₂ O:EtOH (u. a.)		3:1	5:1	10:1	3:1	5:1	10:1
Catalisador	CN	34	40	42	33	40	42
	CKNSU	27	58	45	18	27	55
	CNN	23	20	47	---	---	22
	CMN	61	52	60	59	40	---
	CKNSI	72	93	91	74	80	85

¹Razão molar; ²Conversão total, X% = [(F_{etanol})₀ - (F_{etanol})_t] / (F_{etanol})₀ · 100, o subscrito "0" significa vazão de entrada.

A análise cromatográfica tanto dos produtos líquidos como gasosos mostrou que a introdução de K₂O no catalisador reduziu os subprodutos, eliminando a formação de hidrocarbonetos de alto peso molecular na fase líquida, encontrados quando o catalisador é somente Cu/Nb₂O₅. Foi encontrado ácido acético, acetato de etila e éter etílico, além de água e etanol não reagidos, na fase líquida, no entanto, foi registrado o aparecimento de metano e CO na fase gasosa, que não ocorria com o catalisador Cu/Nb₂O₅. A incorporação de níquel, gerando um catalisador bimetalico, não aumentou a conversão quando comparado com o catalisador CN e aumentou a produção de CO e CH₄. Esses resultados comprovaram que a introdução de um dopante para a acidez do pentóxido de nióbio é fator fundamental para uma alta atividade com boa produção de hidrogênio, enquanto

que, a introdução de um segundo metal (Ni) mostrou que a quebra da ligação C-C não é a etapa decisiva da reação superficial.

As Figuras 4, 5, 6 e 7 apresentam comparações dos catalisadores quanto à sua capacidade de produzir hidrogênio. A Figura 4 mostra a produção absoluta de hidrogênio para o catalisador mais ativo, CKNSI. Nota-se que a produção de H₂ aumenta com o aumento da velocidade espacial e diminui com a razão molar água-etanol. Na velocidade espacial mais baixa, 12,6 dm³/h.gcat, os valores são próximos, mas para a maior velocidade espacial, a menor razão molar leva a uma produção de hidrogênio 10 vezes maior que as demais razões utilizadas. O maior valor observado na figura 4 (3 cm³/s) equivale a uma produção de 0,2 cm³/s.gcat. Se a produção fosse a mesma para 1kg de catalisador, ela seria suficiente para alimentar uma célula de 1 kW de potência. Esta constatação se faz usando o poder calorífico do hidrogênio e estimando a eficiência da célula em 50% relativa ao PCI do H₂ (poder calorífico inferior do hidrogênio). Esse resultado, aliado com a alta conversão desse catalisador e menor produção de subprodutos torna esse catalisador promissor para a reação de reforma do etanol.

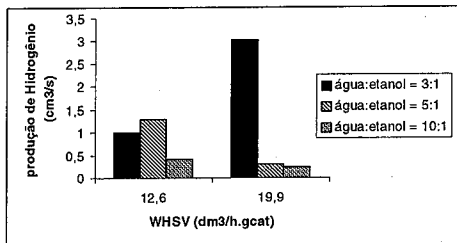


Figura 4. Produção de H₂ em função da razão molar e da velocidade espacial para o catalisador CKNSI

Nas Figuras 5, 6 e 7 encontram-se dados relativos da produção de hidrogênio (produção de hidrogênio por etanol consumido na reação, PH/EC) em função do catalisador utilizado. Analisando-se globalmente as três figuras verifica-se que a menor velocidade espacial, 12,6, produz maior quantidade de hidrogênio por etanol consumido, independente do catalisador e da razão molar utilizada, mostrando que um maior contato favorece o rendimento em hidrogênio.

Na Figura 5 pode-se notar que o catalisador CKNSI é o mais efetivo para a produção de H₂, mas que o aumento da velocidade espacial reduz drasticamente a produção, enquanto que para os demais catalisadores a velocidade espacial afeta muito pouco. Para velocidade espacial de 19,9 dm³/h.gcat o catalisador CKNSU é o mais ativo. Esse resultado evidencia a superioridade do K₂O como

dopante em relação ao MgO, apesar de ter-se mudado o procedimento de introdução do dopante.

Na Figura 6, fica mais evidente que o dopante aumenta a produção de H₂, sendo K₂O mais eficiente que MgO. O catalisador CNN, bimetalico Cu-Ni não produziu o efeito observado na literatura por outros autores (9), onde o níquel em combinação com o cobre tornava o catalisador mais eficiente na produção de hidrogênio pela facilidade de quebra da ligação carbono-carbono. Com a maior vazão, para a razão molar 5:1, a produção de hidrogênio anula-se. Provavelmente a presença de níquel nas condições desse trabalho acaba provocando uma maior coqueificação do catalisador por causa da facilidade de quebra da ligação C-C.

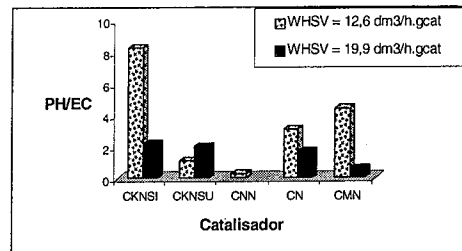


Figura 5. Produção de Hidrogênio em função do Catalisador, razão molar 3:1

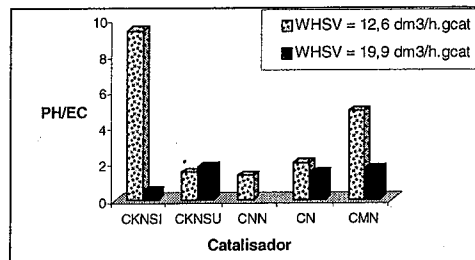


Figura 6. Produção de Hidrogênio em função do Catalisador, razão molar 5:1.

Os resultados da maior razão molar estudada, apresentados na Figura 7, mostraram uma alta produção de hidrogênio para todos os catalisadores, inclusive com valores próximos, para a menor velocidade espacial. Isso mostra que as diferenças entre as propriedades catalíticas dos catalisadores são quase normalizadas para uma alta razão molar. Tal fato ocorre porque a grande quantidade de água presente facilita a limpeza da superfície catalítica, via reação de deslocamento (shift) e/ou de Boudouard, reduzindo o tempo de permanência dos compostos orgânicos e com isso evitando polimerizações e promovendo a reforma. Já para a WHSV = 19,9dm³/h.gcat temos uma modificação no comportamento dos catalisadores, agora o catalisador

mais ativo é o CN, talvez pela combinação de alta velocidade espacial com alta razão molar, que tanto mantêm a superfície catalítica limpa, como reduz a ação dos sítios ácidos do pentóxido de nióbio na promoção da reação de desidratação do etanol.

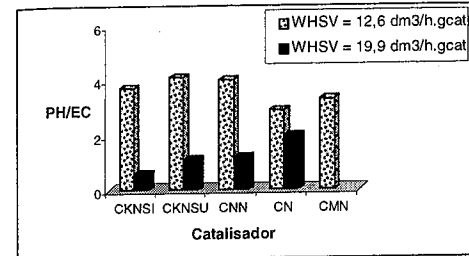


Figura 7. Produção de Hidrogênio em função do Catalisador, razão molar 10:1

Conclusões

Os testes realizados mostram a viabilidade de utilização de catalisadores com cobre e pentóxido de nióbio para a reforma do etanol, com boa produção de hidrogênio. A introdução de um óxido básico para a redução da acidez do pentóxido de nióbio foi eficiente, na redução de subprodutos. No entanto, o óxido utilizado influi, assim como o modo de preparo. A impregnação simultânea mostrou-se mais eficiente no sentido de produzir um catalisador mais ativo. Da mesma forma K₂O é melhor dopante que MgO. Foi observada também a importância do excesso de água no meio reacional para promover a reforma dos compostos orgânicos na superfície catalítica e com isso aumentar a atividade dos catalisadores testados de modo global.

Os resultados são promissores para o desenvolvimento de reformadores adequados à produção de hidrogênio para alimentação de células a combustível. O catalisador Cu/K₂O/Nb₂O₅ (CKNSI), obtido por impregnação simultânea, apresentou o melhor desempenho em termos de produção de H₂, tanto absoluta quanto relativa para a menor razão molar de reagentes (3:1) e maior velocidade espacial horária mássica da mistura reagente (19,9 dm³/h.gcat), sendo, portanto, o catalisador mais promissor dentre os estudados. Um aumento da razão molar provoca uma redução do teor de etanol no meio reacional o que reduz a primeira parte da reação, a decomposição do etanol. No entanto a alta porcentagem de água é fundamental para garantir a atividade do catalisador, mas vez que o mesmo promove uma constante limpeza na superfície catalítica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Copel pelo auxílio financeiro - bolsas de doutorado e iniciação científica.

Referências Bibliográficas

1. S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello and F. Frusteri, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 249, 119.
2. D. K. Liguras, D. I. Kondarides and X. E. Verykios, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 43, 345.
3. S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, S. Spadaro and F. Frusteri, *Catalysis Communications*, **2003**, 4, 259.
4. R. C. P. Rizzo, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2002.
5. I. Marochio, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 1999.
6. N. R. C. Fernandes Machado, M. Schmal, M. P. Cantão, R. C. P. Rizzo, L. Valgas, V. Calsavara, F. Takahashi, A. A. Almeida, F. R. Melo, M. A. Zschornack, A. N. Bessani, R. M. O. Rodrigues, Towards a Greener World - Hydrogen and Fuel Cells 2003 Conference and Trade Show, 2003.
7. F. Nozaki, T. Sodesawa, S. Satoh, K. Kimura, *Journal of Catalysis*, **1987**, 104, 339.
8. D. L. Trimm in *Design of Industrial Catalysts*, Ed.; Elsevier Scientific Publishing Company, New York, **1980**, Oxford, Amsterdam, New York.
9. F. Mariño, G. Baronetti, M. Jobbagy, M. Laborde, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 238, 41.



Estudos de permeabilidade de hidrogênio em filme de Pd/Ag suportado em tubo de vidro poroso

Edson L. Foletto*, Utinguassú L. Portugal Jr., Ronaldo Hoffmann, Sérgio L. Jahn

Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Maria, Campus Universitário – CEP: 97105-900 – Santa Maria – RS – Brasil, Tel.: (0-xx-55)2208448 *E-mail: foletto@smail.ufsm.br

Resumo-Abstract

Membranas de vidro tipo Vycor contendo filme de paládio/prata podem ser utilizadas em sistemas reacionais para separar seletivamente o hidrogênio de misturas gasosas. Este trabalho teve como propósito verificar a influência do teor de prata na taxa de permeação do hidrogênio em membranas tipo Vycor, em diferentes temperaturas e pressões. Os testes de permeação foram realizados em um sistema constituído de um reator de aço inoxidável contendo a membrana acoplada. O teor de prata presente nas membranas afetou a taxa de difusividade do hidrogênio nas membranas. A taxa de permeação do H₂ aumenta com a elevação da pressão no sistema, bem como da temperatura. Pode-se verificar ainda que o aumento do teor de prata na membrana acarreta num aumento da energia de ativação do sistema.

Vycor glass membranes containing palladium/silver film can be used in reactions systems to separate selectively hydrogen of gaseous mixtures. This work had as intention to verify the influence of the silver amount in the rate of permeation of hydrogen in membranes Vycor type, in different temperatures and pressures. The permeation tests had been carried out in a existing system of a stainless steel reactor contenting the membrane. The amount of silver presented in the membranes affected the rate of permeation of hydrogen in the membranes. The rate of permeation of the H₂ increases with the rise of the pressure in the system, as well as of the temperature. It can still be verified that the increase of the amount of silver in the membrane causes increase the energy of activation of the system.

Introdução

A separação de gases via membranas perme-seletivas tem sido desenvolvida nos últimos anos. Vários processos baseados em membranas têm sido comercializados usando membranas poliméricas. Membranas inorgânicas microporosas têm sido ativamente exploradas devido à melhor estabilidade do material em relação às membranas poliméricas, para aplicações em altas temperaturas e altas pressões. Materiais discutidos na literatura incluem vidro tipo Vycor, óxidos de alumínio e outros.

Várias tecnologias usadas para geração de energia utilizam hidrogênio como comburente. Uma delas são as células a combustível que, além de serem silenciosas, necessitarem de poucas partes móveis, possuírem tecnologia modular, são compactas e não apresentam quase nenhum problema com emissões de óxidos de enxofre (SO_x) e nitrogênio (NO_x) (1). Porém, como o custo de armazenagem do H₂ em cilindros é bastante

elevada, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologia que permite sua geração no local onde será utilizado. Isso pode ser realizado utilizando unidades de reforma a vapor compactas que utilizam reatores com membranas de paládio/prata (Pd/Ag). As membranas de Pd/Ag permitem separar seletivamente o hidrogênio de correntes gasosas proveniente de reações como desidrogenação e reforma a vapor de hidrocarbonetos, permitindo o deslocamento do equilíbrio químico na direção dos produtos (2,3).

A adição de pequenas quantidades de prata na formação da membrana confere uma boa estabilidade frente ao tratamento térmico em atmosfera de H₂ otimizando a performance na difusão (4).

Este trabalho teve como propósito avaliar a permeabilidade de H₂ (puro) em filme metálico (composto de Pd/Ag) depositado sobre material inorgânico poroso (vidro tipo Vycor). As variáveis estudadas foram: teor de prata no filme, temperatura e pressão do sistema. Num trabalho posterior pretende-se

estudar a permeabilidade e a seletividade do H₂ contido na mistura gasosa resultante da reação de reforma a vapor do metano.

Experimental

As membranas utilizadas neste trabalho, para o estudo de permeabilidade de hidrogênio, foram preparadas e caracterizadas previamente (5). O filme metálico Pd-Ag foi preparado por deposições sucessivas através da imersão do suporte de vidro em soluções metálicas, em um reator de deposição e, subseqüente redução por fluxo de H₂ à 500 °C. Todos os banhos foram realizados à 50°C, mantendo uma relação mmoles de (Pd+Ag)/cm² de suporte de 0,058, para uma área de suporte a ser coberto de 15,7 cm². A taxa de difusão de hidrogênio foi determinada utilizando um reator de aço inoxidável adaptado para tal fim. Este reator permitia o acoplamento das membranas de Pd/Ag ao sistema, utilizando anilhas de grafite (grafoil) para realizar a selagem de ambos os lados da membrana. Após montagem do sistema, o reator era acoplado a um forno elétrico, com controlador de temperatura, e aquecido a uma taxa de 5°C/min até a temperatura de trabalho. Após estabilização da temperatura no sistema, que levava aproximadamente 1h, alimentava-se o hidrogênio para o sistema em diferentes pressões absolutas (0,5 a 2,5 atm). A pressão do lado do permeado foi igual à pressão atmosférica. As temperaturas utilizadas para realizar os testes de permeabilidade foram de 350 a 550°C, em intervalos de 50°C. A quantidade de hidrogênio permeado pela membrana foi determinada utilizando um bolhômetro. O sistema para análise da permeabilidade das membranas foi montado conforme esquema mostrado na Figura 1. O sistema consistia dos seguintes itens conforme legenda abaixo: 01- Cilindro de gases (hidrogênio e nitrogênio); 02 - Regulador de pressão; 03 - Célula de permeação; 04 - Medidor de vazão H₂ (bolhômetro); 05 - válvula agulha; 06 - Saída do gás não permeado para a atmosfera; 07 - Indicador de Pressão; 08 - Sistema de pré-aquecimento; 09 - Forno elétrico com controle temperatura.

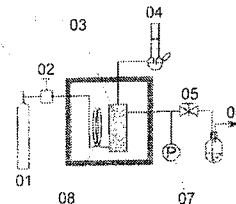


Figura 1. Fluxograma simplificado do sistema para teste de permeabilidade.

A qualidade da membrana preparada foi previamente examinada pela alimentação do sistema com nitrogênio,

à temperatura ambiente. Para várias pressões até 2,5 atm, o fluxo de nitrogênio sobre a membrana de Pd/Ag foi desprezível, ou seja, menos de 0,02 cm³/cm².min. Isso indica que a camada de paládio possui pouquíssimos defeitos.

A taxa de permeação de hidrogênio através do filme metálico foi calculada através da Equação 1 (6):

$$Q = \left(\frac{P_H}{L} \right) * (P_H^n - P_{H_2}^n) \quad (1)$$

Onde: Q é a taxa de permeação do hidrogênio expressa em cm³/cm².min. P_H é a permeabilidade ao hidrogênio em uma dada temperatura, cm³/cm².min.barⁿ. L é a espessura do filme metálico dado em metros. P_H é a pressão parcial do hidrogênio no lado do tubo (membrana), enquanto P_{H₂} é a pressão parcial do H₂ no lado do permeado. E, n é o expoente da pressão do hidrogênio. O valor de n é freqüentemente usado como um indicador para a etapa controladora da permeação através do filme metálico suportado na membrana. O valor de n será igual a 0,5 quando a permeação através do filme metálico seguir a Lei de Sievert (7). Segundo Shu *et al.* (8), a permeação do H₂ através de filmes de Paládio envolve as seguintes etapas: 1) quimissorção dissociativa, irreversível, do H₂ na superfície da membrana; 2) dissolução do hidrogênio atômico na camada de metal; 3) difusão do hidrogênio atômico através da camada de metal. As etapas 1 e 2 ocorrem na superfície do metal. A Lei de Sievert somente é aplicada quando a difusão através do metal, etapa 3, controla a taxa de permeação do H₂. Desvios deste comportamento aumentam o valor de n (acima de 0,5). A medida do fluxo de hidrogênio a diferentes temperaturas sobre a membrana serviu para estimar a energia de ativação, a partir da lei de Arrhenius. Adotou-se o seguinte procedimento para o cálculo da energia de ativação: inicialmente realizou-se a linearização da equação 1, aplicando logaritmo, resultando na equação 2:

$$\ln Q = \ln \left(\frac{P_H}{L} \right) + n * \ln(\Delta P) \quad (2)$$

Onde P_H/L pode ser representado por:

$$\frac{P_H}{L} = A_0 * \exp(-E_a / R * T) \quad (3)$$

Os valores de Q e ΔP foram substituídos na Eq. 2. Por linearização, determinou-se os valores de "n" e P_H/L para as temperaturas na faixa de 350°C a 550°C. A seguir, os valores de P_H/L para as diferentes temperaturas (T) foram substituídos na equação 3 linearizada para encontrar os valores de energia de ativação (equação 4).

$$\ln \left(\frac{P_H}{L} \right) = \ln(A_0) - (E_a / R) * (1/T) \quad (4)$$

Resultados e Discussão

Nas figuras 2 a 4 são apresentados resultados da influência da pressão diferencial na taxa de permeação, Q dada em $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$, em diferentes temperaturas, de membranas preparadas a partir de banhos contendo 20, 25 e 30% de prata (em massa). Para todas as membranas pode-se verificar que a taxa de permeação do H_2 aumenta com a elevação da pressão no sistema, sendo que o comportamento não é linear. A elevação da temperatura de avaliação também faz com que a taxa de permeação aumente.

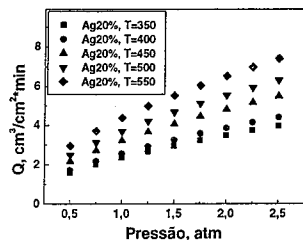


Figura 2. Influência da pressão na taxa de difusão da membrana Ag20%, em diferentes temperaturas.

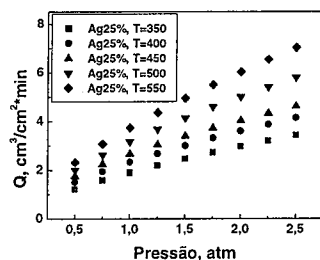


Figura 3. Influência da pressão na taxa de difusão da membrana Ag25%, em diferentes temperaturas.

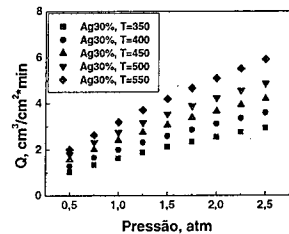


Figura 4. Influência da pressão na taxa de difusão da membrana Ag30%, em diferentes temperaturas.

Nas figuras 5 a 7 são apresentados os dados da influência da pressão diferencial na taxa de permeabilidade (Q) para as membranas Ag20%, Ag25% e Ag30%, em testes realizados com temperaturas na faixa de 350 a 550°C. Pode-se verificar que para todas as temperaturas testadas, a taxa de permeação apresentou a seguinte ordem: Ag20% > Ag25% > Ag30%.

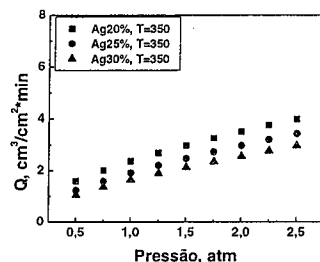


Figura 5. Influência da pressão na taxa de difusão das membranas Ag20%, Ag25% e Ag30%, a 350°C.

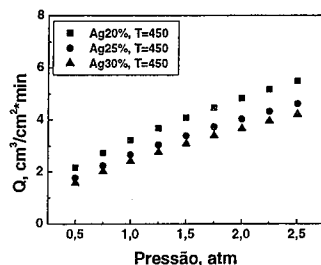


Figura 6. Influência da pressão na taxa de difusão das membranas Ag20%, Ag25% e Ag30%, a 450°C.

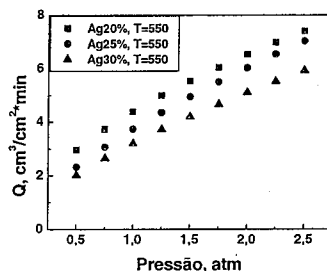


Figura 7. Influência da pressão na taxa de difusão das membranas Ag20%, Ag25% e Ag30%, a 550°C.

Nas figuras 8 a 10 estão representadas as modelagens matemáticas dos dados experimentais apresentados nas figuras 2 a 4. A modelagem foi realizada utilizando o software "Origin", utilizando uma função do tipo: $Y = A * X^n$, que representa a equação 1. Onde $Y = Q$; $A = P_H/L$; $X = \Delta P_H$; e n = termo dependente da pressão. Pode-se constatar que o valor de "n", para todas as membranas empregadas, apresentou um valor pouco acima de 0,5, o que nos leva a crer que a etapa 3, difusão do H^+ através do filme metálico não é a única etapa que controla a taxa de permeação. Pequenos desvios de "n" em relação ao valor teórico de 0,5 sugere que o fluxo de hidrogênio depende não apenas da difusão atômica através do filme metálico, mas de outros processos, como por exemplo, da adsorção do hidrogênio na superfície metálica. Reivindicou-se que processos superficiais controlam a permeação para filmes muito finos de paládio (9), e valores de "n" iguais a 1 foram reportados por vários pesquisadores para camadas ultrafinas de paládio (10,11). Como o valor de "n", neste trabalho, aumenta com a elevação do teor de prata na membrana, acredita-se que a etapa 2, solubilidade do H_2 no filme metálico esteja sendo reduzida, aumentando o desvio do sistema com o caso ideal, além de fazer com que a taxa de permeabilidade da membrana também diminua.

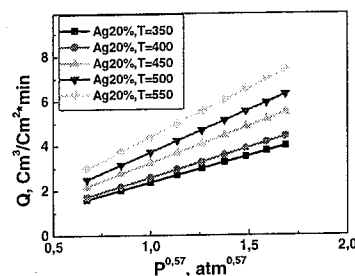


Figura 8. Modelagem matemática para determinação de "n" para a membrana Ag20%.

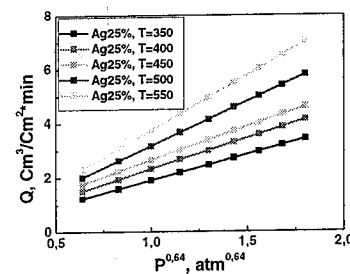


Figura 9. Modelagem matemática para determinação de "n" para a membrana Ag25%.

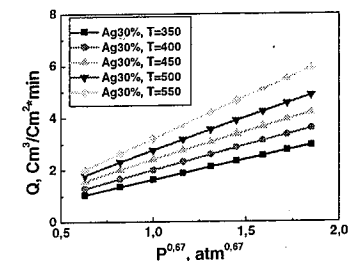


Figura 10. Modelagem matemática para determinação de "n" para a membrana Ag30%.

O transporte de hidrogênio através do filme metálico não poroso é um processo ativado. Sob a suposição de que "n" não depende da temperatura, a relação entre a permeabilidade do hidrogênio e a temperatura pode ser descrita pela lei de Arrhenius.

A Figura 11 mostra um ajuste da permeabilidade ao modelo de Arrhenius à diferentes temperaturas, para as diversas membranas.

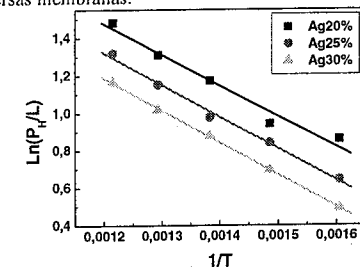


Figura 11. Modelagem da permeabilidade ao modelo de Arrhenius à diferentes temperaturas.

Os valores de energia de ativação aparente para as membranas com 20%, 25% e 30% de prata são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Energia de ativação aparente para as membranas de Pd/Ag.

Amostra	Energia de Ativação (KJ/mol)
Ag20%	13,63
Ag25%	14,12
Ag30%	14,30

Esses valores são próximos aos reportados por outros pesquisadores. Por exemplo, Weyten *et al.* (12) encontrou 11–12 KJ/mol, Li *et al.* (13) detectou 12,3

KJ/mol, e Uemiya *et al.* (14) reportou 10.7 KJ/mol para membranas similares contendo filme de paládio.

Pode-se verificar que o aumento do teor de prata na membrana acarreta aumento na energia de ativação dos sistema, mostrando que a elevação do teor deste metal na liga metálica dificulta o processo de adsorção e difusão do hidrogênio no sistema.

Conclusões

O teor de prata presente nas membranas afetou a taxa de difusividade do hidrogênio nas membranas.

A taxa de permeação do H₂ aumenta com a elevação da pressão no sistema, bem como da temperatura.

O aumento do teor de prata na membrana acarreta num aumento na energia de ativação do sistema. Os valores de energia de ativação encontrados neste trabalho ficaram próximos aos referenciados na literatura.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e FAPERGS - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul, pelo apoio financeiro para a realização deste projeto.

Referências Bibliográficas

1. M.R., Fry *IEE Proceedings-A* **1993** 140, 40.
2. A. Li; W. Liang; R. Hughes *Thin Solid Films* **1999** 350, 106.
3. R. Hughes *Membrane Technology* **2001** 131, 09.
4. K.L. Yeung; S.C. Christiansen; A. Varma *J. Membrane Sci.* **1999** 159, 107.
5. I. Fiorentini; P.R. Pegoraro; N.M. Roese; S.R. Taffarel; E.L. Foletto; U.L. Portugal; S.L. Jahn in *Anais do 15º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2004, Curitiba, vol. 1.
6. R. Dittmeyer; V. Höllein; K. Daubb *J. Molecular Catal. A: Chem.* **2001** 173, 135.
7. G.L. Holleck; *J. Phys. Chem.* **1970** 74, 503.
8. W.M Shu; Y. Hayashi *Journal of the Less-Common Metals* **1991**, 172.
9. S. Uemiya; *Sep. Purif. Methods* **1999**, 28, 51.
10. S.-E. Nam; S.-H. Lee; K.-H. Lee; *J. Membr. Sci.* **1999** 153, 163
11. L.-Q. Wu; N. Xu; J. Shi; *AIChE J.* **46** (2000) 1075.
12. H. Weyten; J. Luyten; K. Keizer; L. Willems; R. Leysen *Catal. Today* **2000** 56, 3.
13. A. Li, W. Liang, R. Hughes *J. Membr. Sci.* **2000** 165, 135.
14. S. Uemiya; N. Sato; H. Ando; Y. Kude; T. Matsuda; E. Kikuchi *J. Membr. Sci.* **1991** 56, 303.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Hidrodesulfurização de tiofeno sobre cobalto e molibdênio suportados em peneiras moleculares tipo AIMCM-41

Marcelo J. B. Souza¹, Antonio O. S. Silva², Anne M. G. Pedrosa³ e Antonio S. Araujo³

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Natal, RN, 59078-970, CP 1662.

E-mail: marcelojbs@yahoo.com.br

²Universidade Salvador, UNIFACS, Departamento de Engenharia Química, Salvador, BA.

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Natal, RN, 59078-970, CP 1662

Resumo-Abstract

Neste trabalho foram sintetizados uma série de catalisadores heterogêneos contendo óxidos de cobalto e molibdênio suportados em materiais mesoporosos tipo SiMCM-41 e AIMCM-41 com razões de Si/Al de 20, 40, 60 e 80 para aplicação na reação de hidrodesulfurização de tiofeno. Os materiais mesoporosos tipo MCM-41 foram sintetizados através do método hidrotérmico a 100°C durante quatro dias partindo de tetrametilamônio silicato, pseudoboehemita, hidróxido de sódio, água destilada e CTMABr. Os suportes obtidos foram submetidos à co-impregnação por excesso de solvente partindo de sais precursores de cobalto (nitrate de cobalto) e molibdênio (heptamolíbdate de amônio) para a obtenção de 15 % de fase ativa com razão atômica Co/(Co+Mo) de 0,45. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por DRX, TG/DTG, RTP, FRX e adsorção de nitrogênio. Os materiais obtidos apresentaram boa atividade catalítica para a reação de HDS de tiofeno em comparação com catalisadores convencionais a base de cobalto e molibdênio suportados em alumina.

In this work were synthesized a series of heterogeneous catalysts containing cobalt and molybdenum oxides supported on mesoporous materials type SiMCM-41 and AIMCM-41 with Si/Al ratio of 20, 40, 60 and 80 for application in the hydrodesulfurization reactions of thiophene. The mesoporous materials type MCM-41 were synthesized through the hydrothermal method at 100°C for four days starting from tetramethylammonium silicate, pseudoboehemite, sodium hydroxide, distilled water and CTMABr. The obtained supports were submitted to the co-impregnation by solvent excess leaving of precursor salts of cobalt (cobalt nitrate) and molybdenum (ammonium heptamolybdate) seeking the production of a metal loading of 15 % with atomic ratio Co/(Co+Mo) of 0.45. The obtained catalysts were characterized by XRD, TG/DTG, TPR, XRF and nitrogen adsorption. The obtained catalysts presented good catalytic activity in comparison with the conventional HDS catalysts based in cobalt and molybdenum supported on alumina.

Introdução

Atualmente muito esforço tem sido despendido acerca de melhoria da qualidade de combustíveis oriundos de destilados do petróleo. Segundo dados apresentados pela "Clean Air Act Amendment" adotada em 1990 pelo Congresso dos Estados Unidos, foram lançados muitos desafios para a indústria de refino. Desde que o enxofre tem um impacto negativo nas emissões dos automóveis e sua poluição para o ar é substancial, têm sido adotadas metas para se estabelecer um controle regulador. Efetivamente, em primeiro de Março de 1996, as resoluções do conselho CARB (California Air Resources Board) exigiram 50 ppm de

enxofre na gasolina. Muitos dos óleos crus que estão sendo atualmente processados apresentam quantidades de compostos à base de enxofre muito altas, sendo que de 5 % a 10 % do enxofre encontrado está presente na gasolina.

A possibilidade de materiais com poros regulares em escala nanométrica adequada aos diâmetros cinéticos das maiores moléculas de impurezas presentes no petróleo é algo que vêm despertando muito interesse. Em face a isto nos últimos anos muita pesquisa tem sido realizada valorizando materiais nanostruturados tipo MCM-41 (1, 2) em diversos processos de refino de petróleo. O petróleo a cada ano vem ficando cada vez mais pesado,

sendo assim, um número cada vez maior de impurezas, principalmente compostos de enxofre está presente. Dessa forma estrategicamente é de grande interesse nacional que as refinarias em parceria com as universidades tentem realizar estudos para desenvolver catalisadores mais ativos e seletivos para processos de hidrodesulfurização (HDS) (3, 4) possibilitando assim assegurar os requisitos mínimos para a gasolina e diesel de modo a se ter combustíveis reformulados e consequentemente um ar mais limpo.

O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese, caracterização e aplicação catalítica na HDS de tiofeno de catalisadores baseados em óxidos de cobalto e molibdênio suportados em peneiras moleculares mesoporosas do tipo SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões silício/alumínio. As atividades são comparadas ao catalisador convencional a base de cobalto e molibdênio suportado em alumina.

Experimental

Síntese dos suportes mesoporosos

Os suportes mesoporosos tipo SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al foram sintetizados pelo método hidrotérmico partindo de Tetrametilamônio-silicato (TMAS, Sigma-Aldrich) como fonte de silício, brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr, Vetec) como direcionador, hidróxido de sódio como fonte de sódio (Merck), pseudobohemita (Vista) como fonte de alumínio e água destilada como solvente. As sínteses foram conduzidas à 100°C em um autoclave de teflon de 45 mL encamisado em aço inox por um período de quatro dias com correção diária de pH na faixa de 9-10 com uma solução 30% de ácido acético e adição de acetato de sódio na proporção de 1/3 molar de acetato de sódio/CTMABr no penúltimo dia de síntese (72 horas) (5).

Os géis de síntese foram preparados com base na seguinte fórmula molar: $4,58 \text{ SiO}_2 \cdot (0,437+X) \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ CTMABr} : X \text{ Al}_2\text{O}_3 : 200 \text{ H}_2\text{O}$ (6, 7). Onde X representa o coeficiente estequiométrico da fonte de alumínio e variou de 0,114, 0,0570, 0,0380, 0,0285 e 0 de modo a se obter materiais com razões atômicas Si/Al de 20, 40, 60, 80 e ∞ (SiMCM-41). O procedimento típico de síntese consiste em preparar duas soluções. A solução 1 foi preparada pela adição da fonte de sílica (TMAS), a fonte alumínio (pseudobohemita) e fonte de sódio (NaOH). Essa solução foi colocada em Becker de teflon de 100 mL e agitada à 60°C por 2 horas. Enquanto a solução 1 era agitada, foi preparada a solução 2 partindo de CTMABr e água. A solução 2 foi colocada sob agitação na temperatura ambiente por 30 minutos. Em seguida a solução 1 foi adicionada à solução 2 e a mistura resultante foi agitada por mais 30 minutos na temperatura ambiente para em seguida ser colocada no autoclave e acondicionada na estufa previamente

aquecida à 100°C. A preparação do SiMCM-41 foi realizada de forma similar, excluindo a fonte de alumínio.

Os materiais obtidos foram filtrados, lavados com água destilada e secos em estufa a 100°C durante 6 horas. Em seguida foram calcinados partindo da temperatura ambiente até alcançar a temperatura de 450 °C com uma rampa de 5°C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio. Os materiais permaneceram por 1 hora a 450°C em nitrogênio à 80 mL/min e depois por mais uma hora adicional em ar na mesma temperatura e fluxo.

Impregnação das fases ativas

A deposição dos sais de cobalto e molibdênio sobre os suportes mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al foi realizada por co-impregnação com excesso de solvente utilizando-se o nitrato de cobalto hexahidratado: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Merck) como fonte de cobalto e heptamolíbdatado de amônio: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ecibra, 82,5 % em MoO_3) como fonte de molibdênio. Antes das impregnações todos os suportes mesoporosos foram submetido a uma corrida de TG (TA/SDTA 951 Mettler) em atmosfera de nitrogênio a 10°C min⁻¹ de 30 a 900 °C. O objetivo desta análise foi determinar a partir das perdas de massa na faixa de 30 a 100°C os teores de umidade relativa de cada suporte e utilizar esse dado para corrigir as massas em base seca dos suportes de modo a minimizar os erros de pesagem durante a etapa da deposição dos sais precursores de cobalto e molibdênio. O procedimento de impregnação dos metais consistiu das seguintes etapas: i) pesar a massa do suporte levando em consideração a umidade relativa; ii) pesar as quantidades necessárias de nitrato de cobalto e heptamolíbdatado de amônio em um cadinho de porcelana e solubilizar em 2 mL de etanol absoluto (Merck, 99,5 %) com ajuda de bastão de vidro; iii) adicionar a massa de suporte obtida no item (i) lentamente ao cadinho contendo a solução sais precursores dos metais obtida no item (ii) e com leve agitação giratória homogeneizar a solução obtida; iv) evaporar rapidamente o excesso de solvente da solução do item (iii) a 70 °C, em uma chapa aquecedora homogeneizando a mistura periodicamente e v) após a evaporação do excesso de etanol, o sólido obtido foi transferido para a estufa e secado a 100°C por 6 horas.

A deposição das fases metálicas foi realizada de modo a se obter um carregamento de 15 % em peso de fase ativa (5,02 % de Co e 9,98 % de Mo) com uma razão atômica Co/(Co+Mo) de 0,45. Após a impregnação os materiais resultantes foram submetidos a um processo de calcinação, cujo objetivo foi decompor os sais precursores de cobalto e molibdênio nos respectivos óxidos sobre a superfície dos suportes. O processo de calcinação consistiu no aquecimento da amostra em uma mufla a 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 450 °C em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100

mL min⁻¹. Após a temperatura atingir 450 °C, manteve-se o sistema nestas condições por 1 hora. Esta metodologia se baseou em análises termogravimétricas prévias que revelaram que a decomposição de nitrato de cobalto e heptamolíbdatado de amônio sobre MCM-41 em atmosfera de ar ocorrem em temperaturas abaixo de 450°C.

Caracterização

As análises de DRX foram realizadas em um equipamento da Shimadzu pelo método do pó usando radiações de CuK α e varreduras angulares de 1 a 10° com e 10 a 60° com passo de 0,01°. As áreas superficiais específicas foram obtidas pelo método BET através de adsorção de nitrogênio a 77K em equipamento NOVA 2000.

A determinação da composição química semiquantitativa dos suportes mesoporosos foi realizado por microanálise de fluorescência de raios-X (FRX) em um equipamento Philipps modelo XL30-ESEM. A determinação dos teores de cobalto e molibdênio sobre os suportes mesoporosos SiMCM-41 e AlMCM-41 foi realizado através de análise química via FRX por energia dispersiva em um equipamento da Shimadzu modelo EDX-800, com identificação na faixa de sódio (Z = 23) a urânio (Z = 92). Os espectros de fluorescência de raios-X foram obtidos utilizando-se cerca de 50 mg de catalisador na forma de um pó fino. Foram utilizadas como padrões externos óxidos de cobalto (Co_3O_4) e de molibdênio (MoO_3) diluídos mecanicamente em sílica amorfa (Merck, 360m²g⁻¹ e 60 Å) de modo a se obter proporções de cobalto de 3, 5 e 10% e de molibdênio de 10, 20 e 30 % em massa.

As análises de Redução por Temperatura Programada (RTP) dos óxidos metálicos de cobalto e molibdênio suportados sobre as peneiras moleculares mesoporosas SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al foram realizadas numa unidade SAMP-3. Para cada ensaio 25,0 mg de cada amostra foi colocada em um reator de quartzo tipo "U" e aquecida da temperatura ambiente até 110 °C numa taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de argônio com fluxo de 30 mL min⁻¹. Ao chegar nessa temperatura a amostra permaneceu por 1 hora nestas condições visando a total remoção de umidade. Em seguida a amostra foi aquecida partindo de 110°C até a temperatura de 1000 °C à 10°C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de uma mistura de H₂/Ar (1,5 % de hidrogênio em argônio) de 30 mL min⁻¹, permanecendo em seguida nesta temperatura por mais 1 hora.

Testes catalíticos

Os ensaios catalíticos de HDS foram realizados em uma unidade de avaliação catalítica modelo TCAT-10 a pressão atmosférica. Para a realização dos testes cerca de 50 mg de catalisador foi introduzida no reator em "U" de vidro pyrex aquecida da temperatura ambiente até 350°C

em atmosfera dinâmica de H₂ com fluxo de 30 mL min⁻¹ onde permaneceu por 1 hora (8). Em seguida uma mistura de 12070 ppm de tiofeno em *n*-heptano (4800 ppm de enxofre) foi arrastada de um saturador mantido a temperatura ambiente através de uma linha aquecida a 120 °C até o leito catalítico com fluxo de 30 mL min⁻¹ de H₂ e razão molar H₂/(tiofeno + *n*-heptano) de 8,2. Testes preliminares de injeção e monitoramento dos reagentes por cromatografia mostraram que a composição da carga se mantinha constante nas condições estudadas. A composição da mistura padrão de tiofeno em *n*-heptano foi confirmada através de análise em um equipamento EDX-800 que conta com um método específico para análise de enxofre em gasolina. Durante a reação o leito catalítico foi mantido a temperatura constante de 350 °C através de um controlador de temperatura COEL HW1500. Os produtos efluentes do reator foram sucessivamente injetados "on-line" através de uma válvula de 10 vias em um cromatógrafo a gás Varian CP3800 com detector de condutividade térmica em intervalos de 15 minutos até alcançar o estado pseudo-estacionário. Os produtos foram separados e analisados numa coluna de sílica fundida de 60m. Os testes foram conduzidos com todos os catalisadores na forma de pós (ca. 15 µm) de modo a minimizar os efeitos provenientes do transporte interno de massa. Foram também levados em consideração, os seguintes aspectos: reação isotérmica em leito fixo, fase vapor em estado de gás ideal, escoamento em fluxo pistonado, porosidade uniforme e queda de pressão no leito desprezível sem a presença de efeitos de dispersão axial. Como catalisador de referência foi utilizada uma amostra com 15 % de cobalto e molibdênio (razão atômica Co/(Co+Mo) = 0,45) suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi fornecida pela *Porocel Adsorbents and Catalysts* (Al_2O_3 : 88-95%; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 1-5%; $\text{CaO} + \text{MgO}$: 4 - 8%; SiO_2 : 0,02 - 0,2 %; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$: 0,01 - 0,3 % e H_2O : 2 - 10%). Este material foi pulverizado e peneirado a 80 mesh e em seguida foi depositada a fase metálica de cobalto e molibdênio seguindo o procedimento geral conforme o item *impregnação das fases ativas*.

Resultados e Discussão

Através das análises de DRX na faixa angular de 1 a 10° dos suportes mesoporoso SiMCM-41 foi observado a obtenção de uma estrutura hexagonal bem ordenada (1. 2). No caso das amostras de AlMCM-41 foi observado que foram também obtidos materiais de alta qualidade com a presença dos cinco principais picos de difração, cujos índices são (100), (110), (200), (210) e (300). As amostras com razão Si/Al de 40 e 20 foram consideradas mais bem ordenadas visto apresentaram os picos característicos com maior intensidade (Figura 1). Não foram observadas a presença de fases competitivas como MCM-50 e MCM-48 e a observação de DRX em faixas

de 10 e 60°C não indicaram a presença de outras fases de silicatos ou aluminossilicatos microporosos.

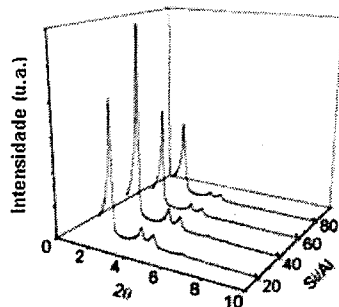


Figura 1. DRX das amostras de AIMCM-41 com diferentes razões Si/Al.

Após as impregnações dos suportes mesoporosos com os sais de cobalto e molibdênio, os catalisadores de HDS na forma de óxidos foram obtidos por calcinação a 450°C em atmosfera de ar. Após este processo novas análises de DRX foram realizadas. Foram escolhidas duas faixas: i) de 1 a 10° para a identificação da fase do MCM-41 e ii) de 10 a 60° para a identificação das fases dos óxidos de cobalto e molibdênio cristalinos formados sobre a superfície dos materiais mesoporosos. A Figura 2 apresenta os difratogramas para as amostras de CoMo/SiMCM-41 e CoMo/AiMCM-41 com Si/Al de 80, 60, 40 e 20, denominadas como CoMo/Ai80, CoMo/Ai60, CoMo/Ai40 e CoMo/Ai20, respectivamente. Como se pode observar na Figura 2 foram obtidos materiais finais com um bom grau de ordenação estrutural hexagonal mesoporoso com o aparecimento dos picos referentes aos planos (100), (110) e (200).

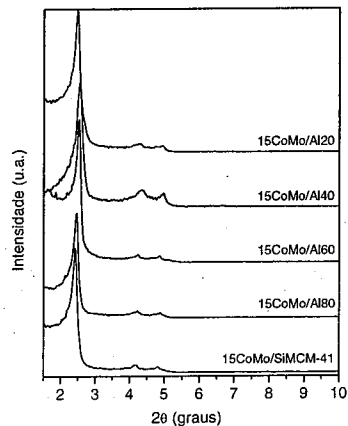


Figura 2. DRX das amostras SiMCM-41 e AiMCM-41 com diferentes razões Si/Al com carregamento de 15% de cobalto e molibdênio.

A partir das análises por DRX pelo método do pó na faixa angular de 10 a 60° foi possível observar que após a calcinação a 450°C em atmosfera de ar as amostras de catalisadores finais apresentaram de fases cristalinas de óxidos de cobalto e molibdênio. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio à biblioteca do JCPDS (International Centre of Powder Diffraction Standards), onde estão a disposição as cartas cristalográficas de vários materiais. Através da pesquisa nas cartas cristalográficas foi observada a predominância de fases cristalinas de presença de MoO₃ (Registro JCPDS: 35-06609) com estrutura ortorrômbica e óxidos mistos de cobalto e molibdênio na forma de CoMoO₄ (Registro JCPDS: 21-0868) com estrutura monoclínica. Os principais picos identificados baseados no JCPDS foram: MoO₃ (2θ = 12,79; 23,32; 25,88; 27,32; 33,12; 33,72; 35,46; 38,96; 39,66; 38,96; 39,66; 45,76; 46,3; 49,26; 52,22; 54,13; 55,12; 56,36; 57,59 e 58,75) e CoMoO₄ (2θ = 26,40; 28,34; 31,98 e 36,63). A existência de Co₃O₄ e outros óxidos de cobalto e molibdênio na maioria das amostras também pode ter ocorrido, porém em pequenas quantidades não identificadas pelo DRX por interferência com a radiação de fundo ou por estarem presentes na forma amorfa. Através das análises de redução à temperatura programada (RTP) foi possível observar as interações dos óxidos metálicos com os suportes mesoporosos. Os perfis de redução dos óxidos de cobalto e molibdênio nos respectivos elementos metálicos para as amostras com carregamento 15% são mostrados na Figura 3. As amostras apresentaram dois grandes eventos de redução: o primeiro na faixa de 660 – 725 °C e o segundo na faixa de 940 a 950 °C. Através das análises de DRX foi observado que após a decomposição dos sais de cobalto e molibdênio em atmosfera de ar a 450°C houve predominantemente a formação de MoO₃ e CoMoO₄ cristalinos na superfície dos suportes. No sistema estudado as reações de redução do MoO₃ e CoMoO₄ podem estar ocorrendo de forma paralela e também consecutivamente e neste caso não foi possível fazer a deconvolução dos eventos que foram provavelmente sobrepostos. As principais reações de redução desses óxidos podem ser expressas por: CoMoO₄ + H₂ → MoO₃ + Co + H₂O; MoO₃ + H₂ → MoO₂ + H₂O e MoO₂ + 2H₂ → Mo + 2H₂O. As equações referentes aos perfis de redução para MoO₃ e MoO₂ não suportados foram reportadas por Arnoldy e colaboradores (9) e mostram também a ocorrência de dois eventos referentes à passagem do Mo⁶⁺ → Mo⁴⁺ e Mo⁴⁺ → Mo, respectivamente. A composição química semi-quantitativa dos materiais mesoporosos sintetizados na forma calcinada foi determinada por microanálise de Fluorescência de raios-X com energia dispersiva. Foram observados três principais picos referentes em 1,12, 1,46 e 1,68 keV, referentes às linhas NaKα, AlKα e SiKα. Através das análises por FRX foram observadas as

seguintes razões atômicas experimentais: AIMCM-41 com Si/Al = 80 (Si/Al = 72,1 e Na/Al = 1,3), AIMCM-41 com Si/Al = 60 (Si/Al = 65 e Na/Al = 0,92), AIMCM-41 com Si/Al = 40 (Si/Al = 42 e Na/Al = 1,5) e AIMCM-41 com Si/Al = 20 (Si/Al = 17 e Na/Al = 1,4).

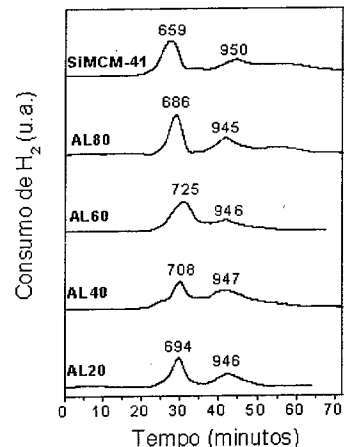


Figura 3. Perfis de redução para as amostras de cobalto e molibdênio suportados sobre SiMCM-41 e AiMCM-41 com diferentes Si/Al

Através de análise por FRX também foi possível determinar a composição química das fases metálicas de cobalto e molibdênio sobre os suportes mesoporosos. As amostras apresentaram os seguintes valores de composição: 15CoMo/SiMCM-41 (6,82 de Co e 9,57 de Mo); 15CoMo/Ai80 (5,23 de Co e 8,01 de Mo); 15CoMo/Ai60 (5,49 de Co e 9,84 de Mo); 15CoMo/Ai40 (6,03 de Co e 8,82 de Mo) e 15CoMo/Ai20 (5,70 de Co e 9,27 de Mo). Estes valores indicam que o método de deposição foi satisfatório na obtenção dos catalisadores metálicos suportados. Partindo das análises por adsorção de nitrogênio foi possível aplicar o método BET foi estimar as áreas superficiais totais em m² g⁻¹ antes da dos suportes como: 819 para SiMCM-41 e para AIMCM-41 de 625 (Si/Al = 80), 694 (Si/Al = 60), 894 (Si/Al = 40) e 803 (Si/Al = 20). Através do mesmo método também foram determinadas as áreas superficiais totais dos catalisadores finais em m² g⁻¹, como: 632 (15CoMo/SiMCM-41), 463 (15CoMo/Ai80), 512 (15CoMo/Ai60), 678 (15CoMo/Ai40) e 617 (15CoMo/Ai20).

Os testes catalíticos de HDS de tiofeno mostraram que foram obtidos como produtos tipicamente H₂S, isobutano, 1-buteno, n-butano, 2-buteno-trans e 2-butenos-cis. Não foi observada a presença de butadieno nem isobuteno. Segundo a literatura (10) em reações de HDS de tiofeno o butadieno pode aparecer como produto primário de reação ou atuar como intermediário para a obtenção de butenos através de reação de hidrogenação, tendo assim um tempo de vida muito curto no ciclo

catalítico e não aparecendo em quantidades detectáveis na distribuição de produtos. No caso do isobuteno este produto é termodinamicamente desfavorecido, sendo preferencial a formação de butenos lineares. Alguns autores (11) também relatam que dependendo das características ácidas dos suportes (como por exemplo, alumina) podem também ser obtidas em menores quantidades outros produtos oriundos do craqueamento catalítico de butano, isobutano e butenos como metano, etano, eteno, propano e propeno.

A Figura 4 mostra a sobreposição dos dados de conversão em função do tempo de reação. Foi observado em todos os casos que nos primeiros 15 minutos de reação foram obtidos valores elevados de conversão e esses valores vão decaindo progressivamente até alcançar uma a valores próximos da após 60 minutos de reação. Levando em consideração os valores de conversão obtidos em 90 minutos de reação foi observada a seguinte escala de valores de grau de conversão: 15CoMo/Ai60 > 15CoMo/Ai40 > 15CoMo/Ai20 > 15CoMo/SiMCM-41 > 15CoMo/Ai80 > 15CoMo/Ai20. Através das análises de DRX foi observado que na maioria dos catalisadores sintetizados a deposição das fases ativas por co-impregnação foi seletiva a produção de fases cristalinas de MoO₃ e CoMoO₄ sobre a superfície dos suportes mesoporosos SiMCM-41 e AiMCM-41 com diferentes concentrações de alumínio. A produção desses tipos de óxidos sobre suportes contendo alumínio pode ocorrer com a produção de espécies monoméricas tetraédricas de MoO₃ ou em formas poliméricas octaédricas de MoO₃ e CoMoO₄ (9). A estrutura dos óxidos sobre a superfície dos suportes depende fundamentalmente da concentração de cobalto e molibdênio e as condições de preparação. No caso de baixos carregamentos de molibdênio, após a decomposição do sal precursor por calcinação, o molibdênio pode ficar disperso sobre a superfície do alumínio na forma de uma monocamada de MoO₃. Para altas concentrações o molibdênio pode se apresentar coordenado de forma octaédrica cercado por oxigênios. Neste caso uma monocamada também pode ser formada, mais com estrutura polimérica. No caso do CoMoO₄ pode ser formada uma monocamada polimérica dispersa de forma octaédrica em relação aos átomos de cobalto e molibdênio. A concentração de alumínio também é um fator determinante na formação e dispersão das espécies de óxidos sobre a superfície do suporte. Podem também ser obtidas estruturas cristalinas. Como mostra a Figura 4 às amostras com altas concentrações de alumínio (Si/Al = 20) e concentrações relativamente baixas (Si/Al = 80) não produziram bons resultados em relação à conversão. Já as amostras com concentração de alumínio intermediárias (Si/Al = 40 e 60) produziram excelentes resultados de conversão, sendo esta fortemente dependente da concentração de fases ativas. Uma exceção foram as amostras suportadas em SiMCM-41 que apresentaram conversões de tiofeno relativamente boas. Os catalisadores de cobalto e molibdênio

suportados em alumina apresentaram rendimentos comparáveis com os suportados em SiMCM-41.

Iwamoto e colaboradores (12) atribuem ao cobalto o papel de promotor para as reações de hidrogenólise das ligações C-S do tiofeno, mais também pode atuar como promotor para outras reações como isomerização e hidrogenação de butadieno após o ciclo catalítico de HDS.

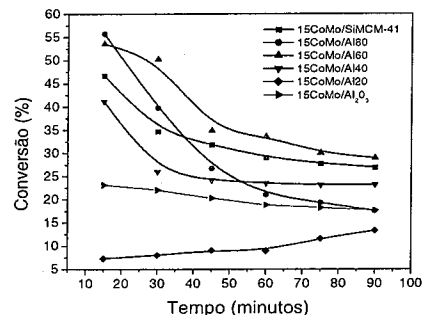


Figura 4. Conversão em função do tempo de reação para os catalisadores de cobalto e molibdênio suportados sobre SiMCM-41 com diferentes Si/Al e γ -Al₂O₃.

O efeito promotor do cobalto pode ser atribuído à transferência de elétrons para o óxido de molibdênio, reduzindo seu estado de oxidação de Mo⁺⁶ para Mo⁺⁴. Esta transferência é viabilizada a partir do momento em que são geradas espécies de hidrogênio ativado via quimissorção dissociativa do hidrogênio molecular sobre os átomos de cobalto, gerando assim espécies ativas que devido à proximidade ou a fenômenos de "Spillover" migram até a zona de reação (superfície do óxido de molibdênio) e compensam as cargas dos oxigênios periféricos do óxido de molibdênio mudando assim seu estado de oxidação para +4. Através da Teoria de Orbitais Moleculares (TOM) é possível prever que este estado de oxidação torna os átomos de molibdênio na estrutura do óxido mais aptos a receber o par de elétrons do tiofeno. Um mecanismo para a HDS de tiofeno sobre a superfície de MoO₃ foi proposto Lipsch e Schuit (13). Segundo este mecanismo ocorre uma adsorção perpendicular do tiofeno através do átomo de enxofre na vacância eletrônica da superfície do óxido de molibdênio no estado de oxidação +4. Em seguida ocorre o ataque das ligações C-S por hidrogênio de grupos OH adjacentes, formando butadieno como produto primário, subsequentemente a hidrogenação do enxofre adsorvido leva a formação de H₂S e regenera o sítio catalítico.

Outros mecanismos de reação de HDS sobre óxidos também foram publicados por Delmon e Li (14) e Froment e colaboradores (15). Segundo estes autores a formação de butenos e n-butano podem ocorrer diretamente por uma ou duas etapas de hidrogenação de butadieno, formando 1-buteno ou n-butano, respectivamente. Através da isomerização de 1-buteno é possível obter 2-buteno-trans e 2-buteno-cis pelo deslocamento da dupla ligação. O isobutano pode ser obtido através de isomerização de cadeia do n-butano.

Conclusões

Foi concluído que catalisadores a base de cobalto e molibdênio suportados em materiais nanoestruturados tipo SiMCM-41 e AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al são promissores em reações de HDS de tiofeno. Através das análises por DRX pode-se observar que após a decomposição dos sais precursores de cobalto e molibdênio foram produzidas fases cristalinas de MoO₃ e CoMoO₄, sendo estas possivelmente as fases ativas para a HDS. A concentração de alumínio exerceu um papel importante na catálise de HDS sobre os óxidos, apresentando as amostras de CoMo/Al140 e CoMo/Al160 excelentes desempenhos catalíticos em comparação com o catalisador convencional a base de CoMo/ γ -Al₂O₃.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Agência Nacional do Petróleo pelo apoio financeiro e bolsas concedidas (PRH/ANP-14) e CNPq/FINEP.

Referências bibliográficas

1. J.S. Beck; J.C. Vartuli; W.J. Roth; M.E. Leonowicz; C.T. Kresge; K.D. Schmitt; C.T. W. Chu; D.H. Olson; E.W. Sheppard; S.B. Mccullen Y.B. Higgins; I.L.A. Schelenker *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
2. X.S. Zhao; G.Q. Lu; G. J. Milla *Ind. Chem. Res.* **1996**, *35*, 1996.
3. H. Topsøe *J. Catal.*, **1983**, *84*, 386.
4. G.C.A. Schuit; B. C. Gates *AIChE*. **1973**, *19*, 417.
5. A.S. Araujo; M. Jaroniec *Thermochim. Acta*, **2000**, *363*, 175.
6. M.J.B. Souza; A.O.S. Silva; A. S. Araujo; V.J. Fernandes Jr. *J. Thermal Anal. Calorim.* **2005**, *79*, 425.
7. C.D.R. Souza; M.J.B. Souza; A.S. Araujo; V.J. Fernandes Jr.; L.A.M. Pontes *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2002**, *141*, 467.
8. M. J. B. Souza, *Tese de Doutorado*, PPGEQ, UFRN, 2005.
9. P. Arnoldy; J. C. M. Jonge; J. Moulijn *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 4517.

10. P. Desikan; C.H. Anberg *Can. J. Chem.*, **1964**, *42*, 843.
11. H. Topsøe; B. S Clausen; F. Massoth. *Hydrotreating Catalysis*, Berlin: Springer, 1996.
12. R. Iwamoto; K. Nakamura; T. Nozaki; A. Lino *Appl. Catal. A: Gen.* **1997**, *163*, 217.
13. J.M.J.G. Lipsch; G.C.A. Schuit *J. Catal.* **1969**, *15*, 163.
14. B. Delmon; Y. W. Li *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *127*, 163.
15. R. C. Pille; C. Y. Yu; G. F. Froment *J. Mol. Catal.* **1994**, *94*, 369.



Hidrogenação da tetralina sobre catalisadores de Pd-Pt suportados em zeólitas Y: comparação de resultados em fase líquida e gasosa

Arnaldo Costa Faro Jr.^{1*}, José Luiz Zotin², Esteban Lopez Moreno^{1,†}, Angela Sanches Rocha¹, Carla Cristina C. Augusto¹, Rodrigo Pinheiro¹

¹ Departamento de Físico-Química, IQ, UFRJ, Ilha do Fundão, CT, BLA, 302, RJ, CEP 21949-900, Brasil.

² PETROBRAS/CENPES/DITEP, Ilha do Fundão, Q.7, RJ, 21949-900, Brasil.

* E-mail: farojr@iq.ufrj.br

Resumo-Abstract

Catalisadores de Pd-Pt suportados em zeólita Y foram avaliados quanto ao efeito da composição da fase metálica na atividade, seletividade e tiotolerância em reações de hidredesaromatização, tendo a tetralina como composto modelo. Os testes de atividade foram conduzidos em fase gasosa com reator de fluxo contínuo, sob pressão de 4 MPa e temperatura de 250°C, com o tiofeno como veneno sulfurado. Os resultados foram comparados aos anteriormente obtidos em fase líquida a 7 MPa e 250°C, com n-hexadecano como solvente e dibenzotiofeno como veneno. Embora os padrões de atividade em função da composição da fase metálica tenham sido distintos, tanto na ausência quanto na presença de venenos sulfurados, ambos os métodos indicaram que o catalisador mais ativo na presença de venenos foi o catalisador com 72 % Pd/(Pd+Pt). A razão *cis/trans*-decalina foi muito mais elevada quando a reação era realizada em fase líquida do que em gasosa.

Y Zeolite-supported Pd-Pt catalysts were evaluated with respect to the effect of the composition of the metallic phase on the activity, selectivity and tolerance to sulfur poisoning in hydrodearomatization reactions, using tetralin as a model compound. The experiments were carried-out in a gas-phase continuous flow microreactor at 4 MPa and 250 °C using thiophene as sulfur-containing poison. The results were compared to those obtained before in a liquid phase batch reactor at 7 MPa and 250 °C, using n-hexadecane as the solvent and dibenzothiophene as the sulfur-containing poison. Although the activity patterns as a function of composition of the metallic phase were different in each case, both methods agreed that the catalyst containing 72 % Pd/(Pd+Pt) was the most active in the presence of sulfur-containing poisons. The *cis/trans* decalin ratio was much smaller in the gas phase than in the liquid phase experiments.

Introdução

Os compostos aromáticos são constituintes naturais do petróleo e pioram as características de queima de combustíveis como diesel e querosene, além de serem potencialmente cancerígenos e causadores de fuligem durante a queima. Novas legislações ambientais tendem a limitar o teor de hidrocarbonetos aromáticos e estabelecer especificações mínimas para o índice de cetano do óleo diesel [1,2].

O índice de cetano de um óleo diesel é favorecido pela presença de hidrocarbonetos saturados, principalmente os lineares, e desfavorecido pela presença de aromáticos e compostos heteroatômicos, especialmente contendo enxofre e nitrogênio. Portanto, um bom catalisador para hidrotreatamento deve possuir uma boa atividade de hidrogenação de aromáticos e uma atividade moderada de hidrocraqueamento, tal que não modifique extensivamente o peso molecular médio das moléculas presentes na carga submetida ao tratamento. Deve também apresentar uma

tolerância satisfatória aos compostos contendo heteroátomos que agem como venenos ao catalisador.

O processo industrial no qual aromáticos são eliminados das diversas frações de petróleo é chamado de hidredesaromatização (HDA). Catalisadores à base de Pd e Pt suportados em zeólitas vêm sendo muito estudados neste processo. Diversos estudos vêm sendo realizados a fim de avaliar a estrutura eletrônica das partículas metálicas de Pd-Pt [3, 4], o efeito da acidez do suporte [5, 6], além da influência da topologia dos poros do suporte [7, 8] em reações de HDA. São especialmente relevantes os estudos que abordam os efeitos das características dos catalisadores (composição da fase metálica, natureza do suporte, etc.) sobre a atividade de hidrogenação na presença de compostos sulfurados e sobre sua tolerância a enxofre (tiotolerância). No entanto, na literatura são relatados resultados obtidos em diferentes tipos de reatores (em fluxo em fase gasosa ou em regime trifásico, em reatores tipo batelada, etc.), empregando diferentes compostos-modelos (benzeno, tetralina, etc.) e diferentes compostos sulfurados como venenos (H₂S, tiofeno, dibenzotiofeno, etc.). É de grande importância para estudos de tiotolerância em reações de HDA a comparação de resultados em diferentes condições, de forma que se possa aferir até que ponto as conclusões obtidas sobre o efeito das propriedades físico-químicas dos catalisadores sobre sua tiotolerância são de validade geral.

No presente trabalho, um mesmo grupo de catalisadores, que havia sido anteriormente avaliado na hidrogenação da tetralina num reator tipo batelada em fase líquida, empregando dibenzotiofeno como veneno sulfurado [9,10], é agora estudado num reator em fluxo em fase gasosa, na hidrogenação da mesma molécula, empregando o tiofeno como veneno, comparando-se os resultados obtidos nos dois conjuntos de medidas.

Experimental

Os catalisadores foram sintetizados através de troca-iônica de uma zeólita Y desalumizada, fornecida pelo CENPES/PETROBRAS (SAR = 25,6), com sais de paládio e platina, em concentrações adequadas de forma a obterem-se percentagens nominais de Pd/(Pd+Pt) de 0, 25, 50, 75 e 100 %. Buscou-se manter o teor total de metal em torno de 8 x 10⁻⁵ mol de metal por grama de catalisador. Um catalisador comercial aqui denominado de "padrão", fornecido pelo CENPES/PETROBRAS, também foi avaliado para efeito comparativo. Os procedimentos utilizados na etapa de síntese foram publicados anteriormente [9, 10].

Os testes catalíticos foram efetuados em unidade de fluxo contínuo em fase gasosa, sob pressão de 4 MPa, a 250°C com carga vaporizada, contendo 8,8% de tetralina em n-hexano (%v/v), em corrente de hidrogênio. Os catalisadores eram reduzidos *in situ* com fluxo de 200 mL/min de hidrogênio puro até 300°C, com taxa de

aquecimento de 7°C/min, mantendo-se esta temperatura final por 2 h. A mistura gasosa era analisada em linha por um CG Agilent acoplado em linha ao sistema e, eventualmente, por cromatografia acoplada à espectrometria de massas (CG/MS).

Os testes conduzidos na unidade em batelada foram realizados a 7 MPa e temperatura de 250°C, conforme descrito anteriormente [9,10].

Para a carga envenenada, adicionou-se tiofeno de forma a obter-se uma solução a 200 ppm de enxofre. Os compostos resultantes da reação com a tetralina foram classificados como pertencentes aos seguintes grupos: produtos de hidrogenação (*cis*- e *trans*-decalinas) e de isomerização das decalinas, de abertura de anel, de condensação e de desidrogenação (naftaleno).

A frequência de reação (TOF) para a conversão da tetralina foi estimada em s⁻¹ supondo cinética de primeira ordem em relação à tetralina a partir da expressão:

$$TOF = \ln [1/(1-X)] \cdot F/M \cdot W \cdot N$$

onde X é a conversão da tetralina, F é a vazão do reagente (3,29.10⁻⁴ g.s⁻¹), M a massa molar da tetralina (132,21g/mol), W a massa de catalisador utilizada nos testes (0,1g) e N a quantidade em mol de metais exposta na superfície calculada pelos dados de quimissorção do CO.

Resultados e Discussão

As características dos catalisadores, determinadas como descrito anteriormente, são mostradas na tabela I.

Tabela 1. Propriedades dos Catalisadores

Catalisador	Pd % p/p ^a	Pt % p/p ^a	Pd % mol ^b	CO ^c x10 ⁵ mol/g	Disp. %mol ^d
Pt/Y	-	1,2	-	3,09	50
25 Pd-Pt/Y	0,19	0,77	31	1,67	29
50 Pd-Pt/Y	0,41	0,64	54	2,03	28
75 Pd-Pt/Y	0,30	0,21	72	1,75	45
Pd/Y	0,40	-	100	1,00	27
Catalisador padrão	0,41	0,29	72	0,99	18

(a) relativo à massa de catalisador; (b) relativo ao teor total de metal (Pd/Pd+Pt) (c) quimissorção do CO sobre a fase metálica (d) dispersão aparente com fator estequiométrico igual a 1.

As discussões sobre os resultados obtidos nas caracterizações estruturais e texturais e os valores de dispersão dos metais suportados foram apresentadas em trabalho anterior [10, 15]. A baixa dispersão encontrada em relação ao usualmente verificado na literatura pode estar relacionada aos procedimentos de calcinação e

[†] Endereço atual: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Ilha do Fundão, Rio de Janeiro/RJ – Brasil - CEP 21949-900.

redução dos catalisadores, cuja temperatura máxima excedeu o patamar frequentemente utilizado [3, 16].

A hidrogenação da tetralina fornece, como produtos principais, as *cis*- e *trans*-decalinas. Estas moléculas são estruturalmente semelhantes, sendo a *cis*-decalina cineticamente favorecida, enquanto o isômero *trans*- é favorecido termodinamicamente. Além destes, existe mais de uma centena de compostos detectados derivados da isomerização das decalinas (m/c 138). A informação completa sobre esses produtos é limitada devido à grande diversidade de estruturas [7].

Nos experimentos efetuados, a formação de compostos derivados de reações de abertura de anel, condensação e desidrogenação foram obtidos em concentrações inferiores a 1 % em peso, ou praticamente ausentes. Não ocorreram variações estatisticamente significativas desses compostos e, por isso, não foram considerados para efeito de seletividade ou atividade. Também não foram observados produtos de hidrocrackamento do solvente, n-hexano, em nenhum dos catalisadores testados, mesmo na temperatura de 350°C.

Conforme ilustra a Figura 1, as conversões de reagente diminuíram com o tempo de reação, possivelmente devido à formação de coque. A desativação foi mais acentuada durante os primeiros 90 minutos, aproximadamente.

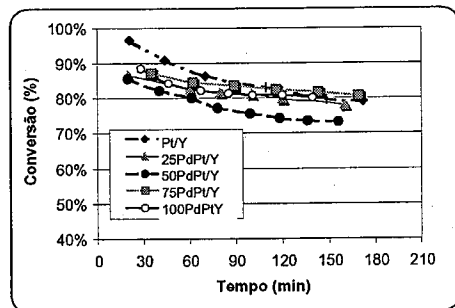


Figura 1. Conversão em função do tempo

De um modo geral, as conversões foram menos reprodutíveis nos instantes iniciais da reação do que no patamar de estabilidade, o que indica alguma instabilidade do sistema no início de campanha. Portanto, os dados discutidos no presente trabalho foram obtidos após 120 minutos de reação e comparados em termos de conversão (Figura 2-a) e frequência de reação (Figura 2-b).

Observa-se, pela Figura 2^a, que todos os catalisadores apresentaram conversões muito próximas na ausência do tiofeno, em torno de 80%, com pequena superioridade dos catalisadores com teores de 75%. Em termos de TOF, houve um padrão não-linear em função da composição da fase metálica, o que indica uma interação entre os metais, com formação de partículas bimetalicas de Pd-Pt.

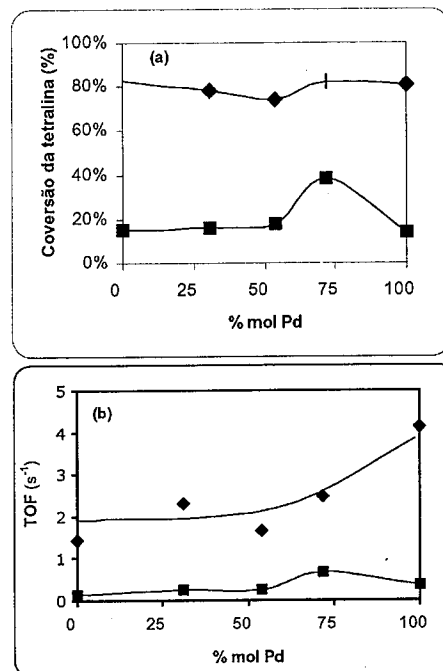


Figura 2 (a-b). Efeito da composição metálica e envenenamento com enxofre na conversão da tetralina após 120 min. de reação. (♦) Carga pura e (■) envenenada.

A Figura 3 mostra os resultados de TOF anteriormente obtidos no sistema tipo batelada em fase líquida, com o dibenzotiofeno como veneno. Ressalta primeiramente que os valores de TOF para a carga pura com o sistema em fase líquida ($1-4 \text{ s}^{-1}$) são 2-4 vezes maiores do que os obtidos com o sistema em fase gasosa, excetuando-se o catalisador monometálico de platina, com o qual a diferença foi ainda maior.

Isto não é surpreendente, dadas as diferenças de concentração de reagentes entre os dois sistemas. No sistema em fase líquida, a concentração inicial de tetralina é da ordem de 2 mol/L, enquanto no sistema em fase gasosa, nas condições de reação (250 °C; 4 Mpa) a concentração de tetralina na carga é da ordem de 0,01 mol/L. Ao mesmo tempo, a concentração de hidrogênio em contato com o catalisador é certamente menor no sistema em fase líquida, pois apenas o hidrogênio dissolvido no solvente líquido tem acesso ao catalisador. O resultado final é que as taxas de reação em fase líquida são algumas vezes maiores do que as obtidas em fase gasosa.

Adicionalmente, comparando-se as Figuras 3 e 2b verifica-se que os padrões de atividade são bastante

distintos nos dois casos, considerando-se os dados referentes à carga pura. Isto pode ser atribuído ao fato de que, em fase líquida, existe uma competição entre o solvente e o reagente que não ocorre em fase gasosa. A relação entre as constantes de equilíbrio de adsorção do reagente e do solvente pode variar em função da composição da fase metálica.

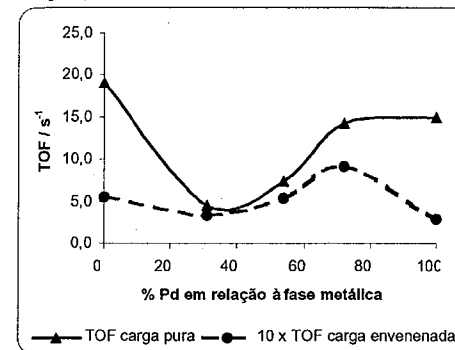


Figura 3. Efeito da composição metálica e envenenamento com enxofre na conversão da tetralina em sistema em batelada.

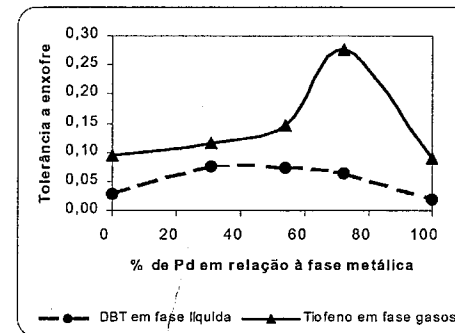


Figura 4. Tolerância a enxofre em função da composição para os experimentos em fase líquida e em fase gasosa.

Já na presença do veneno, de novo com exceção do catalisador monometálico de platina, a diferença de TOF entre os sistemas em fase líquida e em fase vapor foi por um fator ≤ 2 . Isto se deve em parte ao fato de que o dibenzotiofeno, por ser uma molécula mais refratária, é um veneno mais forte do que o tiofeno. Dado que a concentração em peso de enxofre na carga foi a mesma em ambos os sistemas, um fator adicional que pode contribuir para a redução da diferença entre as atividades medidas em fase gasosa e em fase líquida é a maior concentração de veneno, em mol por volume de fase

líquida, nos experimentos em fase líquida. Ambos os conjuntos de dados, no entanto, concordam em que o catalisador contendo 72% de paládio é consideravelmente mais ativo do que os demais na presença de veneno.

Tal comportamento em torno desta composição foi observado anteriormente por Yasuda e Yoshimura [11]. Segundo Chiou e colaboradores, o efeito da adição do paládio sob a influência da presença de enxofre é prevenir a sinterização de partículas metálicas, mantendo a interação metal-suporte e a dispersão do metal [12].

Podemos definir a tolerância de um catalisador a um veneno como a relação entre as taxas de reação na presença e na ausência do veneno, nas mesmas condições de reação. A Figura 4 mostra os resultados obtidos com os experimentos em fase líquida e em fase vapor.

Tabela 2: Resultados dos testes de atividade no sistema de fluxo contínuo após 120 minutos de avaliação e sistema em batelada.

Cat.	Conversão (%)	Razão <i>cis/trans</i>			
		FC	SB	FC	SB
Pt/Y	82,9 (15,5)	1,4 (0,14)	19,1 (0,55)	0,23 (0,64)	3,2 (1,5)
25PdPt/Y	71,0 (16,1)	2,3 (0,26)	4,6 (0,34)	0,39 (0,33)	4,0 (0,9)
50PdPt/Y	74,2 (18,0)	1,7 (0,24)	7,4 (0,54)	0,42 (0,43)	3,3 (1,3)
75PdPt/Y	82,4 (38,1)	2,5 (0,68)	14,3 (0,91)	0,40 (0,40)	3,1 (1,4)
Pd/Y	80,9 (13,8)	4,1 (0,37)	15,0 (0,29)	0,71 (0,64)	2,7 (1,3)
Padrão	96,3 (11,1)	8,3 (0,30)	2,4 (0,28)	2,8 (0,47)	1,8 (3,6)

FC = Fluxo Contínuo
SB = Sistema em Batelada
Obs.: As atividades na presença de enxofre estão entre parênteses.

Pelos motivos apontados anteriormente, os valores de tolerância obtidos em fase gasosa são maiores do que os obtidos em fase líquida. Ambos os conjuntos de experimentos concordam que os catalisadores bimetalicos são mais tolerantes ao envenenamento do que os monometálicos, porém os experimentos em fase gasosa sugerem uma tolerância especial para catalisadores com proporção Pd/(Pd+Pt) em torno de 72%.

A tabela 2 mostra os dados de avaliação catalítica em forma numérica e apresenta resultados para o catalisador comercial tomado como padrão e para a relação *cis/trans* decalina nos produtos de reação. Dados de conversão são mostrados apenas para os testes em fluxo, uma vez que, no reator em batelada, os experimentos eram todos interrompidos a uma conversão de *ca.* 12 % de tetralina.

Observa-se que as relações cis/trans decalina são consideravelmente menores nos experimentos em fase gasosa do que nos experimentos em fase líquida, tanto com carga pura como na presença de compostos sulfurados. Nos testes com carga pura, isto poderia ser em parte atribuído às maiores conversões obtidas nos testes em fase gasosa, o que poderia favorecer a conversão secundária da cis-decalina, que é o produto cineticamente favorecido (pelo menos nos testes em fase líquida), na trans-decalina, que é o produto termodinamicamente favorecido. No entanto, nos testes com carga envenenada, as conversões em fase líquida e em fase gasosa são semelhantes e, ainda assim, as relações cis/trans decalina são 2-3 vezes superiores nos testes em fase líquida.

A seletividade para hidrogenação de duplas ligações deve ser intrinsecamente cis, visto que ambos os átomos que a hidrogenam atacam, a princípio, o mesmo lado da molécula, ou seja, o lado que estaria voltado para a superfície. De acordo com Weitkamp [13], a formação da trans-decalina, na hidrogenação da tetralina, depende da formação de um intermediário olefínico do tipo $\Delta 1,9$ -octalina, o qual é formado via hidrogenação da tetralina ou desidrogenação da cis-decalina, com o hidrogênio na posição 10 voltado para a superfície. Para que a trans-decalina se forme, é necessário que este intermediário "role" sobre a superfície ou se desorva e adsorva novamente, de forma que o hidrogênio 10 passe a ficar orientado em direção oposta à superfície. A hidrogenação cis deste olefina conduz, então, à trans-decalina. Espera-se, portanto, que fatores que reduzam a força de adsorção deste intermediário com a superfície favoreçam a formação do isômero trans.

No caso presente, é possível que a existência de uma fase condensada nos testes em fase líquida dificulte o rolamento ou desorção/readsorção do intermediário olefínico, implicando em que a relação cis/trans seja maior do que nos testes em fase gasosa. Além disso, esta etapa de rolamento pode não ser cineticamente limitante para a formação da trans-decalina em fase gasosa. Isto torna a relação cis/trans mais dependente de fatores termodinâmicos do que cinéticos e, portanto, menos dependente do efeito de envenenamento, conforme mostram os dados da tabela 2 para os catalisadores preparados. O catalisador monometálico de platina apresentou comportamento anômalo, na medida em que a relação cis/trans aumentou significativamente com a adição de veneno.

Em relação ao catalisador padrão, existe uma grande discrepância de comportamento quando se comparam seus resultados nos dois modos de teste. No sistema em fluxo em fase gasosa com carga pura, o catalisador padrão foi destacadamente o mais ativo entre todos os catalisadores, enquanto no teste em fluxo em fase líquida, ele foi, também destacadamente, o menos ativo. Por outro lado, nos testes com carga envenenada as TOF's nos dois tipos de sistema foram semelhantes. Isto resulta em que, nos

testes em fase líquida, o catalisador padrão foi o mais tiotolerante entre todos os catalisadores, enquanto em fase gasosa ele foi o menos tiotolerante. A diferença torna-se ainda mais acentuada quando se compara esta propriedade com a do catalisador 75PdPt/Y, que tem as mesmas proporções entre os metais que o catalisador padrão.

O mesmo tipo de discrepância pode ser verificado nas relações cis/trans decalina. Enquanto em fase líquida o catalisador padrão apresentou relação cis/trans consideravelmente inferior à dos demais catalisadores, em fase gasosa o efeito oposto é observado, considerando-se os testes com carga pura. Nos testes com carga envenenada o comportamento é inverso: enquanto o tiofeno em fase gasosa diminuiu a relação cis/trans do catalisador padrão e pouco afetou a dos demais, com o dibenzotiofeno em fase líquida a relação cis/trans aumentou com o catalisador padrão e diminuiu com os demais.

Considerando-se somente os testes com carga pura, é possível que efeitos difusionais expliquem a diferença de comportamento observada. Em fase líquida, devido às maiores taxas de reação observadas (em função da maior concentração de reagente) e à existência de uma fase condensada, espera-se que as limitações difusionais intrapartícula, ou seja, dentro dos cristais da zeólita, sejam mais severas do que em fase gasosa. Diferentes suportes zeolíticos têm diferentes tamanhos de cristal e diferentes graus de mesoporosidade. Como, no caso do catalisador padrão, o suporte é diferente dos demais, é possível que, com este, as limitações difusionais sejam mais severas nos testes em fase líquida. Os resultados com carga envenenada reforçam esta hipótese já que, com a diminuição da taxa de reação devido ao envenenamento, a difusão torna-se menos limitante nos testes em fase líquida e a atividade do catalisador padrão aumenta relativamente à dos demais.

Não temos, no momento, explicação satisfatória para a relação cis/trans decalina anormalmente elevada obtida com o catalisador padrão nos testes em fase gasosa. Nos testes em fase líquida, observa-se uma inversão de comportamento em relação aos demais catalisadores: enquanto a adição de dibenzotiofeno reduz a relação cis/trans decalina com os catalisadores preparados, com o catalisador padrão o efeito é oposto.

Pode-se atribuir este fato a uma diferença na forma de adsorção do dibenzotiofeno sobre os catalisadores. Em trabalho anterior [10] demonstramos que, nos catalisadores preparados, o veneno transfere elétrons para as partículas metálicas ao se adsorver, o que resulta em diminuição da relação cis/trans decalina, uma vez que o aumento de densidade eletrônica das partículas metálicas facilita a desorção do intermediário $\Delta 1,9$ -octalina e portanto a formação da trans-decalina. Com o catalisador padrão o efeito oposto é observado, o que implica em que o veneno esteja removendo elétrons das partículas metálicas. Isto pode ocorrer se, no catalisador padrão, ao

contrário dos catalisadores preparados, o dibenzotiofeno se decompõe ao se adsorver, de forma tal que a espécie sulfurada presente na superfície seja o átomo de enxofre, que é mais eletronegativo do que a platina e, portanto, atrai elétrons das partículas metálicas. As razões para esta diferença de comportamento são especulativas, mas uma sugestão é que, devido à menor dispersão da fase metálica (cf. Tabela 1), existam na superfície dos cristais presentes no catalisador padrão domínios de átomos contíguos de metal capazes de decompor a molécula de dibenzotiofeno nas condições da reação. Em outras palavras, a decomposição do dibenzotiofeno seria uma reação sensível à estrutura, favorecida em partículas metálicas maiores.

Conclusões

Os resultados apresentados demonstram que o emprego de diferentes tipos de teste catalítico, especificamente reações em fase líquida e em fase gasosa, e diferentes compostos sulfurados como venenos, podem conduzir a resultados substancialmente diferentes e às vezes opostos, quanto ao efeito da composição da fase metálica sobre os padrões de atividade, seletividade e tiotolerância de catalisadores bimetalícos de PdPt suportados em zeólita Y, mesmo quando se trata de uma série de catalisadores estreitamente relacionados e avaliados em condições comparáveis de temperatura.

Os motivos para isto podem incluir diferenças na influência de limitações difusionais intrapartícula nos testes em fase líquida e em fase gasosa, possíveis efeitos do solvente em fase líquida e na força e forma de adsorção (associativa ou dissociativa) de diferentes moléculas sulfuradas, o que implica em que generalizações a respeito de padrões de atividade e tiotolerância dos catalisadores devam ser feitas com extremo cuidado.

No entanto, os resultados aqui apresentados confirmam [10,11] que, tanto em fase líquida empregando dibenzotiofeno como veneno, como em fase gasosa empregando tiofeno como veneno, catalisadores contendo relação Pd/(Pd+Pt) em torno de 72 % têm maior atividade na presença de compostos sulfurados do que outras composições. Eles demonstram, também, que para uma mesma composição metálica, o suporte catalítico e métodos de preparo aqui empregados conduzem a maior dispersão metálica e atividade na presença de compostos sulfurados do que um catalisador comercial tomado como padrão.

Agradecimentos

Ao CENPES/PETROBRÁS pelo apoio técnico e pelo auxílio financeiro a E.L.M. e R.P. À ANP pela bolsa de auxílio a C.C.C.A. e A.S.R.

Referências Bibliográficas

1. H. Topsøe, B. S. Clausen, e F.E. Massoth, *Catal. Sci. and Technology*, **1996**, 11.
2. A. Billon, A. Hennico, J. P. Peries, e S. Kressmann, NPRA Meeting, 1991, paper AM -91 -38.
3. P. Gallezot et al., *Metal Catalysis Supported in Molecular Sieves - Catalysis Deactivation*, E. E. Peterson and A. T. Bell, Ed.; Debber Inc., New York, 1985.
4. H. Yasuda, et al. *Catal. Today*, **1999**, *50*, 63.
5. M.A. Arribas, et al. in Anais do XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, 2002, Vol. I, pág 212.
6. L. B. Galperin, et al., *Applied Catalysis A: General*, **2003**, *239*, 297.
7. L. Leite et al., *Catal. Today*, **2001**, *65*, 241.
8. A. Corma, et al., *Journal of Catalysis*, **2001**, *200*, 34.
9. C. C. Augusto, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
10. C. C. Augusto, J. L. Zotin, A. C. Faro Jr., *Catal. Lett.*, **2001**, *75*, 37.
11. H. Yasuda, Y. Yoshimura, *Catal. Letters*, **1997**, *46*, 43. e H. Yasuda, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, *Catalysis Letters*, **1998**, *54*, 23.
12. J. Chiou, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, *34*, 4277.
13. A.W. Weitkamp, *Advances in Catalysis*, **1968**, *18*, 1.



Hidrogenação de misturas Glicose-Frutose na produção de sorbitol a partir de catalisadores à base de rutênio.

Marcia C. M. Castoldi¹, Leôncio Diógenes T. Câmara¹, Rafael de S. Monteiro¹, Alex M. Constantino¹, Cristiane N. Santana¹, Pedro M. Araujo¹, Donato A. G. Aranda¹

¹ GREENTEC - Laboratório de Tecnologia Verde, EQ-UFRJ (Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro; Ilha do Fundão, Centro de Tecnologia, bloco E-sala 211-CEP 21949-900; Rio de Janeiro-RJ, Brasil, Tel:(21)2562-7657 *Email: marciamartins2@yahoo.com.br, donatoaranda@yahoo.com

Resumo-Abstract

A produção de sorbitol a partir de açúcares provenientes de fontes renováveis, como a cana-de-açúcar, é economicamente interessante para o Brasil, devido ao baixo custo do açúcar, proporcionado pela alta disponibilidade deste no mercado. A hidrogenação de açúcares com catalisadores à base de rutênio, representa uma alternativa para os processos de produção de sorbitol e manitol, convencionalmente realizada com catalisadores à base de níquel. Diferentes catalisadores de rutênio (Ru-Pt/C e Ru/Al₂O₃) em diferentes concentrações foram testados em ensaios de hidrogenação de açúcar invertido (mistura de glicose-frutose originada da hidrólise de sacarose) para a produção do sorbitol. Os resultados indicaram uma forte influência do suporte catalítico e da combinação de metais do catalisador na conversão final. Os catalisados de rutênio combinado com platina não se mostraram muito satisfatórios se comparados ao de rutênio puro, apresentando baixa conversão (menores que 40%). Em contrapartida, os ensaios com rutênio em base alumina apresentaram excelentes conversões (98%). O tempo de reação mostrou-se favorável na isomerização de manitol a sorbitol em grandes períodos.

The sorbitol production as sugar cane derivative is economically interesting to Brazil due to the low cost of the sugar, ascribed to the high disponibility of this product in the market. The hydrogenation of sugars with ruthenium based catalysts represents an alternative for the processes of sorbitol and mannitol production, conventionally obtained with nickel based catalysts. Different ruthenium catalysts (Ru-Pt/C and Ru/Al₂O₃) in different concentrations were tested in the hydrogenation of inverted sugar (mixture of glucose-fructose from sucrose hydrolisis) for the production of sorbitol. The results indicated a strong influence on the catalytic support and on the nature of metals and selectivity. Ruthenium combined with platinum was not very satisfactory if compared to the pure ruthenium, presenting low conversion (smaller than 40%). In compensation, Ru/Al₂O₃ presented excellent conversions (more than 98%). The isomerization of mannitol to sorbitol is favorable at longer reaction times.

Introdução

A sucroquímica é o segmento da química focado na síntese de derivados de açúcar. Trata-se de uma indústria bem desenvolvida em vários países exportadores de derivados, entre eles Estados Unidos, países da Europa e Japão. A indústria sucroquímica encontra grande potencial de desenvolvimento no Brasil, onde a cana-de-açúcar é uma cultura consolidada. Em especial, pelo baixo custo e disponibilidade da matéria-prima para produção destes derivados.

A sacarose tem-se mostrado uma matéria-prima versátil, de crescente interesse tecnológico, tendo diversas aplicações e uma grande variedade de

derivados. A sacarose, cuja estrutura molecular está apresentada na Figura 01, permite a obtenção de monossacarídeos por hidrólise.

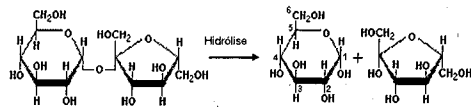


Figura 1. – Formação de açúcar invertido a partir da hidrólise da sacarose.

Entre os produtos derivados da sacarose, destaca-se o sorbitol, empregado industrialmente em diversos processos físicos e químicos (1). Aproximadamente 60% do sorbitol produzido é utilizado como aditivo em alimentos, medicamentos e cosméticos. Outros 16% da produção total de sorbitol são empregados na produção de ácido L-ascórbico (Vitamina C) (2). Adicionalmente, os ésteres derivados de sorbitol são utilizados como emulsificantes e detergentes (1).

O sorbitol ocorre em grandes quantidades na natureza, estando presente em uma variedade de frutas, como maçãs, pêras, cerejas e pêssegos (3). Contudo, a extração de sorbitol de fontes naturais não é economicamente viável. Uma alternativa para a obtenção do sorbitol consiste da hidrogenação catalítica de glicose sobre catalisadores de níquel, em processo em batelada (1).

O catalisador do tipo Ni-Raney é o mais empregado neste processo devido a sua alta atividade e baixo custo (4). Déchamp (1) realizou a hidrogenação de solução aquosa de glicose utilizando catalisadores de Ni suportados em sílica e alumina. Bizhanov *et. al.* (5) estudou a hidrogenação de glicose na presença de catalisadores Ni-Raney com platina como agente promotor. Entretanto, durante a hidrogenação de glicose em sorbitol, este tipo de catalisador é lixiviado, tornando-se necessária a posterior purificação do açúcar e fazendo com que o processo seja menos atrativo economicamente (6, 7). Além disso, o sistema de preparação deste catalisador gera problemas ambientais pelo uso de substâncias alcalinas (3).

Por estes motivos, outros catalisadores foram testados por van Gorp entre outros (7), sendo mais promissores os catalisadores à base de rutênio. O rutênio apresenta maior atividade que o níquel na hidrogenação de soluções aquosas de glicose (8). O catalisador de rutênio não lixivia sob as condições requeridas para hidrogenação de glicose em sorbitol (4, 6, 7). A ordem de atividade para a hidrogenação de glicose é: Ru>Ni>Rh>Pd (7). Makkee *et al.* (9) estudou a hidrogenação de glicose e de misturas glicose-frutose com catalisadores de rutênio e obteve altos rendimentos de manitol (em torno de 80%). Guo *et al.* (4) incorporou boro ao catalisador a base de rutênio e obteve atividades mais elevadas do que as obtidas com outros catalisadores metálicos como Co-B e Ni-B. Wisniak *et al.* (10) utilizou catalisadores de Ru/C que se mostrou bastante efetivo nas reações de hidrogenação de glicose, frutose e açúcar invertido.

Em geral, as reações de hidrogenação são realizadas em concentração de substrato (glicose e/ou frutose) variando em torno de 40-50% em peso, utilizando catalisadores a base de rutênio (com boro, sílica e carbono) e pressões de operação na faixa de 34 a 68atm (8 e 11). As temperaturas de operação situam-se na faixa de 100-170°C.

Devido a promissora utilização de catalisadores a base de rutênio, observada na literatura, este trabalho tem por objetivo analisar a influência das condições reacionais na hidrogenação para a produção de sorbitol. Para isso, diferentes catalisadores à base de rutênio foram estudados na hidrogenação de glicose e açúcar invertido (mistura de glicose-frutose, proveniente da hidrólise da sacarose), cuja reação é apresentada pela Figura 2, para produção de sorbitol.

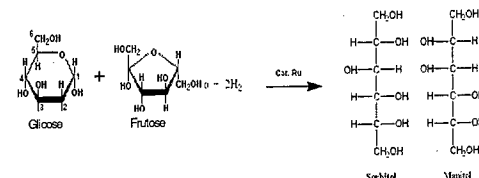


Figura 2. – Formação de sorbitol e manitol a partir de açúcar invertido.

Experimental

Neste trabalho foram utilizados catalisadores de rutênio em suporte de carbono e alumina (Ru-Pt/C e Ru/Al₂O₃). Os catalisadores de rutênio combinados com platina foram produzidos no Laboratório de Tecnologia Verde – GREENTEC da Escola de Química da UFRJ, sendo o catalisador Ru/Al₂O₃ fornecido pela Degussa Brasil Ltda. Nos catalisadores à base de carvão utilizou-se carvão ativado fornecido pela Carbomafra, com área superficial de 860m²/g. Os metais foram introduzidos por impregnação seca, com soluções aquosas de ácido hexacloroplutínico e cloreto de rutênio. Os catalisadores suportados em carvão foram desidratados em estufas após impregnação (16h a 105°C), sendo posteriormente submetidos à calcinação.

Para realização dos ensaios, todos os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento térmico. Inicialmente, cada catalisador foi colocado em estufa a 105°C, por um período de 24 horas, para remoção de umidade. Após a secagem, a amostra contendo 1g de catalisador era reduzida com hidrogênio à pressão de 10atm a 250°C por 2 horas. Medidas de absorção atômica mostraram que os teores metálicos de platina e rutênio oscilaram na faixa de 3% com relação aos teores atribuídos nominalmente.

Reações de Hidrogenação.

As reações foram conduzidas em um reator Parr, Modelo 4842, de aço inoxidável, com capacidade de 100mL, utilizado no pré-tratamento dos catalisadores. Foram utilizadas soluções de glicose e de açúcar invertido em diferentes concentrações (50%, 33% e 10%) preparadas com uso de água destilada. A seguir a solução era introduzida no reator sob vácuo, sendo a pressão regulada para as condições experimentais. A

Tabela 1 apresenta as condições experimentais utilizadas nos ensaios com diferentes catalisadores.

Os produtos de reação foram analisados em cromatografia líquida (HPLC) com coluna Shodex Sugar SC 101 1-H₂O; operada a 70°C com fluxo de 0,6mL/min.; integrador Waters 3390^o Hewlett-Packard, refratômetro diferencial Waters 410. Como fase móvel foi utilizada água deionizada.

Tabela 1. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de hidrogenação com catalisador a base de rutênio

Ensaio	Solução	Catalisador	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Pressão (atm)
1	50%pp em sol. aquosa glicose	10% Ru-Pt/C	4,75	120	34
2	50%pp em sol. aquosa glicose		2,75	120	34
3	33%pp em sol. aquosa glicose		11,75	120	48
4	33%pp em sol. aquosa açúcar invertido		5,75	120	48
5	50%pp em sol. aquosa açúcar invertido	5% Ru-Pt/C	4,00	150	68
6	50%pp em sol. aquosa açúcar invertido	5% Ru/Al ₂ O ₃	3,75	150	68

Resultados e Discussão

Catalisador 10% Ru-Pt /C.

Os resultados obtidos para o catalisador 10% Ru-Pt/C encontram-se nas Tabelas 2 e 3.

Os ensaios 1 e 2 foram realizados em iguais condições de temperatura e pressão, utilizando a mesma concentração de solução de glicose (50% em peso de glicose e 50% água).

Constatou-se que os ensaios 1 e 2 apresentaram valores de conversão inferiores aos encontrados na literatura (3, 6, 7, 8). Observa-se na Tabela 2 que a conversão da glicose aumentou em menos de 5% para o experimento com maior tempo de reação. No entanto, verifica-se que a razão sorbitol/manitol do ensaio 1 é menor do que a do ensaio 2, que tem menor tempo de reação, indicando maior formação de sorbitol para tempos inferiores a 3h de reação. A quantidade de subprodutos é maior para o ensaio com menor tempo de reação. Este resultado sugere a formação preliminar de intermediários, conforme constatado por Makkee *et al.* (9).

Tabela 2. Resultados obtidos para ensaios realizados com catalisador 10% Ru-Pt/C e solução aquosa de 50%pp.

Ensaio	Conversão (%)	Razão sorbitol/manitol	Sub-produtos (%)
1	19,59	1,30	0,38
2	15,99	2,48	10,30

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para os ensaios 3 e 4. Neste caso, a diluição é de 33% em ambos ensaios, porém utilizou-se diferentes solutos em diferentes tempos de reação. Os resultados diferem entre si apesar do uso de pressão e temperatura iguais. Esta diferença pode ser atribuída às propriedades do soluto. O ensaio 3 utilizou glicose como soluto e altos tempos de reação, apresentando valores elevados de conversão e maior relação sorbitol/manitol quando comparado com os resultados anteriores.

Comparando os resultados obtidos para o catalisador 10% Ru-Pt/C, observa-se que uma diluição maior em tempos de reação próximos (ensaios 1 e 4) conduz a uma maior conversão e um acréscimo da razão sorbitol/manitol. A maior conversão pode ser atribuída a um maior fator de diluição que acarreta uma maior relação catalisador/substrato, bem como ao aumento do tempo e da pressão. Já a maior razão molar para sorbitol, obtida apenas em maiores conversões, é indicativa de que a formação de sorbitol é dependente de tempos de reação elevados. Outros intermediários podem estar sendo formados durante a reação.

Tabela 3. Resultados obtidos para ensaios realizados com catalisador 10% Ru-Pt/C e solução aquosa de 33%pp.

Ensaio	Conversão (%)	Razão sorbitol/manitol	Sub-produtos (%)
3	38,19	14,95	6,58
4	27,55	1,60	4,40

Catalisadores 5% Ru-Pt/C e Catalisador 5% Ru/Al₂O₃.

Através da análise da Tabela 4, que apresenta os resultados para os catalisadores 5% Ru-Pt/C e 5% Ru/Al₂O₃, constata-se que o catalisador 5% Ru-Pt/C apresenta valores de conversão semelhantes aos dos ensaios com o catalisador 10% Ru-Pt/C. Ambos catalisadores apresentaram conversões, inferiores a 40%. Resultados semelhantes foram obtidos por Makkee (9) para o uso de Pt.

O catalisador 5% Ru/Al₂O₃ apresentou alta conversão (98%). Este valor é similar aos valores encontrados por van Gorp (7) com catalisadores 5% Ru/C., onde empregou-se condições reacionais similares as desse artigo. Arena (12) utilizou catalisadores Ru/Al₂O₃ para a hidrogenação de glicose. Porém não são relatados dados sobre atividades e seletividades, sendo abordadas as mudanças nas propriedades físicas do suporte que conduz à desativação do catalisador.

A grande formação de sub-produtos pode ser atribuída a alta concentração de sorbitol no final da reação, induzindo a isomerização deste açúcar a iditol (7).

Tabela 4. Resultados obtidos para ensaios realizados com solução aquosa de 50%pp e catalisadores 5% Ru-Pt/C e 5% Ru/C.

Ensaio	Conversão (%)	Razão sorbitol/manitol	Sub-produtos (%)
5	27,35	0,83	16,62
6	98,74	2,04	12,49

Através da comparação dos valores de conversão entre os ensaios 4 e 5, verifica-se a influência da concentração, temperatura e pressão. No ensaio 4 a razão catalisador/substrato é maior, sendo a temperatura e a pressão menores. Porém os resultados para conversão são próximos, devido ao fato do ensaio 5 apresentar maiores temperatura e pressão, mesmo possuindo uma razão catalisador/substrato menor.

A Figura 3 apresenta o perfil cromatográfico do Ensaio 6. Os tempos de residência são: 11,25 min para Glicose; 13,69 min para frutose; 17,07 min para manitol e 20,62 min para sorbitol. Pode-se verificar a alta conversão, pois a análise quantitativa indica total consumo de glicose e frutose. É visível, também, a razão sorbitol/manitol (2,04:1) pelos tempos de residência de 17,22 min para o manitol e 20,82 min para o sorbitol.

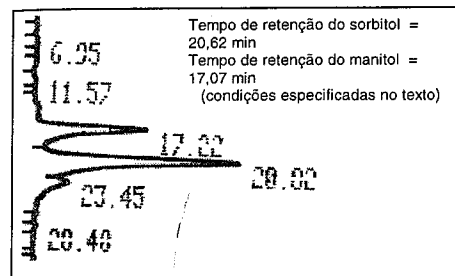


Figura 3. – Perfil cromatográfico do ensaio 6.

Com base nos resultados dos ensaios (Figura 4), verifica-se que o catalisador 5% Ru/Al₂O₃ é o mais eficiente para os ensaios de hidrogenação avaliados. A influência do soluto utilizado é significativa: soluções à base de açúcar invertido apresentaram conversões e razão sorbitol/manitol superiores àquelas à base de glicose

Com relação a uma conversão mais baixa nas condições reacionais utilizadas, a razão molar obtida para o catalisador Pt-Ru/C no ensaio 3 foi alta. A natureza dos orbitais moleculares gerados nas interações Pt-Ru está sendo estudada a nível quântico, a exemplo

dos estudos de nosso grupo já apresentados para superfícies de platina (13).

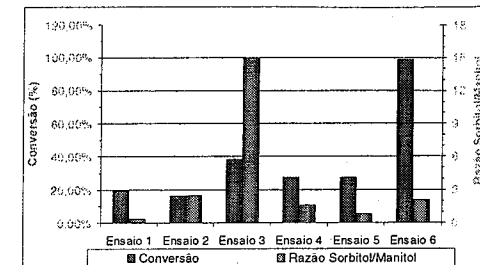


Figura 4. – Análise dos Catalisadores nos ensaios realizados.

Ensaio complementar de hidrogenação utilizando catalisador à base de Pd-Pt (0,45%Pd-0,15%Pt/Al₂O₃), fornecido pela Sud-Chemie foram realizados. As condições experimentais utilizadas foram: 120°C, 48 atm e um tempo de reação de 5,75 horas. Foi obtida uma conversão de 2,48%.

Estes resultados mostram a inviabilidade na utilização de catalisadores à base de Pd-Pt na hidrogenação catalítica de misturas de glicose e frutose para produção de sorbitol e manitol. Resultados similares foram reportados por Makkee *et al.* (8) referentes a utilização de catalisadores com paládio e platina.

Conclusões

Dentre os catalisadores utilizados neste trabalho, o catalisador de Rutênio em base alumina (Ru/Al₂O₃) foi o que se mostrou mais eficiente na produção de sorbitol a partir de açúcar invertido, apresentando altas conversões e razão molar em torno de 2:1(sorbitol/manitol). O catalisador de rutênio-platina em base carvão (Ru-Pt /C), se comparado ao anterior nas mesmas condições, apresentou, além de menores conversões, também menores razões molares (1:1, sorbitol-manitol).

Altas razões molares em sorbitol (em torno de 15:1), observadas nos catalisadores de Pt-Ru/C em grandes tempos reacionais, sugerem reações secundárias de isomerização do manitol, gerando sorbitol. Em média a razão molar de sorbitol foi de 1,7:1. É provável que as reações de isomerização alcancem máxima taxa de conversão em tempos intermediários, pontos em que as razões sorbitol/manitol são mínimas, tendo o manitol uma máxima concentração.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro providenciado por CNPq, FAPERJ e ANP e também a Degussa S.A. e Sud-Chemie pelas amostras de catalisadores fornecidas.

Referências Bibliográficas

1. Déchamp, N., Gamez, A., Perrard, A., Gallezot, P. *Catalysis Today* **1995**, 24, 29-34.
2. Crezee, E., Hoffer, B.W., Berger, R.J., Makkee, M., Kapteijn, F., Moulijn, J.A. *Applied Catalysis A: General* **2003**, 251, 1-17.
3. Guo, H., Li, H., Xu, Y., Wang, M. *Materials Letters* **2002**, 57, 392-398.
4. Guo, H., Li, H., Zhu, J., Ye, W., Qiao, M., Dai, W. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, 200, 213-221.
5. Bizhanov, F. B., Sokol'skii, D.V., Popov, N.I., Malkhina, N. Y., Khisametdivonv, A. M., *Kinet. Katal.* **1969**, 10, 655.
6. Hoffer, B.W., Crezee, E., Mooijman, P.R.M., van Langeveld, A.D., Kapteijn, F., Moulijn, J.A. *Catalysis Today* **2003**, 79-80, 35-41.
7. van Gorp, K., Boerman, E., Cavenaghi, C.V., Berben, P.H. *Catalysis Today* **1999**, 52, 349-361.
8. Gallezot, P., Nicolau, N., Flèche, G., Fuertes, P., Perrard, A. *Journal of Catalysis* **1998**, 180, 51-55.
9. Makkee, M., Kibboom, A.P.G., van Bekkum, H. *Carbohydrate Research* **1985**, 138, 225-236.
10. Wisniak, J., Simon, R. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1979**, 18, 50.
11. Li, H., Wang, W., Deng, J.F. *Journal of Catalysis* **2000**, 191, 257-260.
12. Arena, B. J., *Appl. Cat. A General*, **1992**, 87, 219.
13. Aranda, D. A. G.; Carneiro, J. W.; Souza, Nogueira, P. R. et al., *International Journal of Quantum Chemistry* **2003**, 92, 400-411.



Hidrogenação do óleo de soja utilizando Ni/MCM-41 como catalisador.

Rogério Pereira Lima¹, Paulo Ronaldo dos Santos Batista¹, José Roberto Zamian¹, Géssie M. S. de Andrade¹, Geraldo Narciso da Rocha Filho¹

Universidade Federal do Pará – Centro de Ciências Exatas e Naturais – Departamento de Química, Campus Universitário do Guamá, Rua Augusto Correa, 1 – Guamá, CEP: 66075-110 Belém-Pará. E-mail: narciso@ufpa.br.

Resumo-Abstract

Catalisadores obtidos através da impregnação de níquel em MCM-41 foram utilizados na hidrogenação do óleo de soja com o objetivo de observar a influência da variação dos parâmetros reacionais (temperaturas – 120, 140, 160 e 180°C; tempo – 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120min; pressão de H₂ – 10, 15, 20 e 25bar; concentração de catalisador – 0,25, 0,5, 1 e 2%; teor de níquel – 0,5, 5, 8 e 15%) em suas atividade e seletividade bem como avaliar a qualidade dos produtos obtidos por CG da composição em ácidos graxos. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho e determinação de área específica, volume e diâmetro de poros (BET e BJH). Os resultados obtidos a partir das reações de hidrogenação demonstraram que os catalisadores Ni/MCM-41 foram ativos e altamente seletivos para a formação de ácido oléico em relação ao ácido esteárico e com grandes possibilidades de serem utilizados em escala industrial, visto que apresentaram desempenho semelhante aos catalisadores comerciais de níquel.

Catalysts obtained through nickel impregnation on MCM-41 were used in the hydrogenation of soybean oil with the objective of observing the influence of the reaction parameters (temperatures-120, 140, 160 and 180°C; time-15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 and 120min; H₂ pressure - 10, 15, 20 and 25bar; catalyst concentration - 0,25, 0,5, 1 and 2%; nickel content-0,5, 5, 8 and 15%) on their activity and selectivity. The fatty acid composition of the products was evaluated by gas chromatography. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy and determination of specific area, volume and diameter of pores (BET and BJH). The results of the hydrogenation reactions show that the Ni/MCM-41 catalysts are active and highly selective for the formation of oleic acid in relation to stearic acid indicating great potential use in an industrial scale, since they show performances similar to those of commercial nickel catalysts.

Introdução

Níquel suportado em "kieselguhr" é o catalisador mais usado em processos industriais de hidrogenação de óleos vegetais. Esse suporte, composto principalmente de sílica amorfa, apresenta características texturais, térmicas e químicas adequadas para a reação de hidrogenação de óleos vegetais. O uso de outros silicatos com o mesmo tipo de grupos superficiais (-SiOH), porém com melhores propriedades texturais, deve produzir um processo mais econômico e eficiente desde que suas outras propriedades como a morfologia e capacidade de troca iônica não prejudiquem sua seletividade (1).

A influência do suporte tem sido pouco estudada, porém deve ser especialmente importante em catalisadores com um baixo teor de fase ativa (<15%). Coenen (2) relacionou seletividade e morfologia do suporte e concluiu que o tempo de residência do triglicerídeo no catalisador é um fator essencial. Do

mesmo modo, Colen et al. (3) estudaram a influência do tamanho de poro do suporte na seletividade da hidrogenação de triglicerídeos catalisada por níquel suportado, observando que a mesma diminuía à medida que se diminuía o tamanho de poros.

Em vista de suas características e propriedades físicas, a MCM-41 apresenta vasta aplicação em catálise, sendo utilizada como catalisador ácido em reações de hidrocraqueamento, hidroisomerização, alquilação de Friedel-Crafts, esterificação, acetalização, etc. Através da incorporação de elementos em sua estrutura, tais como Al, Ti, V, Sb, Fe e Pd, entre outros, pode-se utilizá-la como catalisador redox em reações de oxidação de parafinas, olefinas e álcoois. Outras possibilidades interessantes são empregá-las como adsorventes, em filmes e membranas, fase estacionária em HPLC de fase normal ou ligada a (R)-naftiletilamina e como suporte em HPLC quiral (4, 5).

Recentemente, a MCM-41 vem sendo efetivamente utilizada como suporte para fases ativas como, por exemplo, para ácidos, bases e metais ou óxidos metálicos (5). Coman et al. utilizaram rutênio suportado em MCM-41 como catalisador para a hidrogenação diastereoseletiva de intermediários da prostaglandina (6). Outro exemplo é o trabalho realizado por Wong et al., que empregaram boro de níquel suportado em MCM-41 como catalisador na hidrogenação do benzeno (7).

O presente trabalho teve como finalidade sintetizar e caracterizar catalisadores Ni/MCM-41 para verificar suas atividades e seletividades frente à hidrogenação do óleo de soja, avaliando os efeitos da variação de parâmetros como temperatura, tempo reacional, pressão de H₂, concentração de catalisador e teor de níquel na qualidade do produto final.

Experimental

Preparação dos catalisadores

A síntese da MCM-41 foi obtida segundo método hidrotérmico descrito por Beck et al. (8), utilizando-se, como fonte de silício, solução de silicato de sódio (27% SiO₂, 14% NaOH, ALDRICH); como fonte de alumínio, sulfato de alumínio octadecahidratado [Al₂(SO₄)₃.18H₂O, 99,4%, ALDRICH]; e como direcionador estrutural, brometo de dodeciltrimetilamônio [CH₃(CH₂)₁₁N(CH₃)₃Br, 99%, ALDRICH].

Posteriormente, o precursor foi calcinado em um forno tubular acoplado a um controlador de temperatura (EDGCCON 5P-EDG Equipamentos), a 540°C por 7 horas. A primeira hora de calcinação ocorreu sob fluxo de nitrogênio e as seis horas seguintes sob fluxo de ar, ambos a uma vazão de 100mL/min.

A introdução da fase ativa, Ni, ao suporte foi realizada a partir de cinco soluções de nitrato de níquel contendo 0,5, 5, 10 e 22% em massa de níquel em relação a massa do suporte. As soluções foram aquecidas até 75°C e o suporte, previamente calcinado e pulverizado, foi adicionado, permanecendo sob agitação durante 5 minutos. A mistura resultante foi seca a 115°C por 45 minutos, em seguida, calcinada a 350°C por 3 horas, obtendo-se teores de Ni de 0,5, 5, 8 e 15% no catalisador.

Os catalisadores foram reduzidos em um reator tubular de quartzo à temperatura de 450 °C com um fluxo de H₂ de 100mL/min, permanecendo nestas condições por um período de 3 horas.

Caracterização dos catalisadores

As difrações de raios-X do suporte (MCM-41) e dos catalisadores (Ni/MCM-41) foram realizadas em um difratômetro marca PHILIPS, modelo PW-3710, utilizando ânodo de Cu como fonte de radiação K α , através do método do pó. Os espectros no infravermelho do suporte foram obtidos em um espectrofotômetro

Perkin Elmer 16PC FTIR, onde as amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr e analisadas na região compreendida entre 4000 e 400cm⁻¹.

As medidas da área superficial (BET), do volume de poros e do diâmetro médio de poros (BJH) do suporte e dos catalisadores foram realizadas através da adsorção de N₂ em um equipamento QUANTACHROME, modelo NOVA 1200. Na realização das análises as amostras foram pré-tratadas por 1 hora sob vácuo e temperatura de 170°C.

Testes catalíticos

As reações foram realizadas em um reator marca PARR, modelo 4843, sob agitação constante de 700rpm, variando-se os seguintes parâmetros operacionais: temperatura (120, 140, 160, 180°C), tempo reacional (15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120min), pressão de H₂ (10, 15, 20, 25bar), concentração de catalisador (0,25; 0,5; 1; 2%) e teor de níquel no catalisador (0,5; 5; 8; 15%).

Para a determinação da composição em ácidos graxos, o óleo de soja e os produtos das reações de hidrogenação foram submetidos a esterificação segundo o método de Khan e Scheinmann (9). A composição em ácidos graxos foi determinada em um cromatógrafo a gás CG14A SHIMADZU, com detector de ionização de chama, utilizando-se o método de padrão interno.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

Através da Figura 1, referente à MCM-41 sintetizada e calcinada neste trabalho, pode-se verificar que as reflexões estão consistentes com a indexação para um sistema hexagonal. O pico intenso presente em 2 θ próximo a 2,5° é característico de materiais mesoporosos e corresponde ao espaçamento reticular d₁₀₀ (10). Por exemplo, na Figura 2, observam-se os picos em 2 θ =37,2, 43,2 e 62,8°, correspondentes ao óxido de níquel impregnados em MCM-41 quando utilizado solução contendo 22% de níquel.

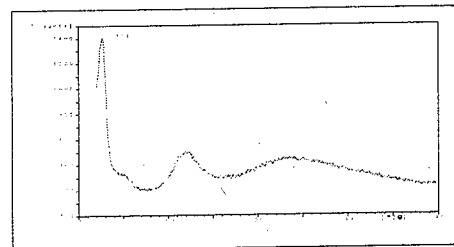


Figura 1. Difratograma de raios-X da MCM-41 calcinada.

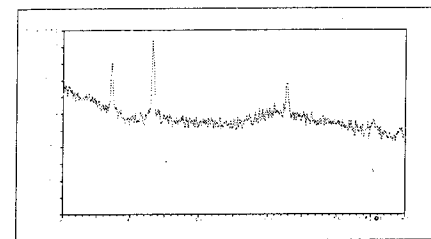


Figura 2. Difratograma de raios-X do catalisador NiO/MCM-41 calcinado contendo 15% de níquel.

Na Tabela 1, podem-se observar as bandas de absorção referentes ao estiramento assimétrico e a deformação angular no plano das ligações Si-O, localizadas em 1222 e 461cm⁻¹, respectivamente, bem como a banda de absorção em 1078cm⁻¹ referente ao estiramento assimétrico da ligação do tetraedro Si-O (11).

Tabela 1. Principais bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho da MCM-41 calcinada.

Nº de onda (cm ⁻¹)	Tentativa de atribuição
3451	ν O-H(H ₂ O)
1633	ν O-H(H ₂ O)
1222	ν_{ass} Si-O
1078	ν_{ass} Si-O
461	δ Si-O

ν = estiramento simétrico; ν_{ass} = estiramento assimétrico; δ = deformação angular no plano.

Analisando-se os resultados das áreas específicas, volume e diâmetro_v de poros para os catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados. Tabela 2, observa-se que há um decréscimo nas áreas à medida que se aumenta o teor de níquel. Um comportamento similar é observado para os valores de volume de poros. Para o catalisador com 15% de níquel, essa diminuição foi de aproximadamente 50%, com a duplicação do diâmetro de poros, caracterizando uma desestruturação da MCM-41.

Tabela 2. Resultados das análises de área superficial específica, volume e diâmetro de poros do suporte e catalisadores.

Catalisador	Área BET(m ² /g)	Volume BJH (cm ³ /g)	Diâmetro BJH (Å)
MCM-41	700	0,58	33
0,5%Ni/MCM-41	580	0,44	35
5% Ni/MCM-41	448	0,43	39
8% Ni/MCM-41	355	0,42	47
15% Ni/MCM-41	162	0,27	67

Influência da temperatura

Observa-se a partir dos resultados apresentados na Tabela 3 que o catalisador Ni/MCM-41 apresentou atividade nas temperaturas de 140, 160 e 180°C, sendo que a 120°C, não houve atividade significativa do catalisador. Isto pode ser explicado que a esta temperatura o gás H₂ é pouco solúvel no óleo, uma vez que a viscosidade do mesmo não sofre grande alteração, o que acaba dificultando a miscibilidade das fases (óleo, catalisador e gás hidrogênio). Conseqüentemente, a transferência de H₂ para as partículas do catalisador é prejudicada e, com isso, o catalisador torna-se menos efetivo (12).

Por outro lado, observa-se que à medida que se eleva a temperatura, aumenta a atividade do catalisador, levando a uma maior conversão dos ácidos polinsaturados (ácido linolênico e linoléico) para mono saturado (ácido oléico) e saturado (ácido esteárico), atingindo-se um máximo de formação em ácido oléico à temperatura de 180°C.

Além de influenciar na atividade, a temperatura exerce também forte influência na seletividade da reação de hidrogenação. Na Figura 3, nota-se um aumento da seletividade para a formação de ácido oléico com a temperatura em relação ao ácido esteárico. Isto é explicado pela tendência que os trienos e dienos têm de hidrogenarem mais rápido do que os monoenos à medida que se aumenta a temperatura (13).

Tabela 3. Composição em ácidos graxos do óleo de soja e dos produtos reacionais obtidos em diferentes temperaturas.

	Composição em ácidos graxos (%)				
	16:00	18:00	18:01	18:02	18:03
Óleo de soja	10,3	2,43	24,86	56,12	6,29
Temperatura (°C)					
120	10,39	2,58	25,93	55,06	6,15
140	10,44	3,21	32,87	49,04	4,44
160	10,39	4,09	45,65	37,81	2,07
180	10,41	4,94	56,23	28,42	0,00

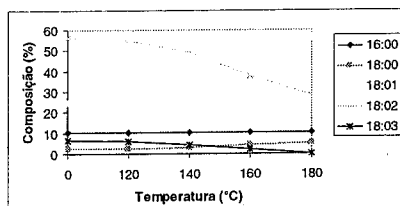


Figura 3. Variação da composição em ácidos graxos com a temperatura de reação.

Influência do tempo reacional

Analisando-se a Figura 4, observa-se que nos 15 minutos iniciais já ocorre uma pequena conversão dos ácidos polinsaturados (ácidos linolênico e linoléico) principalmente para monossaturado (ácido oléico). Além disso, observa-se também que à medida que se aumenta o tempo de contato entre os reagentes, o catalisador demonstrou atividade e seletividade para a formação do ácido oléico em relação ao ácido esteárico. Chakravarty et al. e Jovanovic et al., em condições de trabalho semelhantes, obtiveram resultados similares para a hidrogenação do óleo de soja utilizando outros tipos de catalisadores de níquel (14, 15).

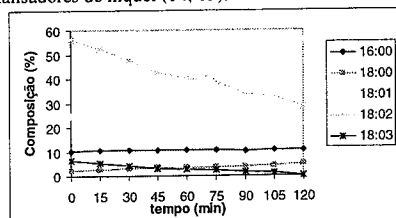


Figura 4. Variação da composição em ácidos graxos com o tempo de reação.

Influência da pressão de H₂

Através da Figura 5, pode-se observar que a formação dos ácidos esteárico e oléico é favorecida com o aumento da pressão. Este resultado está relacionado com o fato de que em altas pressões a velocidade de consumo dos ácidos linolênico e linoléico aumenta devido o hidrogênio presente na superfície do catalisador encontrar-se disponível para a reação, tornando favorável à saturação parcial e, posteriormente, total das ligações duplas (13). A saturação total das ligações duplas, isto é, o aumento da concentração do ácido esteárico pode estar relacionado ao fato de que tanto os ácidos polinsaturados quanto o ácido monossaturado tem a mesma chance de serem hidrogenados quando são utilizadas altas pressões (16).

Sabe-se que um aumento de pressão causa uma queda considerável na seletividade do catalisador. Cheah et al. (17) comprovaram tal fato quando estudaram a hidrogenação seletiva do ácido cis-9-octadecenoico para 9-octadecen-1-ol e observaram uma queda significativa na seletividade do catalisador a pressões superiores a 5,6 Mpa.

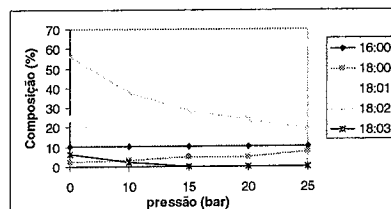


Figura 5. Variação da composição em ácidos graxos com a pressão de H₂.

Influência da concentração de catalisador

Os dados apresentados na Figura 6 demonstram que aumentando a concentração de catalisador, isto é, quantidade de níquel disponível, há um aumento na velocidade da reação levando a uma mudança considerável na composição em ácidos graxos dos produtos obtidos. Nota-se ainda que uma concentração de catalisador de 0,5% já foi suficiente para converter todo o ácido linolênico provavelmente para ácido linoléico e posteriormente para ácido oléico.

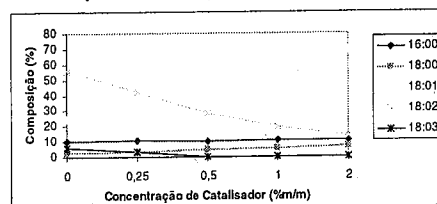


Figura 6. Variação da composição em ácidos graxos com a concentração de catalisador.

Influência do teor de níquel

As atividades dos catalisadores com diferentes teores de Ni (0,5; 5; 8; 15%) sintetizados neste trabalho foram comparadas com dois catalisadores comerciais (PRICAT 9912 e 9920) ambos com 22% de níquel.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4, observa-se que a MCM-41 contendo 8 e 15% de níquel apresentaram seletividades similares à do catalisador PRICAT 9912 para a formação do ácido oléico; já, em relação ao catalisador PRICAT 9920, pode-se observar uma maior formação de ácido oléico e uma menor formação de ácido esteárico.

Tabela 4. Composição em ácidos graxos do óleo de soja e dos produtos reacionais obtidos variando-se o teor de níquel.

	Composição em ácidos graxos (%)				
	16:00	18:00	18:01	18:02	18:03
Óleo de soja	10,3	2,43	24,86	56,12	6,29
Teor de Níquel (%)					
0,5	10,79	2,78	30,78	50,12	4,74
5	11,10	6,76	62,06	20,07	0,00
8	10,87	6,09	64,54	18,51	0,00
15	10,83	6,16	65,00	18,01	0,00
Pricat 9912* (suporte sílica)	11,01	12,40	62,75	13,83	0,00
Pricat 9920* (suporte alumina)	10,86	4,76	74,73	9,65	0,00

Fornecidos por Unichema Chemie GmbH

Conclusões

A impregnação do níquel na estrutura da MCM-41 foi confirmada a partir dos resultados obtidos por difração de raios-X, área superficial específica e de volume e diâmetro de poros.

Todos os catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados apresentaram atividade para a reação de hidrogenação do óleo de soja com alta seletividade para a formação de ácido oléico em relação ao ácido esteárico.

Através da comparação entre os catalisadores Ni/MCM-41 (5% de Ni) e os catalisadores comerciais PRICAT 9912 e 9920 (22% de Ni), observou-se atividades e seletividades similares.

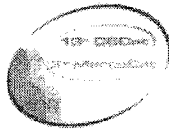
Agradecimentos

À Coordenação para Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de

Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao FUNTEC pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

- M.T. Rodrigo *Appl. Catal.* **1992**, 88, 101.
- J.W.E. Coenen *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1986**, 25, 43.
- G.C.M. Colen; G.van Duijn; H.J.Van Oosten *Appl. Catal.* **1988**, 43, 339.
- C.H. Rhee; J.S. Lee *Catal. Today* **1997**, 38, 213.
- G. Oye *Adv. in Colloid and Interface Science* **2001**, 89, 439.
- S. Coman *J. Mol. Catal.* **1999**, 146, 247.
- S.T. Wong *J. Mol. Catal.* **2001**, 165, 159.
- J.S. Beck *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- G.R. Khan; F. Scheimann *Prog. Chem. Fats Other Lipids* **1978**, 15, 343.
- S.A. Bagshaw; F. Testa *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 39, 67.
- A.S. Araújo in *Anais da Associação Brasileira de Química*, 1996, vol. 45, 117.
- S. Choi *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, 63, 1351.
- D. Swern, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, John Wiley & Sons, New York, **1982**; Vol. 2.
- T. Chakravarty *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, 59, 157.
- D. Jovanovic *Catal. Today* **1998**, 43, 21.
- N. Hsu *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 65, 349.
- K.Y. Cheah *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1992**, 69, 410.
- R.P. Lima, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, 2002.



Hidrogenação Seletiva do Aldeído Cinâmico Sobre Catalisadores Sol-Gel Ru/Al₂O₃ e Ru-Fe/Al₂O₃.

Janaína Gonçalves Alonso, Fábio S. Toniolo, Onélia A. Andreo dos Santos*

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo 5790, Bloco D-90, Maringá-PR, CEP 87020-900, Fax: (44) 263-3440, e-mail: onelia@deq.uem.br*

Resumo-Abstract

Processos catalíticos heterogêneos visando a redução preferencial da ligação C=O em aldeídos α , β -insaturados têm obtido posição de destaque devido à sua viabilidade industrial. Pelo fato da redução da ligação C=C ser favorecida termodinamicamente, é importante identificar quais parâmetros governam a hidrogenação desta ou daquela dupla ligação para se obter catalisadores seletivos. Muitos fatores podem influenciar na hidrogenação preferencial da ligação C=O, dentre eles destaca-se o método de preparação do catalisador, o tipo de metal e suportes utilizados, a adição de elementos promotores, além dos tratamentos térmicos a que são submetidos os catalisadores. Neste sentido, catalisadores de Ru/Al₂O₃ e de Ru-Fe/Al₂O₃ preparados pelo método sol-gel, calcinados a 450°C por 4 horas e reduzidos a 400°C por 4 horas, foram caracterizados quanto à área B.E.T., análise termogravimétrica e RTP e tiveram suas atividades e seletividades testadas na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico a álcool cinâmico. Os resultados obtidos mostram o efeito benéfico da adição do Fe na atividade do catalisador, porém os catalisadores se mostraram poucos seletivos quanto à formação do álcool cinâmico.

Heterogeneous catalytic processes seeking the preferential reduction of the C=O bond in α , β -unsaturated aldehydes have obtained position of prominence due to its industrial viability. How the reduction of C=C bond is thermodynamically favored, it is important to identify which parameters govern the hydrogenation of this or of that double bond to obtain selective catalysts. Many factors can influence in the preferential hydrogenation of the C=O bond, amongst them it is distinguished the preparation method of the catalyst, metal type and supports used in the preparation of the catalysts, addition of promoter elements and thermal treatments the one that the catalysts are submitted. In this sense, Ru/Al₂O₃ and Ru-Fe/Al₂O₃ catalysts prepared by the sol-gel method, calcined at 450°C for 4 hours and reduced at 400°C for 4 hours were characterized by nitrogen adsorption (B.E.T. area), TGA and TPR and had its activity and selectivity tested in the cinnamaldehyde hydrogenation to cinnamyl alcohol. The obtained results reveal the beneficial effect of the iron addition in the activity of the catalyst, however both catalysts were not selective in the cinnamyl alcohol formation.

Introdução

Nas indústrias de química fina, como as que envolvem a produção de flavorizantes, fármacos, perfumes, cosméticos, produtos medicinais, bebidas, dentre outros, a síntese de inúmeros produtos envolve a hidrogenação de aldeídos α , β -insaturados para a produção de álcoois insaturados.

A hidrogenação catalítica seletiva da dupla ligação carbonílica (C=O) em compostos insaturados é um problema difícil, uma vez que a hidrogenação acontece preferencialmente na dupla ligação olefínica (C=C). Isto é atribuído ao fato de que sua energia de ligação, 615 kJ/mol, é menor que a energia de ligação C=O, que é de 715 kJ/mol (1). Desta forma, é importante

desenvolver catalisadores, bem como determinar as condições adequadas de reação, que favoreçam a hidrogenação seletiva da ligação carbonílica e inibam as reações laterais, principalmente a isomerização, que conduz a uma baixa produção do álcool insaturado, neste caso o álcool cinâmico.

Diferentes fatores podem influenciar na hidrogenação preferencial do grupo carbonílica (C=O), bem como a hidrogenação de ligações olefínicas (C=C). Entre eles pode-se destacar: o método de preparação, tipo de metal e suportes utilizados na preparação dos catalisadores, adição de elementos promotores, bem como os tratamentos térmicos a que são submetidos.

Dentre os métodos de preparação de catalisadores, o método sol-gel (ou método da mistura química) favorece a interação entre a fase metálica (fase ativa) e o suporte por promover o contato íntimo entre estas duas fases, além de permitir modificações nas propriedades estruturais do catalisador, uma vez que os resíduos orgânicos química e firmemente ligados no gel afetam a área superficial específica (área B.E.T.), o volume específico (Vp) e o diâmetro médio dos poros (dp) do catalisador (2-4).

As reações de hidrogenação são geralmente catalisadas por metais do grupo da platina, metais de transição do grupo VIII da tabela periódica (5-9). No entanto, as seletividades destes metais com relação à hidrogenação da ligação C=O têm-se mostrado específicas para cada metal, e obedece a ordem Ir > Pt > Ru > Rh (5). Contudo, a adição de ferro ou de estanho nos catalisadores a base de metais do grupo VIII pode modificar a atividade e a seletividade destes metais quando aplicados na hidrogenação seletiva de compostos orgânicos, tais como na hidrogenação de aldeídos α , β -insaturados. De fato, a primeira tentativa em hidrogenar seletivamente o aldeído cinâmico, descrita na literatura (10), foi realizada na presença do catalisador óxido de platina não suportado, que se mostrou não seletivo. Contudo, a adição de íons metálicos na forma de cloreto de ferro (II) e acetato de zinco neste catalisador melhorou a seletividade a álcool cinâmico.

Neste sentido, neste trabalho, foram preparados catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru-Fe/Al₂O₃, pelo método sol-gel com o objetivo de avaliar a suas atividades e seletividades na hidrogenação seletiva do aldeído cinâmico a álcool cinâmico.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os precursores metálicos empregados para preparar os catalisadores sol-gel foram o cloreto de rutênio(III) hidratado (RuCl₃.xH₂O) da Aldrich, cloreto de ferro anidro (FeCl₃) com pureza > 98%, da Merck e isopropóxido de alumínio [Al(O_{iso}-C₃H₇)₃] com pureza > 98%, da Aldrich. Os solventes usados na preparação dos catalisadores foram hexileno glicol (2-metil-2,4-pentanodiol) (C₆H₁₄O₂), pureza > 99%, da Aldrich e etanol absoluto (C₂H₅OH), pureza > 99%, da Merck.

O catalisador monometálico (Ru/Al₂O₃) foi preparado a fim de se obter uma carga metálica nominal de 2%, em massa, de rutênio. O catalisador de Ru-Fe/Al₂O₃ foi preparado para se obter uma razão atômica Ru:Fe de 1:2, correspondendo a 2%Ru e 2,2%Fe, em massa.

O método da mistura química envolve as seguintes etapas: complexação dos precursores, solidificação por resfriamento e secagem. Basicamente o método consistiu em dissolver a quantidade necessária do sal precursor em etanol absoluto (no caso do catalisador bimetálico, fez-se a dissolução dos sais precursores em recipientes

separados para em seguida serem misturados) e, sobre esta adicionou-se lentamente o hexileno glicol, com leve aquecimento (45°C). Após a adição do hexileno glicol, na temperatura de 90°C, o isopropóxido de alumínio foi adicionado na quantidade necessária para preparar o catalisador com a composição desejada. Finalmente, o gel foi obtido por hidrólise com água desionizada. O gel foi mantido sob agitação durante 3 horas. O excesso de solvente foi eliminado por evaporação a vácuo, no evaporador rotatório, com ligeiro aquecimento (80°C). Em seguida, o gel foi submetido à etapa de secagem, realizada em um aparelho de destilação a vácuo, no qual a temperatura foi elevada lentamente da temperatura ambiente até 170°C, com a finalidade de permitir a evaporação dos solventes mais leves (etanol e água) seguida da evaporação do hexileno glicol, mais pesado, evitando desta forma, a formação excessiva de líquido na superfície do sólido e arraste do mesmo para o interior da linha de vácuo. O tempo total de realização deste procedimento foi de 10 horas, seguido de mais 24 horas de secagem em linha de alto vácuo a 170°C.

Após a etapa de secagem, os catalisadores foram calcinados em atmosfera oxidante de ar sintético, dentro de uma célula de quartzo, inserida em um forno cilíndrico vertical, durante um período de 4 horas e à temperatura de 450°C. Esta temperatura foi atingida mediante velocidade de aquecimento de 10°C/min e a vazão de ar sintético utilizada foi de 50mL/min. Em seguida, os catalisadores calcinados foram reduzidos, utilizando-se o mesmo aparelho da calcinação, porém, em atmosfera redutora (2% H₂ - 98% N₂) durante 4 horas a 400°C. A temperatura de 400°C foi atingida com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min para uma vazão da mistura redutora de 40mL/min.

Caracterização

Área superficial específica (área B.E.T.): A área superficial específica (método B.E.T.) dos catalisadores foi determinada por meio de medidas de adsorção física à temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) em dois equipamentos distintos: o modelo FlowSorb II 2300 da MICROMERITICS e o outro o Medidor de Área Superficial C.G. 2000, desenvolvido pela C.G. Instrumentos Científicos Ltda, com o objetivo de verificar a reprodutibilidade dos resultados. No primeiro equipamento as amostras dos precursores óxidos foram submetidas a um tratamento térmico na temperatura de 150°C por 30 min, na presença de uma mistura gasosa contendo 13% de hélio e 87% de nitrogênio e no segundo equipamento, as amostras dos precursores óxidos foram tratadas na mesma temperatura pelo mesmo período, porém sob atmosfera de nitrogênio puro. O objetivo deste tratamento é eliminar possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

Análise termogravimétrica (ATG): O equipamento empregado para realizar as análises de ATG foi uma microbalança PERKIN-ELMER modelo TGA7, e os resultados foram obtidos na forma de termogramas. A massa de sólido utilizada nos ensaios foi de 10 mg, sendo empregada uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, para todos os experimentos. A vazão do gás de tratamento, uma mistura gasosa oxidante de ar sintético, foi mantida em 25 mL/min. A faixa de temperatura da análise se encontrou entre 50°C e 900°C. As análises de ATG foram realizadas para todos os catalisadores, não calcinados, previamente secos de modo a remover qualquer umidade existente em sua superfície.

Redução à Temperatura Programada (RTP): Nos ensaios com RTP cerca de 100mg do catalisador calcinado, foram introduzidos em um reator de quartzo em forma de U, alimentado com uma mistura gás redutor contendo 2% de H₂ e 98% de N₂, a uma vazão de 30 mL/min. O aumento de temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 900°C. Ao longo da análise foram registrados simultaneamente o consumo de hidrogênio, por meio de medidas de condutividade térmica, e a temperatura da amostra. As análises de RTP foram realizadas tanto para os catalisadores quanto para o suporte.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator Parr semibatelada, de aço inoxidável 316, com capacidade de 300 mL, na presença de 600mg de 2%Ru/Al₂O₃ ou de 2%Ru-2,2%Fe/Al₂O₃ secos, calcinados e reduzidos como descrito anteriormente, na temperatura de reação de 150°C e 50 bar de pressão de hidrogênio sob agitação constante de 1700 rpm. O meio reacional era constituído de 10,5g de aldeído cinâmico dissolvidos em 70g de álcool isopropílico. O tempo máximo de reação foi de 6 horas e foram retiradas amostras em tempos intermediários para posterior análise cromatográfica e acompanhamento da reação.

Análise cromatográfica

A análise dos produtos da reação foi realizada por cromatografia gasosa, usando um aparelho Varian 3300 e coluna capilar DB-5. Os produtos da reação foram identificados por meio da utilização do método do Padrão Interno, sendo o n-tetradecano usado como padrão interno para quantificar os produtos formados. Assim, de acordo com definições da literatura (11), foi possível determinar a conversão (C), correspondente à fração de aldeído cinâmico (ALDC) consumida, calculada por meio da equação (1) e o rendimento (R), representando a fração de aldeído cinâmico reagido que

se transformou no produto P, calculado por meio da equação (2).

$$C(\%) = \left(\frac{[ALDC]_i - [ALDC]_f}{[ALDC]_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$R(\%) = \left(\frac{[P]_f}{[ALDC]_i - [ALDC]_f} \right) \times 100 \quad (2)$$

sendo que:

[P]_t = concentração do produto P no tempo "t", em mol/kg de solução;

[ALDC]₀ = concentração inicial de aldeído cinâmico (t=0), em mol/kg de solução;

[ALDC]_t = concentração de aldeído cinâmico no tempo "t", em mol/kg de solução.

Resultados e Discussão

Caracterização

Área superficial específica (área B.E.T.): Os valores da área superficial específica para os catalisadores preparados pelo método sol-gel, bem como para a alumina também preparada pelo mesmo método, calcinados em atmosfera oxidante de ar sintético a 450°C por 4 horas e também para aqueles somente secos à pressão reduzida por 24 horas (referidos como não calcinados), são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Área superficial específica da alumina e dos catalisadores sol-gel (± 10%)

Material	Área Superficial Específica (B.E.T.) (m ² /g)	
	Não Calcinado	Calcinado
Suporte (Al ₂ O ₃)	455	375
2%Ru/Al ₂ O ₃	745	442
2%Fe/Al ₂ O ₃	494	414
2%Ru-2,2%Fe/Al ₂ O ₃	410	344

De acordo com os resultados obtidos, os catalisadores apresentam elevados valores para a área superficial específica, tanto os catalisadores calcinados como os não calcinados. Observa-se pela tabela que o catalisador 2%Ru/Al₂O₃ não calcinado apresenta uma área superficial específica maior do que a da alumina pura

também não calcinada, o que leva a crer que o tamanho das partículas deste catalisador são menores do que os da alumina. Para os demais catalisadores, o valor da área superficial é da mesma ordem de grandeza do que o da alumina.

Por outro lado, quando estes materiais sofrem tratamentos térmicos de calcinação a temperaturas elevadas (450°C), os valores obtidos para suas áreas superficiais são menores do que os obtidos para os catalisadores não calcinados, porém da mesma ordem de grandeza, para todos os materiais analisados. Isto certamente se deve ao fato de que, com o aquecimento, ocorreu uma aglomeração das partículas, diminuindo desta forma a área superficial dos catalisadores.

Os valores obtidos para a área superficial específica estão de acordo com os valores citados na literatura (2), o que confirma que o método sol-gel permite preparar catalisadores com elevada área superficial específica.

Análise termogravimétrica (ATG): Os perfis de ATG dos catalisadores sol-gel 2%Ru/Al₂O₃, 2%Fe/Al₂O₃, 2%Ru-2,2%Fe/Al₂O₃ e Al₂O₃ mostram que ocorreu perda de massa em diferentes regiões de temperaturas; região de baixas temperaturas, entre 100°C e 180°C, e região de altas temperaturas, entre 300°C e 450°C. Os picos que aparecem na região de baixas temperaturas correspondem à perda de água adsorvida na superfície dos catalisadores, à perda de água das intercâmbios e etanol adsorvidos na matriz gelatinosa. Os picos que aparecem na região de altas temperaturas podem ser atribuídos à eliminação de cloro, proveniente do sal precursor e à liberação de resíduos orgânicos ligados quimicamente na estrutura do gel, principalmente resíduos de dióis, usados na preparação dos catalisadores, conduzindo à formação de óxidos e óxidos mistos. Por outro lado, os catalisadores continuam perdendo massa com o aquecimento programado para temperaturas superiores a 450°C. Esta lenta perda de massa observada pode ser atribuída à eliminação gradual dos dióis residuais usados na preparação dos catalisadores que estão ligados mais fortemente com a alumina, produzindo catalisadores muito porosos (4).

Redução a Temperatura Programada (RTP): Os resultados obtidos com as análises RTP mostram que tanto o rutênio quanto o ferro se encontram na superfície da alumina em um estado de oxidação que se reduz em uma etapa simples. O catalisador monometálico de Ru/Al₂O₃ apresenta um pico de redução na faixa de temperatura entre 175-250°C, com um máximo a cerca de 210°C. Para o catalisador Fe/Al₂O₃, o perfil de RTP mostra um pico de redução com máximo de temperatura em aproximadamente 450°C atribuído à redução do Fe^(III) → Fe^(II). Estes resultados estão de acordo com os obtidos na literatura (12) nos quais o RuO₂ suportado em alumina, preparado pelo método da impregnação, é

reduzido na faixa de temperatura de 178-265°C, com máximo por volta de 200°C.

Por outro lado, o perfil de RTP obtido para o catalisador bimetalico 2%Ru-2,2%Fe/Al₂O₃ mostra um pico de redução a 220°C, atribuído à redução do rutênio e outro pico de redução a 350°C, atribuído à redução do ferro, evidenciando que a presença de rutênio facilita a redução do ferro (4).

De fato estudos (13) realizados sobre a redução do ferro e de rutênio-ferro suportados em alumina usando técnicas de RTP mostram a ocorrência de um único pico de redução à 454°C correspondente a redução do ferro (III) a ferro (II).

Testes Catalíticos

Catalisador monometálico

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os resultados obtidos com a hidrogenação do aldeído cinâmico (ALDC) a álcool cinâmico (ALCC), aldeído hidrocinâmico (ALDH) e álcool hidrocinâmico (ALCH) na presença do catalisador sol-gel 2%Ru/Al₂O₃, seco a vácuo, calcinado a 450°C por 4 horas e reduzido a 400°C por 4 horas.

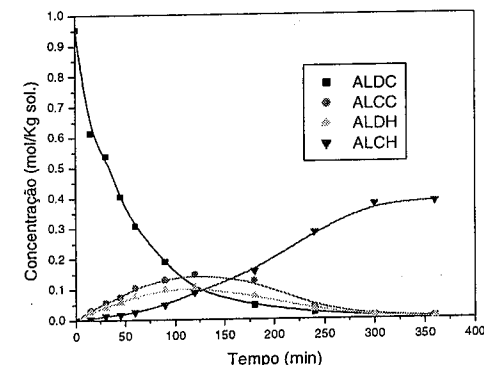


Figura 1. Variação da Concentração de Reagente (ALDC) e Produtos (ALCC, ALDH e ALCH) com o Tempo de Reação na Presença de 2%Ru/Al₂O₃.

Observa-se pela Figura 1 que nas condições do teste, a hidrogenação do aldeído ocorre rapidamente conduzindo à formação de álcool cinâmico, aldeído hidrocinâmico e álcool hidrocinâmico. Observa-se ainda pela figura que a formação do álcool cinâmico e do aldeído hidrocinâmico atingem sua concentração máxima em aproximadamente 120 min de reação. Por outro lado, a conversão máxima obtida para o aldeído cinâmico foi de 99% para 6 horas de reação. Contudo, com o tempo de reação, continua a ocorrer a hidrogenação dos produtos da reação com formação de produtos não identificados, por não se

dispor dos padrões puros para a calibração do cromatógrafo.

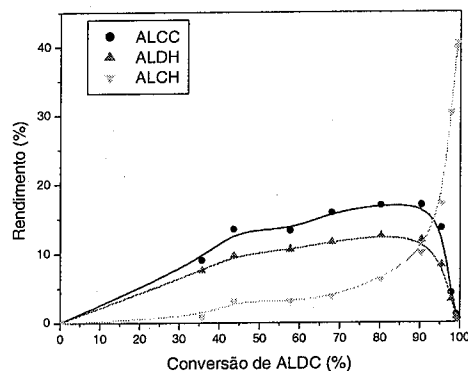


Figura 2. Variação do Rendimento a Produtos (ALCC, ALDH e ALCH) com a Conversão de Reagente (ALDC) na presença do catalisador 2%Ru/Al₂O₃.

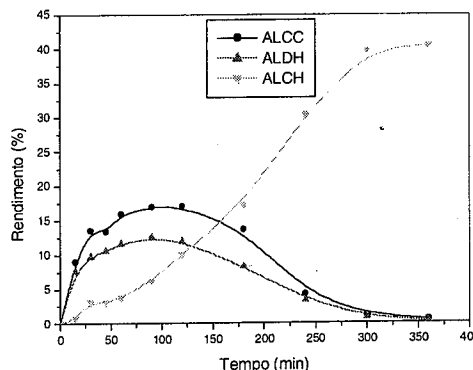


Figura 3. Variação do Rendimento a Produtos (ALCC, ALDH e ALCH) com o Tempo de Reação na presença do catalisador 2%Ru/Al₂O₃.

Os resultados apresentados nas Figuras 2 e 3 mostram que o rendimento a álcool cinâmico (ALCC) e a aldeído hidrocinâmico (ALDH) atingem seu valor máximo (17% e 12% respectivamente) nos primeiros minutos da reação (120 min) para uma conversão de aldeído cinâmico de 90%. A partir desses valores, o rendimento a álcool cinâmico e a aldeído hidrocinâmico decrescem até um valor próximo de zero para 6 horas de reação.

O rendimento a álcool hidrocinâmico atinge seu valor máximo (40%) aos 360 min de reação, sendo que nos primeiros 120 min de reação a sua formação foi muito baixa. Contudo, aumentando posteriormente com o tempo de reação, o que indica que tanto o álcool cinâmico quanto o aldeído hidrocinâmico são hidrogenados a álcool hidrocinâmico com o desenvolvimento da reação.

Teste Catalítico – Catalisador bimetalítico

As Figuras 4, 5, e 6 apresentam os resultados obtidos com a hidrogenação do aldeído cinâmico na presença do catalisador sol-gel 2%Ru-2,2%Fe/Al₂O₃, seco a vácuo, calcinado a 450°C por 4 horas e reduzido a 400°C por 4 horas.

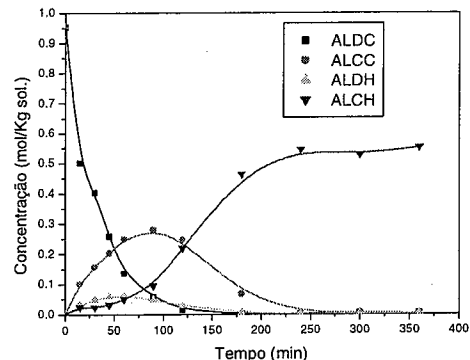


Figura 4. Variação da Concentração de Reagente (ALDC) e Produtos (ALCC, ALDH e ALCH) com o Tempo de Reação sobre o catalisador 2%Ru-2,2%Fe/Al₂O₃.

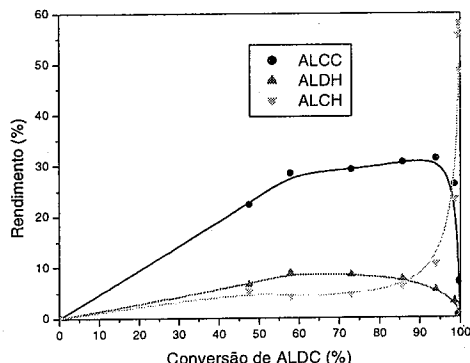


Figura 5. Variação do Rendimento a Produtos (ALCC, ALDH e ALCH) com a Conversão de Reagente (ALDC) na presença de 2%Ru-2,2%Fe/Al₂O₃.

Observa-se pela figura 4 que nas condições do teste, ocorre a hidrogenação do aldeído conduzindo à formação

de álcool cinâmico, aldeído hidrocinâmico e álcool hidrocinâmico. A formação do álcool cinâmico e do aldeído hidrocinâmico atinge sua concentração máxima em torno de 90 min de reação. A conversão máxima obtida para o aldeído cinâmico foi de 99% e ocorreu para 3 horas de reação, diferindo do catalisador monometálico, que atingiu uma conversão de 90% para 6 horas de reação.

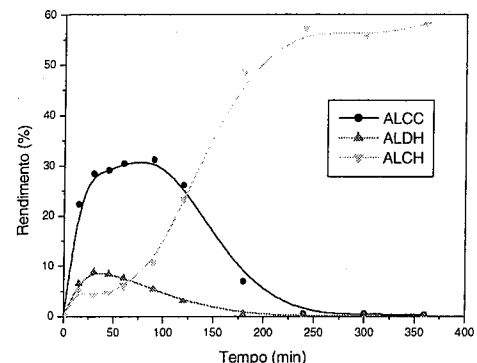


Figura 6. Variação do Rendimento a Produtos (ALCC, ALDH e ALCH) com o Tempo de Reação sobre o catalisador 2%Ru-2,2%Fe/Al₂O₃.

As Figuras 5 e 6 mostram que o rendimento máximo a álcool cinâmico (31%) ocorre nos primeiros 90 min de reação para uma conversão de aldeído cinâmico de 94% e o rendimento máximo a aldeído hidrocinâmico (9%) ocorre nos primeiros 30 minutos da reação para uma conversão de 58% de aldeído cinâmico. Porém, com o desenvolvimento da reação, ambos decrescem alcançando um valor extremamente pequeno (aproximadamente zero) para 6 horas de reação. Por outro lado, o rendimento a álcool hidrocinâmico é pequeno no início da reação, cerca de 10% para os primeiros 90 min de reação. Contudo, aumenta bruscamente atingindo 60% para 6 horas de reação.

A presença do ferro alterou consideravelmente o desempenho do catalisador em termos de atividade. O catalisador bimetalítico se mostrou mais ativo na hidrogenação do aldeído cinâmico, atingindo a mesma conversão máxima que o catalisador monometálico (99%), na metade do tempo de reação. Contudo, ambos os catalisadores se mostraram não seletivos à formação de álcool cinâmico, produto desejado, embora seletivos à formação de álcool hidrocinâmico.

As análises cromatográficas revelaram a existência de outros produtos provenientes da reação, durante todo o teste reacional, para ambos os catalisadores estudados. Contudo, estes produtos não puderam ser identificados

por não se dispor dos padrões puros para a calibração do cromatógrafo.

Conclusões

A área superficial dos catalisadores diminui com o tratamento térmico de calcinação, devido provavelmente a aglomeração das partículas com o aquecimento.

O catalisador bimetalítico se mostrou mais ativo na hidrogenação do aldeído cinâmico, atingindo 99% de conversão para 3 horas de reação, enquanto que o catalisador monometálico atingiu 99% de conversão em 6 horas de reação.

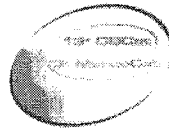
Ambos os catalisadores, monometálico e bimetalítico, não foram seletivos à formação do álcool cinâmico. Logo, não são indicados para este tipo de reação, que visa apenas a redução da dupla ligação carbonílica e não da dupla ligação olefínica.

Agradecimentos

Ao PET (Programa de Educação Tutorial) e ao DEQ/UEM.

Referências Bibliográficas

1. L. Pauling, *The Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, 1967.
2. Shu-Ichi Niwa; F. Mizukami; S. Ioyama; T. Tsuchiya; K. Shimizu; S. Imai; J. Imamura *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1986**, *36*, 236-246.
3. O. A. A. dos Santos, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
4. C. G. Alonso, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2003.
5. V. Ponc *Appl. Catal. A: General*, **1997**, *149*, 27-48.
6. M. J. Mendes; O. A. A. Santos; E. Jordão; A. M. Silva *Appl. Catal. A: General*, **2001**, *217*, 253-262.
7. A. M. Silva; O. A. A. Santos; M. J. Mendes; E. Jordão; M. A. Fraga *Appl. Catal. A: General*, **2003**, *241*, 155-165.
8. S. Mahmoud; A. Hammoudeh; S. Gharaibeh; J. Melsheimer *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2002**, *178*, 161-167.
9. M. L. Toebes; F. F. Prinsloo; J. H. Bitter; A. J. Dillen; K. P. Jong *J. Catal.*, **2003**, *214*, 78-87.
10. W. F. Tuley; R. Adams *J. Am. Chem. Soc.*, **1925**, *47*, 3061-3068.
11. H. Scott Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.
12. L. Jinxiang; Y. Lixin; G. Shiuying; H. Lijian; T. Renyuan; L. Dongbai *Thermochimica Acta*, **1988**, *123*, 121-133.
13. F. J. Berry; L. Liwu; W. Chengyu; T. Renyuan; Z. Su; L. Donbai *J. Chem. Soc. Faraday trans I*, **1985**, *81*, 2293-2305.



Hidrogenação seletiva do mirceno catalisada por Pd-SiO₂/sol-gel

Patricia A. Robles-Dutenhefner¹, Marcelo G. Speziali², Edésia M.B. de Sousa¹, Eduardo N. dos Santos², Elena V. Gusevskaya^{2*}

¹Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN/CNEN, R. Mario Werneck s/n, Campus Universitário, UFMG, 30123-970, Belo Horizonte, MG.

²Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

* Autor para correspondências, e-mail: elena@ufmg.br, FAX: 0055-31-499-5700

Resumo-Abstract

Foram preparados pelo método sol-gel compostos de SiO₂ dopados com paládio. Os materiais foram caracterizados através das técnicas de difração de raios X, adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. O desempenho catalítico dos géis foi avaliado em reações de hidrogenação seletiva do mirceno. Os catalisadores tratados termicamente a 1100°C apresentaram os melhores resultados. Obteve-se alta seletividade (90-98%) para os produtos mono hidrogenados (quatro isômeros) mesmo com alta conversão do substrato (>90%).

Composites of SiO₂ doped with palladium were prepared by a sol-gel method. The materials were characterized by a powder X-Ray diffraction, nitrogen adsorption and scanning electronic microscopy. Catalytic behavior of the gels in the selective hydrogenation of myrcene was investigated. The catalyst treated at 1100°C showed the best results. High selectivity (90-98%) for monohydrogenated products (four isomers) was achieved even at high conversions of the substrate (>90%).

Introdução

A hidrogenação seletiva de dienos conjugados é uma reação de grande importância na indústria da química fina e em síntese orgânica (1-5). Particularmente, a hidrogenação seletiva de monoterpenos de ocorrência natural representa uma rota promissora para a produção de compostos que podem posteriormente ser funcionalizados a derivados oxigenados, os quais possuem grande importância para as indústrias farmacêuticas, de aromas e flavorizantes (6-9).

O mirceno é um monoterpene acíclico polinsaturado, de ocorrência natural, contendo três duplas ligações C=C, duas das quais conjugadas. O mirceno é facilmente obtido industrialmente pela pirólise do β-pineno, um dos constituintes majoritários do óleo terpenóico (9,10). A mono-hidrogenação seletiva do mirceno produz diolefinas que podem ser funcionalizadas seletivamente através de oxidações ou hidroformilação. Entretanto a hidrogenação deste monoterpene tem sido pouco estudada (11-14). Ultimamente nosso grupo tem se envolvido no estudo da hidrogenação seletiva de dienos conjugados catalisada por metais de transição (15,16). Recentemente foi realizado um estudo da hidrogenação

seletiva do mirceno catalisada por complexos solúveis de Ru, Cr, Ir e Rh (17, 18).

Grande parte de processos e aplicações nas indústrias farmacêuticas, agroquímicas e petroquímicas está baseada na hidrogenação catalítica de hidrocarbonetos insaturados utilizando catalisadores heterogêneos (19). Sistemas de metal/óxido suportado em substratos preparados pelo método sol-gel formam uma classe desses catalisadores. O método sol-gel possui um grande potencial para a preparação de materiais, permitindo o controle nanoestrutural de cerâmicas (20). Os materiais obtidos por esse método apresentam elevada área superficial, porosidade controlada e permite a incorporação de diferentes componentes altamente dispersos na matriz (21). Trabalhos anteriores do grupo relatam a aplicação desses catalisadores na oxifuncionalização de monoterpenos (22-24). Neste trabalho, descrevemos a hidrogenação seletiva do mirceno em fase líquida catalisada por Pd-SiO₂ obtido pelo processo sol-gel.

Experimental

Síntese dos catalisadores de Pd-SiO₂

Os catalisadores foram preparados através do método sol-gel utilizando como precursores o Si(OEt)₄ (TEOS) e o sal PdCl₂ (1% e 3% mol, 1,5% p/p e 4,6% p/p respectivamente). O sol foi obtido a partir da mistura do TEOS com etanol e água numa razão molar de 1/3/10, contendo HCl e HF como catalisadores. Os géis, que foram obtidos à temperatura ambiente foram secos a 110°C durante 48 horas e tratados termicamente nas temperaturas de 110, 300 e 1100°C. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex-3034. O raio médio de poros, a porosidade e a área específica foram avaliados pela medida de adsorção de nitrogênio em um equipamento Autosorb-Quantachrome NOVA 1200. O gás nitrogênio foi utilizado em um ciclo de adsorção e dessorção com 22 pontos por ciclo. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram feitas em um equipamento JSM, modelo 840-A, com um acelerador de voltagem de 20 Kv e fonte de elétrons a uma energia de 1 a 40 KeV; as amostras foram recobertas por uma película de ouro e submetidas a um aumento de 100.000 vezes.

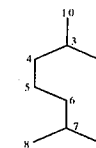
Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em uma autoclave Parr modelo 4565, adaptada com um amostrador de fase líquida. O catalisador, Pd-SiO₂ foi adicionado à solução de ciclohexano e mirceno. A solução foi transferida para a autoclave, a qual foi fechada, purgada, pressurizada com hidrogênio até 20 atm e aquecida até a temperatura de trabalho (60-100°C). A válvula de adição do substrato foi aberta e após 2 min foi retirada uma amostra líquida. Outras amostras foram retiradas a 15 min, 30 min e a cada hora, até no máximo quatro horas.

As reações foram monitoradas por cromatografia a gás (GC) em um cromatógrafo Shimadzu 14B equipado com uma coluna capilar Carbowax 20 M e com detector de ionização de chama.

Caracterização dos produtos

Os produtos foram identificados por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (Hewlett-Packard MSD 5890/series II, I.E. a 70 eV). Os compostos 2-7 foram analisados como uma mistura em diferentes proporções por RMN ¹H e ¹³C{¹H} (Bruker Advance DXR 400 espectrômetro, TMS, CDCl₃). Baseando se na análise de espectros de misturas de várias proporções foram propostas as estruturas dos compostos 2-7 apresentadas no Esquema 1. As atribuições de sinais de hidrogênio e carbono foram obtidas através de experimentos de RMN de COSY, HMQC (¹H, ¹³C) e DEPT. A simulação dos espectros de RMN realizada com o programa ADC/CNMR está de acordo com as atribuições realizadas.



Dados espectroscópicos para 2. MS (m/z) int. rel.): 142/1 (M⁺), 127/1 (M⁺-CH₃), 113/10, 85/8, 71/66, 57/100, 56/32. ¹H-NMR, δ_H (J, Hz): 0,85 (b.s, 6H, C¹H₃, C¹⁰H₃); 0,87 (b.l.s, 6H, C⁸H₃, C⁹H₃); 1,12-1,16 (m, 4H, C²H₂, C⁶H₂); 1,23-1,27 (m, 2H, C⁵H₂); 1,28-1,35 (m, 3H, C⁴H₂, C³H); 1,47-1,57 (m, 1H, C⁷H). ¹³C-NMR, δ_C: 11,45 (C¹), 19,29 (C¹⁰), 22,68 (C⁸), 22,76 (C⁹), 24,90 (C⁵), 28,06 (C⁷), 29,60 (C²), 34,52 (C³), 36,97 (C⁴), 39,47 (C⁶).

Dados espectroscópicos para 3. MS (m/z) int. rel.): 140/15 (M⁺), 111/6, 83/16, 69/100, 55/76. ¹H-NMR, δ_H (J, Hz): 0,85 (b.s, 6H, C¹H₃, C¹⁰H₃); 1,12-1,16 (m, 2H, C²H₂); 1,27-1,35 (m, 3H, C²H₂, C³H); 1,60 (s, 3H, C⁸H₃); 1,67 (m, 3H, C⁹H₃); 2,05-2,25 (m, 2H, C⁵H₂); 5,08-5,15 (m, 1H, C⁶H₂). ¹³C-NMR, δ_C: 11,42 (C¹), 19,92 (C¹⁰), 17,60 (C⁸), 26,01 (C⁹), 31,52 (C²), 26,60 (C⁵), 35,71 (C⁴), 34,20 (C³), 124,40 (C⁶), 131,01 (C⁷).

Dados espectroscópicos para 4. MS (m/z) int. rel.): 138/4 (M⁺), 95/32, 82/44, 67/76, 56/100. ¹H-NMR, δ_H (J, Hz): 0,98 (d, 3H, C¹⁰H₃, ³J₁₀₋₃=6,7); 1,25-1,35 (m, 2H, C⁴H₂); 1,61 (s, 3H, C⁸H₃); 1,67 (m, 3H, C⁹H₃); 2,05-2,25 (m, 3H, C²H₂, C⁶H₂); 5,08-5,15 (m, 1H, C⁶H₂); 4,91 (d, 1H, C¹H, ³J₁₋₂=11,0); 5,00 (d, 1H, C¹H, ³J₁₋₂=18,0); 5,69 (ddd, 1H, C²H, ³J₂₋₁=18,0; ³J₂₋₁=11,0; ³J₂₋₃=5,0). ¹³C-NMR, δ_C: 17,60 (C¹), 20,18 (C¹⁰), 25,70 (C⁸), 36,84 (C⁹), 26,61 (C⁵), 37,44 (C³), 112,50 (C⁴), 125,18 (C⁶), 131,25 (C⁷), 144,77 (C²).

Dados espectroscópicos para 5. MS (m/z) int. rel.): 138/2 (M⁺), 123/4, 109/12, 95/26, 69/100, 53/14. ¹H-NMR, δ_H (J, Hz): 1,03 (t, 3H, C¹H₃, ³J₁₋₂=7,4); 1,61 (s, 3H, C⁸H₃); 1,68 (m, 3H, C⁹H₃); 2,05-2,25 (m, 6H, C²H₂, C⁴H₂, C⁵H₂); 5,08-5,15 (m, 1H, C⁶H₂); 4,71 (b.s, 2H, C¹⁰H₃). ¹³C-NMR, δ_C: 12,41 (C¹), 17,60 (C⁸), 25,70 (C⁹), 26,82 (C⁵), 28,92 (C²), 36,33 (C⁴), 107,57 (C¹⁰), 124,35 (C⁶), 131,47 (C⁷), 151,43 (C³).

Dados espectroscópicos para 6. MS (m/z) int. rel.): 138/2 (M⁺), 123/4, 95/26, 69/100, 53/12. ¹H-NMR, δ_H (J, Hz): 1,56 (dd, 3H, C¹H₃, ³J₁₋₂=6,6, ³J₁₋₁₀=1,6); 1,61 (s, 3H, C⁸H₃); 1,67 (s, 6H, C¹⁰H₃, C⁹H₃); 2,05-2,20 (m, 4H, C⁴H₂, C⁵H₂); 5,08-5,15 (m, 1H, C⁶H₂); 5,20 (dq, 1H, C²H, ³J₂₋₁=6,6; ⁴J₂₋₁₀=1,4). ¹³C-NMR, δ_C: 13,22 (C¹), 17,67 (C⁸), 23,41 (C¹⁰), 25,70 (C⁹), 26,41 (C⁵), 31,64 (C⁴), 119,07 (C²), 124,50 (C⁶), 131,47 (C⁷), 135,98 (C³).

Dados espectroscópicos para 7. MS (m/z) int. rel.): 138/2 (M⁺), 123/8, 95/24, 69/100, 53/12. ¹H-NMR, δ_H (J, Hz): 1,59 (br.s, 3H, C¹H₃); 1,61 (s, 3H, C⁸H₃); 1,67 (s, 6H, C¹⁰H₃, C⁹H₃); 2,05-2,20 (m, 4H, C⁴H₂, C⁵H₂); 5,08-5,15 (m, 1H, C⁶H₂); 5,15-5,25 (m, 1H,

C^2H). ^{13}C -NMR, δ_c : 13,35 (C^1), 17,60 (C^8), 23,41 (C^{10}), 25,70 (C^9), 26,45 (C^3), 39,79 (C^4), 118,29 (C^2), 124,23 (C^6), 131,76 (C^7), 135,80 (C^5).

Resultados e Discussão

Difração de raios X (DRX)

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X para os géis de paládio tratados termicamente a 110, 300 e 1100°C. Observa-se que para todas as amostras ocorre a presença da fase de Pd(0) (a), indicando que o Pd(II) foi reduzido durante o processo de secagem e sinterização. Percebe-se ainda um pequeno aumento na intensidade da amplitude do pico referente a essa fase com o aumento da temperatura de tratamento de 110 para 1100°C. A matriz de sílica dopada revelou a fase SiO_2 totalmente amorfa inclusive na temperatura de tratamento de 1100°C.

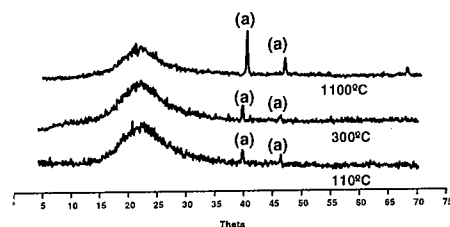


Figura 1 Difratogramas de raios X dos géis de Pd-SiO₂ (1% mol) tratados termicamente a 110, 300 e 1100°C. (a) Pd(0).

Caracterização microestrutural

A Tabela 1 mostra os valores das características texturais obtidas por adsorção de N₂, através da técnica BET, como área superficial, tamanho médio dos poros e volume de poros.

Tabela 1. Características texturais obtidas por adsorção de N₂ das amostras de Pd-SiO₂ tratadas em diferentes temperaturas.

Temp. tratam. (°C)	Área superficial específica (m ² /g)		Volume total de poros (cm ³ /g)		Diâmetro médio de poros (Å)	
	1% Pd	3% Pd	1% Pd	3% Pd	1% Pd	3% Pd
110	330	217	0,98	1,21	120	223
300	311	208	1,03	1,12	164	218
1100	15	16	0,08	0,09	109	120

O efeito do tratamento térmico nas características texturais dos catalisadores pode ser avaliado a partir dos dados da Tabela 1. A retenção de compostos orgânicos

no xerogel resultante apresenta uma série de efeitos na textura do material. A 110°C a amostra apresenta uma certa quantidade de orgânicos retidos na rede. Quando tratados a temperaturas mais elevadas, ocorre uma perda de massa e de material contido nos espaços vazios, isso contribui para a elevação do diâmetro médio de poros (Tabela 1, de 110°C para 300°C). A partir do tratamento térmico de 300°C, as amostras iniciam o processo de densificação, onde os poros sofrem gradualmente o colapso com o aumento da temperatura, causando grandes contrações nas amostras (24, 25). Na temperatura de tratamento térmico de 1100°C ocorreu uma densificação do material, o que resultou em uma pequena área superficial para esses materiais. Entretanto, as amostras contendo 3% Pd (mol) são menos dependentes da temperatura de tratamento, particularmente entre as amostras tratadas a 110°C e 300°C, nas quais não ocorre uma queda tão drástica nos valores de área superficial e volume total de poros. A estabilidade desses materiais deve-se provavelmente a um reforço da estrutura do siloxano com a introdução de mais partículas de paládio na matriz (24,2 6) o que, possivelmente causa mudanças menos acentuadas. Já para a temperatura de tratamento de 1100°C, como esperado, o efeito de densificação torna-se bem significativo para todas as amostras.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias para as amostras estão apresentadas nas Figura 2(a), 2(b) e 2(c).

As partículas presentes nas amostras são submicrométricas e de forma arredondada e sem orientação específica. Com o aumento da temperatura de tratamento diminuiu a dispersão das partículas devido ao adensamento do material e formação de aglomerados de partículas.

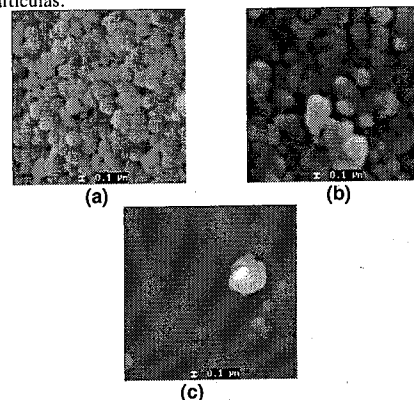
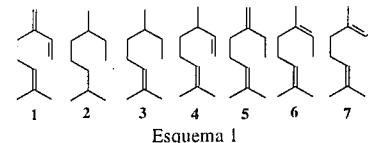


Figura 2. Micrografias obtidas pela análise de MEV das amostras de Pd-SiO₂ (1% mol) tratadas termicamente a (a) 110°C, (b) 300°C e (c) 1100°C respectivamente.

Testes catalíticos

O Esquema 1 mostra o mirceno (1) e os produtos obtidos da hidrogenação (2-7) catalisada por Pd-SiO₂:



A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos nos testes catalíticos nos quais utilizou-se o catalisador 1% (mol) Pd-SiO₂.

Os resultados obtidos utilizando-se o catalisador tratado a 300°C 1% Pd-SiO₂ (Tabela 2, exp. 1, 2 e 6) mostram que em todos os casos, ocorreu a hidrogenação rápida e total do mirceno (1), formando o produto trihidrogenado 2, o que demonstra que para este caso, o catalisador foi extremamente ativo levando à hidrogenação exaustiva do mirceno, independente da temperatura de reação ou da massa de catalisador. Este comportamento pode ser atribuído às características texturais do catalisador, uma vez que possui uma área superficial de 311 m²/g o que provavelmente favorece a disponibilidade das partículas de paládio para o substrato. O comportamento deste catalisador é similar do catalisador comercial Pd/C testado na hidrogenação do mirceno em nosso trabalho anterior (17).

Nos experimentos com o catalisador tratado a 1100°C (1% Pd-SiO₂) observa-se que a reação de monohidrogenação foi favorecida, principalmente para o produto monohidrogenado 5 (exemplo: Tabela 2, exp. 5 e 7). Na tentativa de encontrar as melhores condições de reação visando aumentar tanto a conversão de 1 como a seletividade em relação aos produtos monohidrogenados 4-7 foram realizados vários experimentos, nos quais variou-se a temperatura da reação e a massa utilizada de catalisador.

Observa-se que o aumento de massa de catalisador praticamente não acelera a reação a 80°C (Tabela 2, exp. 4 vs. 7 e 9). Isso permite sugerir que o processo não está acontecendo sob o controle cinético e está sendo controlado por transporte de massa, a difusão. É importante notar, que a seletividade para os produtos monohidrogenados 4-7 tende a melhorar quanto maior a massa do catalisador utilizada, atingindo o excelente valor de 98% (Tabela 2, exp. 9). Convém ressaltar que

com o catalisador tratado a 1100°C é possível obter seletividades em torno de 97-98% com a conversão do mirceno praticamente completa. Nota-se também que a seletividade para o produto dihidrogenado 3 não ultrapassa o valor de 7% (Tabela 2, exp.5), indicando que não ocorre a hidrogenação dos produtos 4-7 na mesma rapidez que ocorre a hidrogenação do mirceno 1. A rapidez da reação também não é afetada pela variação da temperatura de reação (60°C, 80°C e 100°C), o que mais uma vez indica que a reação é limitada pela difusão (Tabela 2, exp. 3-5).

Os melhores resultados para esta série de reações atingem o valor de 93% de conversão de (1) com seletividade de 94% para 4-7 em 1 hora de reação a 60°C utilizando 0,1 g do catalisador 1100°C/Pd-SiO₂ (Tabela 2, exp. 3) ou 93% de conversão de (1) com 93% de seletividade para os produtos (4-7) em 30 minutos a 100°C, utilizando 0,1 g do catalisador tratado a 1100°C na temperatura de reação de 100°C (Tabela 2, exp. 5).

É importante ressaltar que o catalisador 1%/Pd-SiO₂/1100°C é ativo somente na monohidrogenação das duplas conjugadas do mirceno, que é o principal objetivo deste trabalho, e não promove a hidrogenação das duplas não conjugadas nos compostos 4-7. Realmente, pode-se observar que mesmo após o total consumo do mirceno, a seletividade para os produtos monohidrogenados não diminui e o processo encontra-se praticamente estagnado (Tabela 2, exp. 3-5, 6).

Ainda visando uma otimização do sistema, em relação à seletividade para os produtos mono hidrogenados, foi aumentado o conteúdo de Pd na matriz de sílica de 1% mol para 3% mol e os catalisadores obtidos foram testados nas condições semelhantes às aplicadas para os de 1% Pd. Não foram realizados estudos envolvendo o catalisador tratado a 300°C uma vez que nos experimentos anteriores, estes se mostraram extremamente ativos, porém não seletivos levando à hidrogenação exaustiva do mirceno.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos com o catalisador 1100°C/Pd-SiO₂ 3% mol de Pd.

Diferentemente da série anterior (Tabela 2,) o aumento da carga de catalisador não só torna a conversão de 1 um pouco mais lenta, mas também afeta a seletividade da reação. Observa-se que com 0,5 g de catalisador as reações de formação do produto dihidrogenado 3 e do trihidrogenado 2 também foram favorecidas, causando uma queda na seletividade para os produtos monohidrogenados 4-7, principalmente na temperatura de reação de 80°C (Tabela 3, exp. 12 vs. 14 vs. 16). O

aumento de temperatura aumenta a rapidez da reação sendo possível atingir 98% de conversão de 1 em 15 minutos (Tabela 3, exp. 17), mas contribui para uma queda na seletividade para os produtos 4-7. Também nota-se uma pequena alteração na distribuição dos produtos, sendo que, em algumas reações, a seletividade para os produtos monohidrogenados 4 e 6 aumentou em relação à série anterior, embora o produto 5 continue sendo o majoritário (Tabela 2 exp. 8, 9 e 10 vs. Tabela 3 exp. 15, 16 e 17). Para esta série de reações, observa-se que ocorre a hidrogenação dos produtos 4-7, principalmente do produto 5, o qual tem sua concentração diminuída, concomitante com o aumento da concentração de 3, ao longo do tempo de reação (Tabela 3, exp. 12, 13, 14 e 16). Também observa-se que após o mirceno ter sido quase que totalmente consumido, os produtos 4, 5 e 6 são hidrogenados resultando na formação de 3. A rapidez de hidrogenação decresce no sentido 5 > 4 > 6. À medida em que aumenta a sua concentração, este é também hidrogenado ao produto 2 (Tabela 3 exp. 12e 15), indicando que este catalisador também é ativo na hidrogenação de dienos não-conjugados e monoolefinas, ao contrário do catalisador 1%.

Tabela 2. Hidrogenação seletiva do mirceno catalisada por Pd-SiO₂ (1% mol)^a

Exp	Temperatura de tratamento (°C)	Temperatura de reação (°C)	Tempo (min)	Conversão (1) (%)	S ^{monoh} (%)	Distribuição de produtos (%) ^b						
						2	3	4	5	6	7	
<i>0,1 g de catalisador</i>												
1	300	60	15	100	-	100	-	-	-	-	-	
2	300	80	15	100	-	100	-	-	-	-	-	
3	1100	60	15	84	94	2	4	18	49	17	10	
			60	93	94	4	2	19	51	14	10	
4	1100	80	15	90	94	2	4	18	48	18	10	
			30	96	95	4	7	18	47	14	10	
5	1100	100	15	81	97	2	1	19	53	14	11	
			30	93	93	2	5	18	51	15	11	
			60	96	91	2	7	15	49	15	12	
<i>0,3 g de catalisador</i>												
6	300	80	15	100	-	100	-	-	-	-	-	
7	1100	80	30	87	78	2	2	16	47	22	11	
			120	91	95	3	2	17	46	23	10	
<i>0,5 g de catalisador</i>												
8	1100	60	120	99	89	10	1	17	47	15	10	
9	1100	80	20	75	98	1	1	19	49	19	11	
			60	94	98	1	3	18	47	20	11	
10	1100	100	60	47	97	-	3	20	55	8	14	
			240	87	96	1	3	13	53	14	16	

^a Condições de reação: ciclohexano: 20ml, 20atm de H₂;

^b Avaliado por cromatografia a gás

Observa-se, entretanto que é possível obter altas seletividades para os produtos monohidrogenados na conversão quase completa, com o catalisador 3%/Pd-SiO₂/1100°C nas condições otimizadas (Tabela 3, exp. 12 e 13).

A principal contribuição deste trabalho consiste no desenvolvimento de um catalisador de Pd heterogêneo, ativo em reações de hidrogenação de moléculas polinsaturadas, e seletivo frente às reações de monohidrogenação de dienos conjugados. Em nosso estudo anterior, a aplicação de complexos solúveis de Cr, Ir, Ru e Rh como catalisadores homogêneos na hidrogenação do mirceno apresentou uma seletividade de 98% para mono hidrogenados nas conversões de até 80%, ocorrendo uma queda da seletividade com o aumento da conversão do substrato (17, 18). Ou seja, os complexos são portanto, ativos na hidrogenação dos produtos 4-7. Neste trabalho, atingimos excelentes seletividades em conversões praticamente completa do mirceno, comparadas, sendo que o catalisador Pd-SiO₂ pode ser facilmente separado dos produtos da reação e posteriormente reutilizado. E dentre os produtos mono hidrogenados prevalece a formação do produto 5 atingindo uma seletividade de 50% vs. 25-30% obtidos com os catalisadores homogêneos (17, 18).

Tabela 3. Hidrogenação seletiva do mirceno catalisada por Pd-SiO₂ (3% mol)^a

Exp	Pd-SiO ₂ (gramas)	Temperatura de reação (°C)	Tempo (min)	Conversão (%)	S ^{monoh} (%)	Distribuição de produtos (%)						
						2	3	4	5	6	7	
11	0.1	60	15	27	92	6	2	20	51	11	10	
			120	30	93	6	1	25	16	50	2	
12	0.1	80	15	52	96	5	2	18	17	49	9	
			60	96	91	2	8	15	12	51	12	
13	0.1	100	60	96	99	1	1	20	14	55	9	
14	0.3	80	15	80	96	4	5	17	14	48	12	
			30	100	82	16	6	23	14	29	12	
15	0.5	60	15	50	89	6	5	19	21	35	14	
			60	92	81	10	7	19	18	30	16	
16	0.5	80	15	49	97	1	2	20	19	43	15	
			60	96	62	10	29	8	12	29	12	
17	0.5	100	15	98	72	8	13	18	15	33	13	
			60	98	60	13	23	19	15	30	10	

^a Condições de reação: ciclohexano: 20ml, 20atm de H₂;

^b Avaliado por cromatografia a gás

Conclusões

O desempenho catalítico de géis preparados pelo método sol-gel em matrizes de sílica dopadas com paládio foi avaliado em hidrogenação do mirceno. Os catalisadores tratados termicamente a 1100°C promovem principalmente a formação de produtos de mono hidrogenados 4-7 com seletividade de até 98% com conversão do mirceno praticamente completa. Os géis tratados termicamente a 300°C catalisam a formação rápida do produto de hidrogenação total 2.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq

Referências Bibliográficas

- (a) M. Friefelder in *Practical Catalytic Hydrogenation*, Wiley-Interscience, New York, 1971; 1-8. (b) A. Nakamura, M. Tsutsui in *Principles and Application of Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York, 1980, 1-6.
- H. G. yun Xu, S. Liao, R. Liu, J. Liu, D. Li, D. Yu, Y. Zhao, Y. Fan, *J. Membrane Sci.*, 1995, 106, 213.
- R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.*, 1990, 23, 345.
- F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodriguez-Reinoso, *Appl. Catal. A*, 1995, 123, L1.

- P. Reyes, H. Rojas, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, *J. Mol. Catal.*, 2002, 179, 293.
- A.J. Chalk, in: P.N. Rylander, H. Greenfield, R.L. Augustine, (Eds.) in *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York, 1988, Vol. 22, 43.
- D. H Pybus, C. S. Sell, (Eds.), *The Chemistry of Fragrances*, RSC Paperbacks, Cambridge, 1999.
- H. Mimoun, *Chimia*, 1996, 50, 620.
- W.E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes: An Encyclopedic Handbook*, Ed. Marcel Dekker, New York, 1985, vol.1.
- A.R.V. Lawrence, in *Naval Stores, Pulp Chemicals Association*, D.F. Zinkel, J. Russels (Eds.), New York, 1989, vol. 1, 123.
- G. Dupont, V. Desreux, *Compt. Rend.*, 1936, 203, 733.
- J. Tanaka, K. Takabe, M. Nagata, T. Suzuki, T. Katagiri, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1974, 4, 807.
- T. Chandiran, S. Vancheesan, *J. Mol. Catal.*, 1994, 31.
- H. S. Lee, H. Y Lee, *Bull Korean Chem. Soc.*, 2000, 21 (4) 451.
- E. N. Santos, F. C. C. Moura, R. M. Lago, M. H. Araújo, *Catal. Commun.*, 2002, 3, 541.
- E. N. Santos, F. C. C. Moura, R. M. Lago, M. H. Araújo, *J. Mol. Catal. A- Chemical*, 2004, 226, 243.
- F. C. C. Moura, G. L. Ferreira, M. G. Speziali, E. V. Gusevskaia, M. H. Araujo, E. N. dos Santos in *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Angra dos Reis, 2003, vol. 1, 278.

18. F. C. C. Moura, M. G. Speziali, P. A. Robles-Dutenhefner, E. V. Gusevskaya, M. H. Araujo, E. N. dos Santos, *J. Mol. Catal. A*, submetido, **2005**.
 19. B. Chen, U. Dingerdissen, J.G.E. Krauter, H. G. J. Lansink, K. Mobius, D. J. Ostgard, P. Panster, T. H. Riermeier, S. Seebald, T. Tacke, H. Trauthwein., *Appl. Catal. A*, **2004**, in press.
 20. S. Sakka, *Sol-gel synthesis of Glasses: Present and Future*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1985**, 64, 1463.
 21. C.L. Klein, *Sol-gel Technology for Thin Films, Fiber, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, Noyes Publications, NY, 1987.
 22. L. Sales, P. A. Robles-Dutenhefner, N. S. Mohallem, E. V. Gusevskaya, E. M. B. Sousa, *Mater. Res.*, **2003**, 50, 95.
 23. P. A. Robles-Dutenhefner, M. J. Silva, L. Menini, E. M. B. Sousa, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A-Chemical*, **2004**, 217, 137.
 24. P. A. Robles-Dutenhefner, D. L. Nunes, J. A. Gonçalves, E. V. Gusevskaya, E. M. B. Sousa, *J. Non-Crystal. Sol.*, **2004**, 348, 195.
 25. E. M. B. Sousa, A. P. Guimarães, R.M. Iago, N. D. Mohallem, *Appl. Surf. Sci.*, **2001**, 183, 216.
- A. P. Guimarães, A. P.P. Viana, E. M. B. Sousa, R.M. Iago, N. D. Mohallem, *J. Non-Crystal. Sol.*, **2002**, 304, 70.



Hidrogenación de Aceite de Girasol en Condiciones Trifásicas y Homogéneas con Propano Supercrítico.

Cristian M. Piqueras[#], María B. Fernández, Gabriela Tonetto, Susana Bottini, Daniel E. Damiani[#].

PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga km. 7, CC 717, CP 8000, Bahía Blanca, Argentina,
Tel. 54-291-4861700, Fax. 54-291-4861600. email: cpiqueras@plapiqui.edu.ar, ddamiani@plapiqui.edu.ar.

Resumen-Abstract

La hidrogenación de aceite tradicional es un proceso catalítico heterogéneo, que se lleva a cabo en tres fases: gas-líquido-sólido. Esta reacción presenta baja velocidad y elevada producción de isómeros *trans*, debido a la elevada resistencia a la transferencia de masa en el líquido y la baja solubilidad del hidrógeno (H₂) en el sustrato. Mediante el agregado de un solvente en estado supercrítico, capaz de solubilizar tanto al sustrato como al gas permanente, es posible llevar a cabo la hidrogenación en una fase homogénea. De esta manera, se eliminan las restricciones de solubilidad y de transferencia de masa, logrando una mejor selectividad del proceso y mayores velocidades de reacción. Utilizando propano supercrítico y un catalizador comercial de Ni (Nysosel 222) se obtuvieron velocidades de reacción dos órdenes de magnitud superiores como una disminución de un 85% en la producción de *trans* isómeros comparados con el proceso trifásico. Los resultados con un catalizador de Pd en un soporte de γ -Al₂O₃, mostraron velocidades superiores que con Ni, y una selectividad inferior. La distribución de productos indica claramente la eliminación de los problemas de transferencia de masa.

The traditional oil hydrogenation is a heterogeneous catalytic process; it is carried out among gas, liquid and solid phases. This reaction presents low velocity and high production of *trans* isomers, due to the high mass transfer resistance in the liquid and the low solubility of the hydrogen (H₂) in the substrate. By adding of a supercritical solvent, able to maintain in solution a substratum and a permanent gas, it is possible to carry out a hydrogenation in an homogeneous phase. In this way, solubility restrictions and mass transfer are eliminated, achieving a better selectivity and higher reaction velocities. Utilizing supercritical propane and a commercial catalyst of Ni (Nysosel 222) reaction velocities of two orders of magnitude higher were obtained. Also an 85% of decrease in the *trans* isomers production compared with the three-phase process was observed. The results with a Pd supported on a gamma Al₂O₃ catalyst showed greater velocities than with Ni, and an lower selectivity. The product distribution indicates clearly the elimination of the mass transfer problems.

Introducción

La hidrogenación de aceites comerciales, tiene como objetivos fundamentales la obtención de una grasa de mayor estabilidad oxidativa, y que posea un rango de fusión acorde con el necesario para los distintos fines comerciales. Estas propiedades son obtenidas alterando las composiciones de los ácidos grasos de los aceites originales. Los ácidos grasos poli-insaturados sensibles a la oxidación son estabilizados mediante el agregado de hidrógeno, a ácidos mono-insaturados o completamente saturados. Colateralmente a la saturación, ocurre la migración de los dobles enlaces, mientras que una importante proporción de los enlaces remanentes son

isomerizados a través de la conversión *cis-trans* en la cadena de ácidos grasos.

Los perfiles de fusión deseados son logrados por la selectividad dirigida a la formación de isómeros *trans* en los ácidos grasos, los cuales no están naturalmente presentes en los aceites, tienen mayor punto de fusión debido a su configuración espacial más lineal que los *cis* isómeros, por ello poseen mayor interacción molecular y capacidad de empaquetamiento en el sólido(1).

Recientemente, muchas discusiones surgieron acerca de las bondades de los aceites hidrogenados, agregando una nueva dimensión a los aspectos técnicos del proceso de hidrogenación. Las consecuencias para la salud debida la ingestión de ácidos grasos *trans* han sido

estudiadas en los últimos 20 años. Fue establecido que el alto consumo de ácidos grasos saturados y *trans* es el principal responsable de la hipercolesterolemia (2), y ésta, del aumento de la morbimortalidad cardiovascular de origen isquémico (3). De estas consideraciones surge la necesidad de buscar alternativas para mejorar el proceso de hidrogenación con el objetivo de disminuir el contenido de *trans*-isómeros en los aceites comestibles hidrogenados.

La hidrogenación en tres fases con un catalizador sólido es una reacción controlada difusionalmente. La selectividad hacia los isómeros *cis* ó *trans* se encuentra gobernada por la concentración de hidrógeno en la superficie catalítica, la cual a su vez, depende de la solubilidad del hidrógeno en el aceite como así también de la transferencia de materia desde el seno del hidrógeno gaseoso hasta la superficie del sólido. En el reactor industrial trifásico cuando el hidrógeno burbujea en el aceite, en la superficie de las burbujas se plantea un equilibrio con la fase líquida en el cual el hidrógeno tiene muy baja solubilidad (4). Cuando el hidrógeno es consumido, las resistencias a la transferencia de masa del aceite conllevan a la generación de gradientes en las interfases gas-líquido y líquido-sólido, por lo cual la concentración de hidrógeno superficial cae alarmantemente limitando la velocidad de reacción y favoreciendo a las reacciones de trasposición e isomerización del doble enlace (5-7). Sin embargo otros estudios han encontrado que la isomerización *cis-trans* ocurre aún con altas coberturas de superficie catalítica por parte del hidrógeno, y que las reacciones de migración del doble enlace ocurren sólo a bajas concentraciones superficiales (8), lo cual puede ser atribuido a los distintos mecanismos considerados (9).

Los fluidos supercríticos comenzaron a utilizarse como medios de reacción debido a que poseen características muy atractivas. Su densidad tiene grandes variaciones con la presión y temperatura en las proximidades del punto crítico, adquiriendo valores cercanos a la de los líquidos. En tal sentido tienen gran poder solvente el cual les confiere la capacidad de disolver substratos líquidos de alto peso molecular (10). Esto permite eliminar las interfases gas-líquido y desacoplar la temperatura y presión de hidrógeno de la selectividad resultante. Poseen viscosidades muy bajas, similares a los gases en las mismas condiciones (11), lo cual reduce los espesores de los films estancos alrededor del catalizador incrementando la transferencia de materia. Carecen de tensión superficial ocupando el volumen que los contiene, por lo cual pueden poner en contacto un gas permanente con un líquido de baja presión de vapor (12) y tienen coeficientes de difusión tres órdenes superiores a los de los líquidos (11), además de excelentes propiedades de transferencia de calor, con capacidades caloríficas seis veces mayores y conductividades térmicas un orden superior a los gases (13).

La utilización de un solvente supercrítico apropiado, puede conducir a la mezcla a una fase homogénea logrando mayores selectividades y velocidades de reacción (14). En el presente trabajo, se utiliza propano como solvente para la hidrogenación de aceite de girasol, y se compara con los resultados obtenidos en medio trifásico con los obtenidos en una sola fase, analizando la actividad de un catalizador comercial de Ni como referencia de velocidad, distribución de productos, etc. y un catalizador de Pd soportado en γ -Al₂O₃ con el fin de buscar una mayor selectividad hacia los isómeros *cis*.

Experimental

Preparación de los catalizadores

El catalizador Pd fue preparado por impregnación del soporte γ -Al₂O₃ (Condea, Puralox, 162,5 m²g⁻¹) con una solución de Pd(C₅H₇O₂)₂ acetil acetato de paladio (Alfa) en tolueno. Después de la impregnación, el catalizador fue secado en Ar a 150°C durante dos horas y luego calcinado en aire cromatográfico a 500°C por igual tiempo.

El catalizador de níquel tipo Ni Raney tiene una distribución del metal en forma de coraza, con el corazón de SiO₂. De origen comercial, Nysosel 222 Engelhard, se compone de 22 %p/p de Ni, 4 %p/p de soporte inerte y 76 %p/p de aceite completamente hidrogenado.

Caracterización de los catalizadores

Las muestras fueron caracterizadas por absorción atómica, quimisorción de H₂, sorción de O₂, y reducción a temperatura programada (TPR). Una detallada descripción de los equipos y las condiciones experimentales se describen en (15). El catalizador de Ni fue rescatado de su cobertura de aceite, mediante fusión y lavado en forma repetida con hexano el cual fue eliminado por evaporación, para su posterior caracterización. Las características del catalizador de paladio utilizados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Características de los catalizadores de Pd.

Catalizador	Pd/Al ₂ O ₃
Metal	Pd
% Metal	0.78
Soporte	γ - alúmina
Precursor	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂
Dispersión	0.6
Dp [nm]	1.9

La estimación del diámetro de las partículas de paladio a partir de los datos de quimisorción de H₂ se realizó mediante la ecuación d_p (nm) = 1,12 / D, que asume partículas semiesféricas y una densidad superficial de 1,27 x 10¹⁹ átomos de Pd/m², valor medio de los planos de bajo índice de Miller (16), donde D es la dispersión, es decir la fracción de paladio expuesto. Este resultado está de acuerdo con los diagramas de TPR en los cuales no se observa el pico que corresponde al hidruro de Pd, ya que su formación es un fenómeno volumétrico (17).

Ensayos catalíticos

Las experiencias en condiciones trifásicas se llevaron a cabo en un reactor Parr de 600 ml operado en forma semicontinua, usando un aceite de girasol comercial. Una fuente de H₂ (AGA - grado cromatográfico) alimentó al reactor, y el caudal debido a su consumo causado por el transcurso de la reacción se registró por medio de una tarjeta adquisidora de datos. El catalizador, previamente reducido, se introdujo al reactor, que contenía el aceite a la temperatura de reacción (100°C), en agitación a 1400rpm y en flujo de hidrógeno. La presión se incrementa hasta 60 psi a fin de dar comienzo a la reacción.

El set de experiencias en condiciones homogéneas se llevaron a cabo en un reactor Parr de 600 ml operado en forma batch, bajo condiciones de temperatura (100°C) y presión en las cuales el propano (99,01 % molar) provisto por TGS, se encuentra en estado supercrítico (T_c=369,8°C y P_c=42,48 bar). El catalizador de Pd fue reducido en H₂ (AGA - grado cromatográfico) a 130°C, y recubierto por un aceite totalmente hidrogenado para una mayor facilidad de operación.

El análisis cualitativo y cuantitativo de los ácidos grasos, incluyendo los *trans*-isómeros, se realizó por cromatografía gaseosa capilar siguiendo procedimientos establecidos por la norma AOCS Ce 1c-89. El índice de yodo (IV) fue calculado a partir de la composición de los ácidos grasos acorde a la norma AOCS Cd 1c-85.

Equilibrio entre Fases

Los sistemas binarios similares en naturaleza química, pero diferentes en tamaño como en este caso, pueden presentar inmiscibilidad líquido-líquido en la región cercana a la crítica del componente más liviano. Los sistemas binarios propano-parafinas de alto peso molecular, presentan comportamiento de fases Tipo V según la clasificación de Scott, van Koynenburg (19). En consecuencia, con componentes con más de 32 átomos de carbono presentan una región de inmiscibilidad L₁L₂V cerca del punto crítico del propano. Coorens (20) reporta el punto crítico final inferior de la solución (LCEP) y el punto crítico final superior de la solución (UCEP) en 349K y 370K respectivamente.

Debido que las interacciones entálpicas entre los componentes son prácticamente indistinguibles de

aquellas entre dos componentes puros, el comportamiento de los sistemas binarios de propano con triglicéridos no es influenciado por la presencia del grupo funcional glicerol o la ramificación de las cadenas parafínicas y se comportan como alcanos, a medida que aumenta el peso molecular del componente (C30-C50). En los sistemas propano-triglicéridos, la aparición de insolubilidades líquido-líquido es un fenómeno de origen entrópico, a causa de la gran asimetría de tamaños moleculares. Para mezclas binarias propano-alcanos, la región LLV esta presente cuando la relación entre átomos de carbono entre propano y el segundo componente excede 13,5, (22). La solubilidad del H₂ gaseoso es relativamente baja en la mayoría de los solventes orgánicos, pero a la temperatura de reacción, mayor que la crítica del propano, bajo esas condiciones, H₂, C₅H₈ y aceite de girasol son completamente miscibles (22-25). Un pequeño incremento en la fracción molar del H₂, produce un gran incremento en la presión del sistema ternario para alcanzar el estado de saturación, ejerciendo el H₂ un efecto antisolvente. Lo anterior es esperado, ya que se acentúan las diferencias entre los parámetros críticos y tamaños moleculares de los componentes.

La predicción de dichos sistemas se lleva a cabo con GC-EoS, esta es una ecuación que tiene su término atractivo de origen de contribución grupal. Esto es muy favorable en el caso particular de los aceites, los cuales son representados por una pseudomolécula que contiene el promedio de los grupos presentes en las cadenas de ácidos grasos. Además tiene la capacidad de predecir los cambios graduales que ocurren alrededor del punto crítico, la cual carecen modelos como UNIFAC. Recientemente en (22-25) se comprobó los buenos resultados obtenidos en las predicciones logradas para este sistema. En este trabajo para cada condición de reacción se determinaron las envolventes de fases de temperatura-presión, calculadas utilizando algoritmos de minimización de Michelsen (26) que incluyen la GC-EoS para este sistema ternario. Para garantizar las condiciones de fase homogénea, se aseguró que la temperatura y presión de operación en cada momento queden fuera de la envolvente de fases, a las cuales se les agregó el error de ajuste a los datos experimentales adoptando una posición conservativa de operación. En la figura 1 se observa la porción de envolvente de fases para la zona de las condiciones de operación: composición 5% de H₂, 92,5% de propano y 2,5% de aceite de girasol. La zona de una fase homogénea, en la parte superior de la curva, se encuentra dividida en dos secciones por la temperatura crítica del propano. Por debajo de esta temperatura se obtiene una sola fase líquida y por encima una fase fluida. En la ventana de T y P de las condiciones de operación posibles, encontramos el equilibrio L₁L₂V, por situarnos, cerca del punto crítico del propano. Cualquier punto inferior a la envolvente

representa un equilibrio bifásico: líquido-vapor (L-V), un equilibrio entre dos líquidos (L₁L₂).

Con el avance de la reacción el H₂ es retirado del sistema y la presión de operación disminuye, hasta su valor final. El reactor se carga en condiciones de equilibrio L-V a 20°C, y con el calentamiento evoluciona atravesando previamente la región líquida y alcanzando la condición homogénea, supercrítica a la temperatura de reacción. Durante el transcurso de la reacción, la presión del reactor se mantiene siempre por encima de las curvas predichas por la ecuación de estado. En la figura también se muestra la envolvente de fases final sin la presencia del hidrógeno o sea a conversión total.

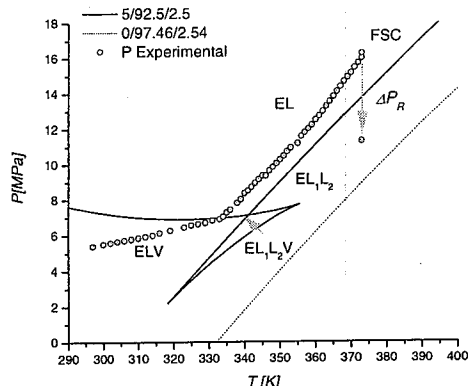


Figura 1. Envolventes de fases del sistema inicial y a conversión completa, donde se señala la Tc del propano.

Resultados y Discusión

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para los distintos catalizadores ensayados en los diferentes medios de reacción. Como se observa las velocidades de reacción obtenidas en medios homogéneos son superiores a las encontradas en condiciones trifásicas, con diferencias en sus valores de dos órdenes de magnitud superiores para ambos casos. En el caso del Ni las diferencias son notorias, ya que las reacciones en medio gas-líquido-sólido solo encuentran actividad a temperaturas superiores a 150°C, mientras que en fase homogénea las experiencias se llevaron a cabo a 100°C. En el caso de los catalizadores de Pd, en ambas experiencias fueron activos a 100°C. Se calcularon los módulos de Weisz-Prater para el hidrógeno en ambos sistemas según la fórmula I, el cual brinda un criterio para determinar la existencia de problemas de transferencia de materia del hidrógeno desde el film estanco hasta la partícula de metal activo dentro de los poros. Valores de $\phi_{H_2} < 0.7$ indican ausencia de limitaciones difusionales. Los valores para los ensayos en fase homogénea muestran claramente la eliminación

de los controles difusionales para el hidrógeno, por lo cual podemos suponer la superficie catalítica poblada de hidrógeno en forma atómica.

$$\Phi_1 = \frac{(-r_{obs,i})\rho_p R_p^2}{D_{eff,i} C_i} \quad (I)$$

Para el caso de Ni, se observa que el valor del módulo es significativamente menor al correspondiente de Pd. Esto tiene su origen en la fuerte dependencia del valor del módulo por el radio medio de la partícula de catalizador, el cual tiene una variación con exponente al cuadrado. Esto se explica notando que el catalizador comercial y el de paladio tienen un radio de 15µm y 211µm respectivamente.

Es importante remarcar, que los resultados de velocidad obtenidos confirman la operación en una fase homogénea, corroborando la confiabilidad de las predicciones termodinámicas y la selección de la zona de trabajo.

Tabla 2. Módulo de Weisz-Prater para H₂ con el catalizador Pd-γAl₂O₃.

Método de Hidrogenación	ϕ_{H_2} [#]	% trans	Conv.	Vel. ^v
Pd-γAl ₂ O ₃ *	91.86	44.6	0.45	4.5 · 10 ⁻⁷
Pd-γAl ₂ O ₃ **	0.07	30.2	0.47	3.03 · 10 ⁻³
Nysozel 222*	87.87	27.1	0.17	2.4 · 10 ⁻⁸
Nysozel 222**	1.4 · 10 ⁻⁴	4.0	0.16	5.5 · 10 ⁻⁶

Módulo Weisz-Prater para H₂ en el reactor
* Experiencia en tres fases
** Experiencia en condiciones homogéneas
^v Velocidad de reacción
[mol H₂ cons./g cat. · s · cm³ reactor]

Si observamos los distintos catalizadores operando en condición trifásica encontramos que Pd es más activo y menos selectivo a isómeros *cis* que Ni en acuerdo con lo que fue previamente reportado (27). Los resultados coinciden con esta tendencia, la que se mantiene aún en las experiencias en fase homogénea, que carecen de problemas de transferencia de materia.

Para el caso de Ni en las experiencias en condiciones homogéneas (conversión ≈ 17%), el contenido de isómeros *trans* fue un 85% menor que en condiciones trifásicas. Para el caso de los catalizadores de Pd, la diferencia en selectividades es mucho menor (32%) lo cual se atribuye a una mayor actividad de Pd en la temperatura de reacción y al gran avance de la reacción (conversión ≈ 45%). Estos resultados están de acuerdo y responden en magnitud con los valores de ϕ_{H_2} calculados en ambos catalizadores. La formación de isómeros *trans*,

como se mencionó anteriormente, se encuentra fuertemente influenciada por la transferencia de H₂ a la superficie catalítica, la cual se encuentra cuantificada por el ϕ_{H_2} . La Figura 3 muestra la relación entre ϕ_{H_2} y el porcentaje de isómeros *trans* formados para diferentes condiciones de reacción, y una conversión de 30% utilizando el catalizador Nysozel 222. En condiciones homogéneas se elimina la interfase H₂-aceite, esto permite el control de las concentraciones de hidrógeno que acceden al catalizador, y favorece su transporte. La abundancia de hidrógeno en la superficie catalítica beneficia las reacciones de saturación y disminuye las posibilidades de isomerización del doble enlace. Como se observa el porcentaje de *trans* es elevado para un valor de $\phi_{H_2}=0.015$, lo cual tiene explicación en el modo de operación del reactor.

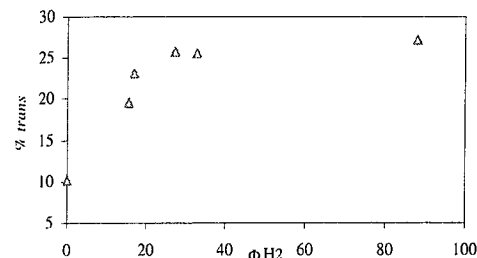


Figura 2. Contenido de isómeros *trans* (%) en función del ϕ_{H_2} , para conversión de 30% con Nysozel 222.

En la figura 3 se muestra la Selectividad de la hidrogenación respecto a los monoinsaturados vs. la relación de los diinsaturados para un avance del 45% con Nysozel 222. Como observamos en la figura la selectividad a los monoinsaturados es el doble en la mayor parte de la reacción para el sistema trifásico realizado para una velocidad de agitación de 700rpm.

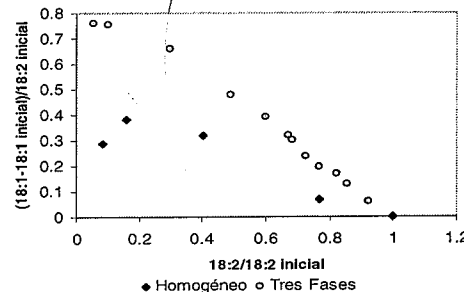


Figura 3. Selectividad de la hidrogenación respecto a los monoinsaturados vs. la relación de los diinsaturados para un avance del 45% con Nysozel 222.

Esto significa que los diinsaturados son hidrogenados a monoinsaturados y estos no prosiguen a la saturación total. Lo contrario sucede para el sistema en fase homogénea, donde la relación toma valores entre 0 y 0.4 aproximadamente, por lo cual cuando el diinsaturado se hidrogena lo hace hasta saturación total, manteniendo baja la concentración del monoinsaturado. Esto es de importancia, ya que los ácidos grasos monoinsaturados son necesarios para un adecuado perfil de temperatura de fusión de las grasas utilizadas industrialmente. El resultado anterior se corresponde con la mayor concentración de ácidos grasos saturados y con la gran concentración hidrógeno superficial. Esto es representado por los bajos valores de ϕ_{H_2} y la eliminación de las restricciones de transferencias de masa.

En la figura 4 se muestra la evolución de las cadenas de ácidos grasos monoinsaturados y diinsaturados con configuración *trans* en sus dobles enlaces, en las experiencias llevadas a cabo en una fase homogénea con Nysozel 222. Los valores corresponden a los distintos tipos de diinsaturados, con dobles enlaces en distintas posiciones de la cadena y las combinaciones *cis-trans*, *trans-cis* y *trans-trans*. Los aceites de girasol utilizados contienen originalmente muy poco porcentaje (0.15%) de cadenas con triinsaturados. Por esto los diinsaturados en configuración *trans*, se atribuyen a las reacciones de isomerización que ocurren en la superficie del catalizador.

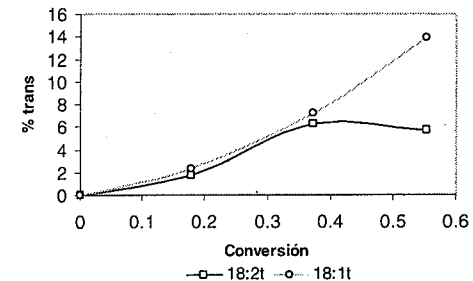


Figura 4. Concentración de las cadenas de ácidos grasos monoinsaturados y diinsaturados con configuración *trans* vs. Avance de reacción con Nysozel 222.

En la figura 4 se muestra que a medida que la reacción avanza, la escasez de H₂ se hace cada vez más notoria, por lo cual las reacciones de isomerización se ven favorecidas. De este modo se observa el incremento de los isómeros *trans* 18:2t, los cuales comienzan a ser consumidos alrededor del 40% de conversión. De la misma manera la sucede para el monoinsaturado, el cual puede tener origen por isomerización de los enlaces hidrogenados selectivamente en posición *cis*. Esta deficiencia de hidrógeno promueve gradualmente las

reacciones de isomerización, perdiendo parcialmente los beneficios vinculados con el uso de un solvente en estado supercrítico.

Así a mayores tiempos de reacción, en ambos catalizadores, se observa en la tabla 3 una disminución de las diferencias de selectividades *cis-trans* entre el proceso en condiciones homogéneas y convencionales. Esto es debido a la diferente operación del reactor: batch y semicontinuo respectivamente. Para superar este inconveniente se planea la operación de modo semicontinuo en condiciones supercríticas.

Conclusiones

Los resultados obtenidos confirman que se alcanzó una fase de operación homogénea, corroborando la confiabilidad de las predicciones termodinámicas y la zona de operación seleccionada.

En los ensayos en condiciones homogéneas se observaron velocidades de reacción dos órdenes de magnitud superiores y una notable disminución en la producción de ácidos grasos *trans* respecto a los resultados obtenidos en condiciones convencionales.

Los módulos de Weisz-Prater calculados para las condiciones SC demuestran la ausencia de limitaciones a la transferencia de masa, permitiendo un mayor control sobre la selectividad a bajos niveles de conversión de la reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur (UNS) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el soporte financiero.

Nomenclatura

Abreviaciones

C = concentración [mol/m³]
 D_{eff} = Coeficiente de Difusión Efectiva [m²/s]
 m_{liq}^3/m_{cat}^3
 R = Radio medio de partícula [m]
 r_{obs} = Velocidad observada [mol/s kgcat]

Letras Griegas

ϕ = Módulo de Weisz-Prater.
 ρ_p = catalyst apparent density (g/cm³)

Referencias Bibliográficas

- O.Holmqvist, *Kemisk Tidskrift/Kemivärden*, **1993**, 12-13, 32.
- D. Kromhout, A. Menotti, B. Bloemberg, C. Aravanis, H. Blackburn, R. Buzina, A. Dontas, F.

- Fidanza, S. Giampaoli, A. Jansen, *Prev Med*, **1995**, 24, 308.
- J. Neaton, D.Wentworth, *Arch Intern Med*, **1992**, **152**, 56.
- K. Anderson, M. Hell, L. Löwendahl, N. Scöön, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1974**, **51**, 171.
- I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **1934**, **30**, 1164.
- R.R.Allen, A.A. Kiess, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1955**, **32**, 400.
- R.R.Allen, A.A. Kiess, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1956**, **33**, 355.
- J.M. Hasman, *INFORM*, **1995**, **6(11)**, 1206.
- P. Van der Plank, H.J. van Osten, *J. Catal.*, **1975**, **38**, 223.
- T. Tacke, C. Rehren, M. poliakoff, *17th Conference on Catalysis in Organic Reactions*, **1998**.
- H. Tiltcher, H. Hofman, *Chem. Eng. Sci.*, **1987**, **42(5)**, 959.
- B. Minder, T. Mallat, A. Baiker, *Catalysis Letters*, **1995**, **34**, 1.
- G.Brunner, *Transport Phenomena in Euromensur school on CO2 based supercritical fluids applications: Chemistry and Materials*, **2000**, Palermo, Italy.
- M. Härrod, S.van den Hark, P. Moller: Proceedings of the Fourth ISSAF International Symposium on High Pressure Process Technology and Chemical Engineering, Venice, Italy.
- Tonetto G., Damiani D., *J. Mol. Catal. A*, **2003**, **202**, 289.
- R.K. Nandi, P. Georgopoulos, J.B. Cohen, J.B. Butt, H.D. Hilderback; *J. Catal.*, **1982**, **77**, 421.
- J. Aben., *J. Catal.*, **1968**, **10**, 224.
- C.J. Peters, J.L.De Roo, J. Se Swaan Arons, *Fluid Phase Equilibria*, **1992**, **72**, 251.
- P.H. van Konynenburg, R.L. Scott, *Phil. Trans.*, **1980**, **298**, 495.
- H.G.A. Coorens, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Fluid Phase Equilibria*, **1988**, **40**, 135.
- Mc Hugh (1994)
- S. Pereda, S.B. Bottini, E.A. Brignole, *AIChE Journal*, **2002**, **48**, 2635.
- S. Pereda. Tesis de Doctor. Univ. Nacional del Sur, 2003.
- L.J. Rovetto, S.B. Bottini, C.J. Peters, *J. Supercrit. Fluids*, **2003**, **25**, 165.
- L.J. Rovetto, S.B. Bottini, C.J. Peters, *J. Supercrit. Fluids*, **2004**, **30**, 111.
- M. Michelsen M., *Fluid Phase Equilibria*, **1982**, **9**, 1.
- G. Bond, *Heterogeneous Catalysis. Principles and applications*. Ed: Clarendon Press, Oxford, 2nd Edn, **1987**.



13° Congresso Brasileiro de Catálise
 3° Congresso de Catálise do Mercosul



Hydrogenación de crotonaldehído en fase líquida sobre catalizadores Pt/Nb₂O₅, Pt/SiO₂, Pt/ZnO y Pt/γ-Al₂O₃.

Betiana C. Campo, María A. Volpe*, Carlos E. Gigola

Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI, Camino La Carrindanga km 7, 8000, Bahía Blanca, Argentina, mvolpe@plapiqui.edu.ar

Resumen-Abstract

En este trabajo se estudiaron catalizadores de Pt soportados en γ-Al₂O₃, Nb₂O₅, SiO₂ y ZnO para la hidrogenación selectiva de crotonaldehído en fase líquida. La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr a 60°C y 4 atm de H₂, utilizando isopropanol como solvente. Se midió la selectividad a alcohol insaturado y la actividad por gramo de Pt para todos los catalizadores. La selectividad más alta fue medida para Pt/ZnO. Sin embargo, este catalizador es muy poco activo e inestable. Esto se debería a la formación de especies poliméricas (a partir del alcohol crotilico). Solamente para los soportes no reducibles (γ-Al₂O₃, SiO₂) se formaron productos secundarios (acetales, hemiacetales).

In the present work γ-Al₂O₃, Nb₂O₅, SiO₂ and ZnO supported Pt catalysts for the selective hydrogenation of crotonaldehyde were studied. The reaction was carried out in a Parr reactor at 60°C and 4 atm of H₂, using isopropanol as solvent. The selectivity to unsaturated alcohol and the activity per gram of Pt were measured for all the catalysts. The Pt/ZnO catalyst presented the highest selectivity value. However, the activity of this sample was very low and unstable. This would be due to the formation of polymeric species (from crotyl alcohol) covering the catalyst surface. Only for non reducible supports (γ-Al₂O₃, SiO₂) the formation of secondary products (acetals, hemiacetals) was observed.

Introducción

En las industrias farmacéutica, agroquímica y de fragancias los alcoholes insaturados juegan un rol importante. En los procesos industriales dichos alcoholes son obtenidos a partir de reducciones de aldehídos que se llevan a cabo utilizando hidruros inorgánicos (LiAlH₄, NaBH₄, etc), o por hidrógeno naciente a partir de mezclas HCl/Zn. Ambos procesos no son amigables desde el punto de vista ambiental y por ello es importante reemplazarlos por procesos catalíticos.

Es muy difícil hidrogenar selectivamente el enlace carbonilo cuando en la misma molécula se encuentra un enlace C=C, aún más cuando la molécula no presenta sustituyentes voluminosos (1,2), como es el caso del crotonaldehído. Para esta molécula se presenta el esquema de los posibles productos de hidrogenación en la Figura 1, siendo el UOL el deseado.

Además de estas reacciones de hidrogenación deben tenerse en cuenta las posibles reacciones secundarias de las cuales podemos mencionar: la decarboxilación (3), la polimerización, condensaciones y el craqueo. Teniendo en cuenta que en el presente trabajo el solvente fue un alcohol (isopropanol) también es factible la condensación

sustrato-solvente originado así acetales y hemiacetales (4, 5).

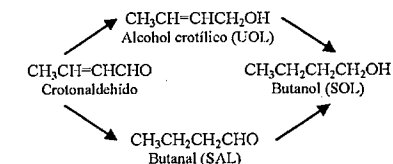


Figura 1. Hidrogenación de crotonaldehído. Esquema de reacción.

Cuando se utilizan catalizadores metálicos soportados, las reacciones de hidrogenación tienen lugar en sitios metálicos, mientras que para las reacciones secundarias el rol del soporte es preponderante.

En este trabajo se estudió la hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida utilizando isopropanol como solvente, en un reactor de tipo batch, bajo condiciones suaves de reacción (temperatura de 60°C y presión de H₂ de 4 atm). Los catalizadores estudiados fueron: Pt/γ-Al₂O₃, Pt/SiO₂, Pt/ZnO y Pt/Nb₂O₅. Tanto la

alúmina como la sílice son sólidos no reducibles, por lo que en principio los correspondientes catalizadores son muy poco selectivos (6). Por el contrario, tanto el ZnO como Nb₂O₅, son óxidos parcialmente reducibles, y en principio los catalizadores de Pt soportados sobre estos sólidos darían lugar a sistemas selectivos al UOL. Por otra parte, es de esperar que la diferente naturaleza de los soportes influya marcadamente en las distintas reacciones secundarias.

El objetivo fue comparar las muestras entre sí desde el punto de vista, tanto de la actividad, como de la selectividad. Además se estudiaron la estabilidad a la desactivación y el rol de las reacciones secundarias.

Es de esperar que a partir de la comparación de todos los catalizadores puedan extraerse conclusiones en cuanto al rol del soporte en la performance de los catalizadores y se tratará de plantear un modelo de catalizador para la hidrogenación selectiva del crotonaldehído en fase líquida.

Experimental

Preparación de los catalizadores.

Los soportes utilizados fueron ZnO (42 m²/g), γ-Al₂O₃ (146 m²/g), SiO₂ (210 m²/g) y Nb₂O₅ (180 m²/g).

Los catalizadores se prepararon mediante los métodos de impregnación húmeda (IH) y deposición-precipitación (DP). En ambas preparaciones el precursor utilizado fue H₂PtCl₆.

Tabla 1. Preparación de los catalizadores.

Muestra	Método	Calcinación	Reducción	Contenido metálico [%]
Pt/ZnO	IH	400°C/4 h	400°C/4 h	1 ^a
Pt/SiO ₂	IH	500°C/4 h	500°C/4 h	0.3 ^a
Pt/γ-Al ₂ O ₃	DP	300°C/2 h	300°C/2 h	2 ^b
Pt/Nb ₂ O ₅	DP	300°C/2 h	300°C/2 h	2 ^b

^a Determinado por absorción atómica

^b Valor nominal.

Para la preparación mediante deposición-precipitación se calentaron 200 ml de una solución acuosa de H₂PtCl₆ a 80°C y el pH de la solución se ajustó a 8 mediante el agregado de NaOH 1M. Posteriormente se agregó 1 g del soporte y se reajustó el pH al valor establecido anteriormente. La solución fue mantenida bajo agitación a 80°C durante 2h.

Los precursores de los catalizadores fueron filtrados, lavados con agua destilada y secados durante 24 horas.

Posteriormente fueron calcinados y reducidos en las condiciones citadas en Tabla 1.

Hidrogenación de crotonaldehído

La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr a 60°C y una presión de H₂ de 4 atm. En un experimento típico 50-100 mg de catalizador se redujeron *ex situ* a la temperatura indicada en la Tabla 1. El catalizador se agregó a la mezcla reactiva. Se presurizó el reactor y una vez iniciada la agitación se dio por comenzada la reacción.

A intervalos de tiempo establecidos se retiraron alícuotas de la mezcla reaccionante del reactor y se analizaron en un cromatógrafo gaseoso, provisto de FID y una columna empacada Chrom PAW, a 35 °C.

Se midió la conversión del crotonaldehído a lo largo del tiempo. La actividad de los catalizadores fue calculada como mol de sustrato convertido en un intervalo de tiempo por gramo de Pt.

El análisis cromatográfico permitió la identificación de SAL, SOL y UOL y evidenció la presencia de otros productos. Sin embargo, la selectividad se midió en base a los tres productos UOL, SAL y SOL. Además se calculó la relación entre la hidrogenación de enlace carbonilo con respecto al enlace olefínico (denominada C=O/C=C), a partir de siguiente expresión: (C=O/C=C)=(S_{UOL}+S_{SOL})/(S_{SAL}+S_{SOL})

Resultados y Discusión

La Tabla 1 muestra los catalizadores utilizados, su carga metálica y las temperaturas a las que fueron activados. El contenido en Pt en el catalizador soportado sobre sílice es mucho menor que para las demás muestras.

Catalizador Pt/ZnO

En la Figura 2 se presenta la variación de la conversión de crotonaldehído con el tiempo para el catalizador de Pt soportado sobre ZnO. Se observa que existe una desactivación muy importante. La máxima conversión obtenida (25%) se alcanzó a las 8 h de reacción. La actividad expresada por g de Pt fue muy baja. Como veremos luego de presentar los resultados de los otros tres catalizadores, esta muestra presenta el valor más bajo.

La Figura 2 también muestra la variación de la selectividad con el tiempo. Los productos UOL, SAL, SOL fueron los únicos detectados en el análisis cromatográfico en este caso. Es interesante observar que a medida que el catalizador se desactiva se vuelve más selectivo a UOL. Suponemos que esto está vinculado con el envenenamiento de sitios de Pt que hidrogenan el doble enlace C=C. Otra característica importante es que para los primeros tiempos (menores a 3 horas) la selectividad al SOL fue la más elevada. Esto se debería a la alta concentración de hidrógeno en la superficie del Pt.

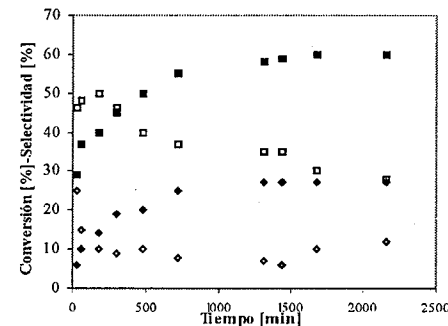


Figura 2. Hidrogenación de crotonaldehído sobre Pt/ZnO. Selectividad y conversión vs tiempo de reacción (♦ Conversión, ■ S_{UOL}, □ S_{SAL}, ◇ S_{SOL}.)

Tabla 2. Hidrogenación de crotonaldehído. Actividad, selectividades y relación C=O/C=C.

Muestra	Pt/ZnO	Pt/SiO ₂	Pt/γ-Al ₂ O ₃	Pt/Nb ₂ O ₅
Tiempo de reacción = 3 h				
Actividad ^a	0.8	8.1	6.3	6.9
S _{UOL}	40	6	15	13
S _{SAL}	50	84	45	39
S _{SOL}	10	10	40	48
C=O/C=C	0.83	0.17	0.65	0.70
Tiempo de reacción = 24 h				
Actividad ^b	1.7	8.5	12.9	14.6
S _{UOL}	60	8	14	0
S _{SAL}	28	79	13	2
S _{SOL}	12	13	73	98
C=O/C=C	1.8	0.23	1.01	0.98

^a Actividad integral calculada como mol de crotonaldehído convertido por gramo de Pt a las tres horas de reacción.

^b Actividad integral calculada como mol de crotonaldehído convertido por gramo de Pt a las tres horas de reacción.

La relación C=O/C=C es reportada en la Tabla 2. Este parámetro de la reacción es un índice de la habilidad del catalizador para hidrogenar el carbonilo frente al doble enlace. Es importante destacar que este índice fue el más

alto comparado con los otros catalizadores del presente trabajo, tanto en tiempos cortos de reacción como luego de 24 h.

Es importante volver a mencionar que no fueron observados productos de reacciones secundarias como hidrocarburos o acetales-hemiacetales. La ausencia de hidrocarburos indica que para este catalizador no se produce una decarbonilación importante del sustrato. En consecuencia la desactivación del catalizador por envenenamiento con CO debe ser descartada para explicar la importante pérdida de actividad del Pt/ZnO.

Tratando de determinar el origen de esta desactivación, el Pt/ZnO también se estudió como catalizador para la hidrogenación de UOL, utilizando las mismas condiciones experimentales que para el caso anterior. Se registró una baja actividad y una fuerte desactivación. Luego de 24 horas de reacción se observó la presencia de un producto insoluble en el medio de reacción, que no pudo ser detectado en el análisis cromatográfico. Este producto sería un polímero sintetizado a partir del UOL, y sería responsable de la desactivación del Pt/ZnO durante la hidrogenación de crotonaldehído. Cabe acotar que este sistema posee una baja área superficial (40 m²/g frente a 150-200 m²/g para los otros soportes estudiados).

Catalizador Pt/SiO₂

En la Fig. 3 se muestra la variación de la conversión y las distintas selectividades para el Pt soportado sobre sílice, mientras que en la Tabla 2 se reportan los correspondientes valores de actividad y selectividad.

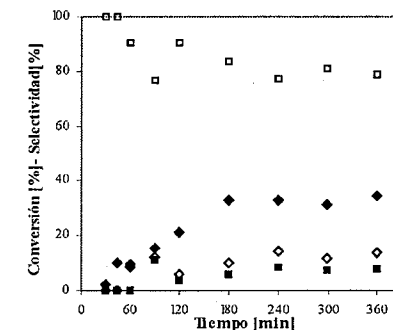


Figura 3. Hidrogenación de crotonaldehído sobre Pt/SiO₂. Selectividad y conversión vs tiempo de reacción (♦ Conversión, ■ S_{UOL}, □ S_{SAL}, ◇ S_{SOL}.)

Este catalizador es mucho más activo que el Pt/ZnO como puede observarse en la Tabla 2. También sufre una importante desactivación, llegando al máximo de conversión luego de 3 h de reacción.

En cuanto a la selectividad, se observó un período inicial durante el cual durante el cual la selectividad a

SAL es 100%. Luego, la selectividad deseada, S_{UOL} aumentó moderadamente logrando un nivel del 8%. El índice $C=O/C=C$ fue relativamente bajo. Comparando este valor con el reportado para Pt/ZnO, podemos decir que como era de esperar el Pt/SiO₂ es un sistema no selectivo para hidrogenar C=O. Es interesante mencionar que durante la primera hora de reacción se produjo la aparición de dos especies aún no identificadas, X1 y X2. La primera de ellas se detectó en cantidades importantes, pero al avanzar la reacción fue desapareciendo. Podríamos suponer, de acuerdo con el tiempo de retención en la columna cromatográfica, que este producto es un hemiacetal.

En una experiencia adicional, luego de 6 h de reacción se agregó catalizador fresco, volviéndose a repetir los patrones de conversión - selectividad de la primera etapa y otra vez se detectaron las especies X1 y X2.

En cuanto a la selectividad del catalizador se puede asegurar que el mismo no es hábil para la hidrogenación del enlace C=O ya que el producto mayoritario es el SAL, con una selectividad final hacia este producto es del 79% (Figura 3).

Catalizador Pt/ γ -Al₂O₃

En la Figura 4 se reportan los datos de conversión y selectividad para el catalizador de platino soportado sobre γ -alúmina. Este sistema es muy activo (ver Tabla 2). Se observó un periodo de inducción y a diferencia del sistema soportado sobre sílice no se observó una desactivación importante. Otra diferencia con el Pt/SiO₂ es que el producto principal a tiempos cortos fue el SOL. En consecuencia, el valor de la relación $C=O/C=C$ fue mayor para el sistema soportado sobre alúmina que para el catalizador de Pt/SiO₂. Podría decirse, en forma general, que el Pt/ γ -Al₂O₃ es selectivo hacia el producto deseado.

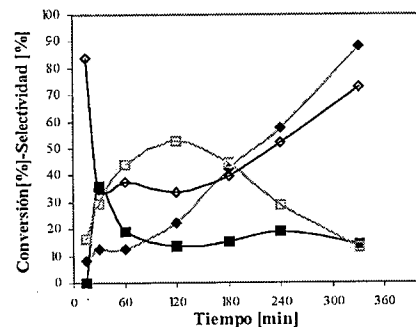


Figura 4. Hidrogenación de crotonaldehído sobre Pt/ γ -Al₂O₃. Selectividad y conversión vs tiempo de reacción (◆ Conversión, ■ S_{UOL}, □ S_{SAL}, ◇ S_{SOL}.)

A medida que avanzó la reacción la selectividad hacia SAL alcanzó un máximo, donde el índice $C=O/C=C$ fue mínimo. Transcurridas las dos horas de reacción, este índice comenzó a aumentar hasta permanecer constante en un valor de aproximadamente uno, indicando que el Pt soportado sobre γ -alúmina hidrogena indistintamente el carbonilo y el enlace olefínico. Este resultado es diferente al reportado generalmente en la literatura para catalizadores Pt/Al₂O₃, que indica que este sistema no es selectivo para la formación de UOL. De una manera especulativa suponemos que esto está vinculado al método de deposición-precipitación empleado para preparar nuestro catalizador.

Como ocurrió durante el testeo de los catalizadores de Pt/SiO₂ nuevamente aparecieron las especies denominadas X1 y X2. Sin embargo la evolución en el tiempo es más lenta.

Catalizador Pt/Nb₂O₅

En la Figura 5 se muestra el comportamiento del Pt soportado sobre niobia. La reacción sufrió un periodo de inducción donde los productos principales fueron SOL y UOL. La relación $C=O/C=C$ (ver Tabla 2) permite comprobar que en este periodo predomina la hidrogenación del grupo carbonilo, y que este catalizador es selectivo para la reacción deseada. Sin embargo en esta muestra la S_{UOL} disminuye con el transcurso de la reacción, alcanzando a las dos horas niveles tan bajos como en los catalizadores no selectivos soportados sobre alúmina y sílice.

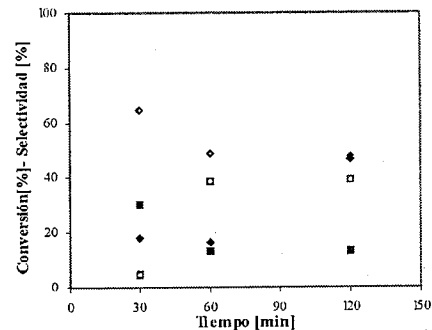


Figura 5. Hidrogenación de crotonaldehído sobre Pt/Nb₂O₅. Selectividad y conversión vs tiempo de reacción (◆ Conversión, ■ S_{UOL}, □ S_{SAL}, ◇ S_{SOL}.)

Para nuestro conocimiento, no existen reportes de utilización de catalizadores de metales nobles soportados en niobia para reacciones de reducciones selectivas en fase líquida. Trabajando en la hidrogenación de acroleína en fase gaseosa, Yoshitake *et al.*(7) reportaron una alta

selectividad hacia el UOL para catalizadores de Pt/Nb₂O₅ reducidos a 773 K hasta temperatura a la cual se alcanza la denominada SMSI (Strong Metal-Support Interaction). Esta diferencia podría ser consecuencia de que la temperatura de reducción utilizada no permitió lograr la condición de SMSI.

A las 24 horas de reacción se alcanzó un 100 % de conversión y un 94 % de selectividad hacia SOL por lo que la relación $C=O/C=C$ hidrogenados fue de uno.

Finalmente, si se intentan comparar las propiedades catalíticas de todos los catalizadores debe tenerse en cuenta que la diferencia entre ellos no sólo radica en la naturaleza del soporte. Las muestras fueron preparadas a partir de distintos métodos, y la carga de Pt no es similar en todos los casos. Por estas razones, es de esperar que las características morfológicas de las partículas de Pt sean diferentes para las cuatro muestras y que ello se vea reflejado en distintas propiedades catalíticas. La caracterización de las muestras presentadas en este trabajo está en curso y como un estudio futuro se espera vincular esto con los datos de actividad, selectividad, etc.

De todas formas, comparando todos los catalizadores, se puede establecer los siguientes órdenes crecientes de actividad, selectividad a UOL e índice $C=O/C=C$:

Actividad: Pt/Nb₂O₅ > Pt/ γ -Al₂O₃ > Pt/SiO₂ >> Pt/ZnO
 S_{UOL} : Pt/ZnO > Pt/ γ -Al₂O₃ > Pt/Nb₂O₅ > Pt/SiO₂
 $C=O/C=C$: Pt/ZnO > Pt/ γ -Al₂O₃ > Pt/SiO₂ > Pt/Nb₂O₅

Conclusiones

El catalizador Pt/ZnO es el catalizador más selectivo hacia el producto deseado en comparación con los restantes sistemas estudiados. Sin embargo sufre una fuerte desactivación que podría ser atribuida a la formación de una especie polimérica que se adsorbe sobre el sólido, bloqueando así el acceso del hidrógeno a la superficie catalítica y provocando la total desactivación del catalizador.

Tanto Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/SiO₂ no son selectivos a UOL y promueven reacciones secundarias (probablemente sobre el soporte). El catalizador Pt/Nb₂O₅ no muestra una S_{UOL} mayor que los otros catalizadores, pero no promueve otras reacciones no deseadas.

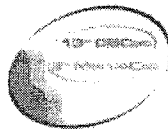
A partir de estos resultados se propone un catalizador modelo para hidrogenar selectivamente el crotonaldehído en fase líquida que estaría conformado por Pt soportado sobre Nb₂O₅ modificado con ZnO. A partir de los resultados discutidos en el presente trabajo, suponemos que se obtendría un catalizador selectivo a UOL, estable frente a la desactivación y con baja formación de productos secundarios.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Programa ECOS-SUD proyecto A02E03.

Referencias Bibliográficas.

1. T.B.L.W. Marinelli, S. Nabuurs and V. Poncc, *J. Catal.* 1995, 151, 431
2. F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* 2002, 211, 398
3. M. Englisch, V. S. Ranade, J. A. Lercher, *Appl. Catal.* 1997, 163, 111
4. C. Ando, H. Kurokawa, H. Miura, *Appl. Catal.* 1999, 185, L181
5. M. Englisch, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Catal.* 1997, 166, 25
6. M.A. Vannice, B. Sen, *J. Catal.* 1989, 115, 65.
7. H. Yoshitake, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 1990, 1251, 227



Hidrogenación estereoselectiva de terpenos con catalizadores a base de Pt/SiO₂ modificados con Sn.

Gerardo Santori^{a,b}, Albertina Moglioni^c, Virginia Vetere^a, Mónica Casella^a, Osmar Ferretti^{a,b}, Graciela Moltrasio Iglesias^c.

^a CINDECA (UNLP-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, 47 N°257, (1900) La Plata, Argentina.

^b Facultad de Ingeniería de la UNLP, 47 N° 257, (1900) La Plata, Argentina.

^c Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA, Junín 954, (1113), Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: ferretti@quimica.unlp.edu.ar

Resumo-Abstract

En el presente trabajo se estudia la hidrogenación catalítica de terpenos, empleando sistemas a base de Pt/SiO₂, modificados o no, por el agregado de Sn. La metodología empleada para la preparación de estos catalizadores es la derivada de la denominada Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M). Los sustratos seleccionados en este estudio fueron α -pineno, verbanona, fenchona, alcanfor y verbenona. Este tipo de sistemas catalíticos permite el control de la estereoselectividad de la reacción. En la hidrogenación de verbenona, los catalizadores modificados con estaño conducen a la obtención de un producto principal diferente (*cis* verbanol) al que se logra con el catalizador monometálico (*cis* verbanona) o con el NaBH₄ (*cis* verbenol).

In the present work we study the catalytic hydrogenation of several terpenes, using Pt/SiO₂ based catalysts, modified or not, by the addition of tin. The methodology used for the preparation of these catalysts is derived from Surface Organometallic Chemistry on Metals (SOMC/M) techniques. The selected substrates were α -pinene, verbanone, fenchone, camphor and verbenone. These type of catalytic systems allow the control of the stereoselectivity of the reaction. In the verbenone hydrogenation, the tin modified catalysts lead to the obtention of a product (*cis* verbanol) different to the one that is obtained with the monometallic catalyst (*cis* verbanone) or with NaBH₄ (*cis* verbenol).

Introducción

La hidrogenación catalítica de diversos grupos funcionales orgánicos es, probablemente, la aplicación más común de la catálisis heterogénea en la obtención de compuestos orgánicos. El tipo de selectividad que generalmente se requiere en las hidrogenaciones con fines de síntesis, es la que involucra la diferenciación entre reacciones paralelas, en las que varios productos diferentes se forman a partir del mismo material inicial, pudiendo ser quimioselectividad o regioselectividad. El caso típico es la hidrogenación de un aldehído α,β -insaturado, que puede dar tanto un alcohol insaturado como un aldehído saturado o un alcohol saturado.

La hidrogenación de muchos compuestos orgánicos tiene lugar en etapas, de manera que frecuentemente es posible detener la reacción en una etapa intermedia y aislar el compuesto parcialmente hidrogenado. En muchos casos, la selectividad de este tipo de procesos puede mejorarse empleando un catalizador menos activo, que minimice la saturación completa del sustrato. En tal sentido, es interesante estudiar el comportamiento de algunos catalizadores preparados en nuestro grupo de investigación en cuanto a la quimio y regioselectividad observada en las reacciones de hidrogenación.

En el presente trabajo, hemos examinado el comportamiento de terpenos en la reacción de hidrogenación, empleando catalizadores a base de

Pt/SiO₂, modificados o no, por el agregado de Sn. En trabajos previos hemos descrito la preparación de catalizadores heterogéneos platino/estaño de estequiometría general PtSnBu_x/SiO₂ (Bu: butilo, x \geq 0), los cuales han demostrado poseer interesantes propiedades catalíticas en reacciones de hidrogenación de compuestos carbonílicos. La metodología empleada para la preparación de estos catalizadores es la derivada de la denominada Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M), la cual involucra la reacción de compuestos organometálicos del tipo MR₄ (M: Sn, Ge, Pb; R: metilo, etilo, butilo) con metales de transición soportados (1,2).

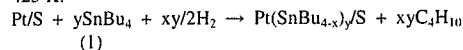
Los sustratos seleccionados en este estudio fueron α -pineno, verbanona, fenchona, alcanfor y verbenona.

Experimental

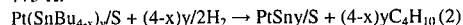
Preparación de los catalizadores.

El catalizador monometálico Pt/SiO₂ (1% en peso de Pt) se preparó por intercambio catiónico, a partir de una solución de [Pt(NH₃)₄]⁺⁺. El método utilizado para fijar el Sn sobre el Pt soportado consiste en la reacción entre el catalizador monometálico y el SnBu₄ en presencia de H₂ a una temperatura de 423 K, (se genera el sistema denominado PtSn-OM) y luego 2 h de tratamiento en H₂ a 773 K (generación del catalizador bimetalico PtSn-BM). El esquema global de las reacciones puestas en juego puede representarse de la siguiente manera:

423 K:



773 K:



La reacción entre el SnBu₄ y el catalizador monometálico Pt/SiO₂ fue seguida cromatográficamente, midiendo la variación de la concentración del precursor organometálico en la solución de impregnación. Al final de la etapa de fijación del Sn se determina la cantidad total de butano desprendido.

Caracterización de los catalizadores.

Los diferentes sistemas catalíticos fueron caracterizados de acuerdo a referencias (3,4), por composición química, TPR, adsorción de H₂ y CO por el método volumétrico, distribución de tamaños de partículas metálicas por TEM y XPS.

Reacciones de hidrogenación

La hidrogenación de α -pineno, verbanona, fenchona, alcanfor y verbenona, fue realizada en un reactor tipo autoclave a 1 MPa de presión de H₂ y a una temperatura de 353 K, utilizando 0.25 g de catalizador, y n-decano

como solvente. La cantidad de terpeno utilizada en cada ensayo fue de 6.60 mmoles por gramo de catalizador. El avance de la reacción fue seguido por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Varian GC 3400 equipado con una columna capilar de 30 m DB-WAX y FID. Los productos de reacción fueron identificados a través de espectrometría de masa y ¹H-RMN. La reducción química de las terpenonas se realizó en metanol con NaBH₄ como agente reductor durante 3.5 h a reflujo (T= 338 K).

Resultados y Discusión

El catalizador PtSn-OM responde a la estequiometría Pt[SnBu_{2.5}]/SiO₂, donde, de acuerdo a las medidas XPS, el estaño se encuentra como Sn(0) y Sn(II,IV) en proporciones similares. En el sistema denominado PtSn-BM aproximadamente el 70% del estaño se presenta como Sn(0) y el resto como estaño iónico (Sn(II,IV)) (Tabla 1).

Tabla 1. Caracterización por TEM, XPS y quimisorción de H₂ y CO para los diferentes catalizadores.

Catalizador	Pt/SiO ₂	PtSn-OM	PtSn-BM
d _{TEM} (nm)	2.4	n.d.	2.9
H/Pt	0.64	n.d.	0.20
CO/Pt	0.55	n.d.	0.25
Energía de enlace (BE)			
Pt 4f _{7/2}	71.6	70.8	70.6
Sn(0) 3d _{5/2}	---	484.3	484.6
Sn(II, IV) 3d _{5/2}	---	487.0	487.1
Sn(0) / [Sn(0) + Sn(II, IV)]	---	0.45	0.64

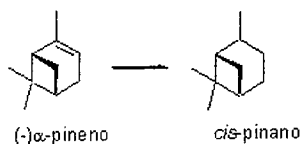
El método de preparación utilizado garantiza una fuerte interacción entre ambos metales (5), donde una fracción del estaño resulta oxidado. En esas condiciones el Sn podría actuar como sitio ácido de Lewis para la adsorción del grupo C=O, y de esta manera este grupo adecuadamente polarizado es fácilmente reducido por el hidrógeno quimisorbido en el Pt. En el caso de los catalizadores PtSnOM además de este hecho, las modificaciones geométricas pueden ser la causa de los muy buenos resultados obtenidos.

Los resultados de la quimisorción de H₂ y CO sobre Pt/SiO₂ indican una alta dispersión de la fase metálica sobre el soporte (H(CO)/Pt=0.6), en concordancia con los resultados de TEM (d_{TEM}=2.4nm). En el caso del catalizador bimetalico la relación H(CO)/Pt disminuye hasta un valor de aproximadamente 0.2 y el tamaño de

partícula promedio aumenta en 0.3-0.5 nm, indicando una alta interacción entre el Pt y el Sn. (Tabla 1)

Hidrogenación de α -pineno.

Los resultados de la hidrogenación de α -pineno muestran similitud con los del ciclohexeno (2) para los tres catalizadores usados, presentando una buena estereoselectividad hacia *cis*-pinano, con una selectividad promedio de 84% (Tabla 2). Al igual que en el caso del ciclohexeno, hay una actividad muy diferente al pasar de Pt/SiO₂ a los catalizadores PtSn-BM y PtSn-OM. Así, mientras el sistema monometálico alcanza una conversión prácticamente total en 100 minutos, los sistemas modificados con estaño, apenas logran una conversión cercana al 10% en ese mismo tiempo. La explicación de esta disminución en la reactividad del enlace C=C puede interpretarse en términos de efectos combinados de bloqueo de sitios activos de hidrogenación y debilitamiento del enlace Pt-olefina, como consecuencia de los efectos electrónicos del estaño sobre el Pt, como ya ha sido explicado en trabajos previos de nuestro grupo de investigación (2.5).



Esquema 1. Hidrogenación de (-) α -pineno

Tabla 2. Hidrogenación de (-) α -pineno. Velocidad inicial de reacción r_i expresada como ($\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_m^{-1}$) y valores de selectividad.

Catalizador	r_i ciclohexeno (2)	r_i (-) α -pineno	S % <i>trans</i> -pinano	S % <i>cis</i> -pinano
Pt/SiO ₂	850	588	14	86
PtSn-OM	25	34	15	85
PtSn-BM	63	12	18	82

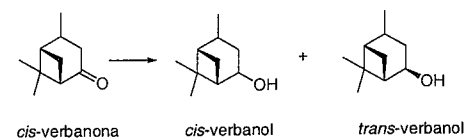
S% : selectividad medida a 20% de conversión.

Hidrogenación de verbanona, fenchona y alcanfor.

Estos sustratos fueron seleccionados con la finalidad de evaluar la influencia del impedimento estérico sobre la hidrogenación del grupo C=O. Además, en el caso de fenchona y alcanfor, su muy diferente topografía hace que presenten usualmente muy diferentes propiedades químicas (6).

La verbanona fue hidrogenada con los tres catalizadores estudiados, encontrándose que la hidrogenación fue estereoselectiva en todos los casos, siendo el *cis*-verbanol el producto principal (Esquema 2). En la Tabla 3 se muestran los valores de velocidad de reacción y selectividad para la hidrogenación de verbanona. Los tiempos de reacción necesarios para alcanzar el 50% de conversión de la verbanona excedieron los 300 minutos, con los tres catalizadores.

En la Tabla 3 se incluyen con fines comparativos la velocidad de reacción de la ciclohexanona, reacción que resulta apreciablemente más rápida, lo que se explicaría en función del impedimento estérico del puente *gem* dimetilo presente en la verbanona.



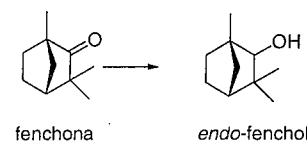
Esquema 2. Hidrogenación de *cis*-verbanona

Tabla 3. Hidrogenación de *cis*-verbanona. Velocidad inicial de reacción r_i expresada como ($\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_m^{-1}$) y valores de selectividad.

Catalizador	r_i ciclohexanona (4)	r_i <i>cis</i> -verbanona	S % <i>cis</i> -verbanol	S % <i>trans</i> -verbanol
Pt/SiO ₂	242	2.8	>99	--
PtSn-OM	40	6.9	>99	--
PtSn-BM	177	6.7	>99	--
NaBH ₄	--	--	96	4

S% : selectividad medida a 20% de conversión.

En el caso de la fenchona, una terpenona más impedida estéricamente que la verbanona (esquema 3), sólo un 20% de conversión fue alcanzado empleando el catalizador Pt/SiO₂ luego de 400 minutos de reacción. (Figura 1). Con los catalizadores modificados con estaño, la conversión apenas superó un 2% en el mismo tiempo. En cuanto a los productos obtenidos, tal como se observa en la Tabla 4, el mayoritario resultado el (1R) *endo* (+) fenchilalcohol, que es el mismo que resulta cuando se utiliza NaBH₄ como agente reductor.



Esquema 3. Hidrogenación de fenchona

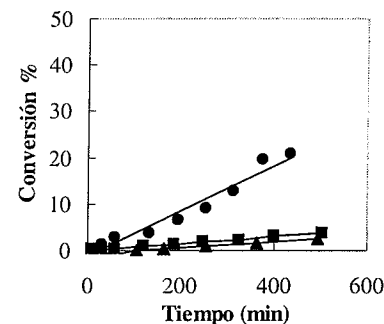


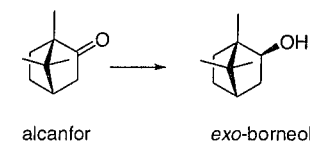
Figura 1. Conversión de fenchona en función del tiempo de reacción. (●) Pt/SiO₂, (▲) PtSn-OM, (■) PtSn-BM.

Tabla 4. Hidrogenación de fenchona. Velocidad inicial de reacción r_i expresada como ($\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_m^{-1}$) y valores de selectividad.

Catalizador	r_i	S % fenhol	S % (1R) <i>endo</i> (+) fenchilalcohol
Pt/SiO ₂	7.9	20	80
PtSn-OM	0.9	25	75
PtSn-BM	1.8	26	74
NaBH ₄	--	8	92

S% : selectividad medida a 2% de conversión.

La hidrogenación del alcanfor (esquema 4) alcanzó una conversión de aproximadamente 20% en 360 minutos, cuando se utilizó Pt/SiO₂ como catalizador. Llegando a 50% de conversión cuando se utilizaron catalizadores modificados con estaño (Figura 2). El alcohol obtenido como producto mayoritario (*exo*-borneol) resultó ser idéntico al obtenido por reducción de alcanfor con NaBH₄ (Tabla 5).



Esquema 4. Hidrogenación de alcanfor

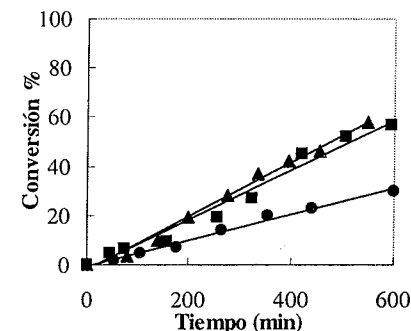


Figura 2. Conversión de alcanfor en función del tiempo de reacción. (●) Pt/SiO₂, (▲) PtSn-OM, (■) PtSn-BM.

Tabla 5. Hidrogenación de alcanfor. Velocidad inicial de reacción r_i expresada como ($\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_m^{-1}$) y valores de selectividad.

Catalizador	r_i	S % <i>exo</i> -borneol	S % <i>endo</i> -borneol
Pt/SiO ₂	12	68	32
PtSn-OM	24	82	18
PtSn-BM	18	82	18
NaBH ₄	--	82	18

S% : selectividad medida a 20% de conversión.

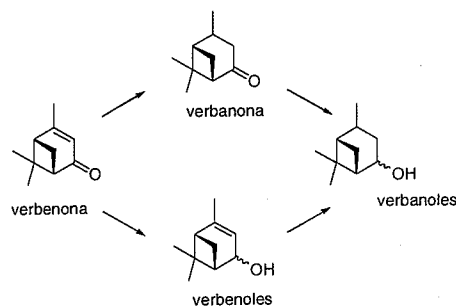
La explicación del disímil comportamiento entre fenchona y alcanfor se encuentra en el impedimento estérico involucrado en la forma de hacer contacto con el catalizador. En la fenchona, la presencia del grupo *gem*-dimetilo vecino al grupo carbonilo, ejerce un efecto tan importante que impide prácticamente el acercamiento del grupo carbonilo a la superficie del catalizador por cualquiera de las dos caras, mientras que en el caso del alcanfor existe una cara preferencial, que conduce a la producción del *exo*-borneol.

La diferente topografía de los tres compuestos estudiados, explicaría la mayor conversión y la estereoselectividad observada para el caso de la verbanona. De las tres moléculas, la verbanona es la que presenta el menor efecto estérico, explicando así la considerablemente alta conversión alcanzada, no obstante éste es lo suficientemente importante como para que la reacción proceda con una estereoselectividad apreciable.

Hidrogenación de verbanona

La hidrogenación de la verbanona puede dar una serie de productos, según se hidrogene el grupo C=C, el grupo C=O o ambos (Esquema 5).

Los resultados de los productos obtenidos en la hidrogenación de verbanona con los tres catalizadores estudiados se muestran en la Tabla 6, para dos niveles de conversión diferentes, incluyéndose además los resultados obtenidos en la reducción de verbanona con NaBH₄. En la Figura 3 se muestra la conversión de la verbanona en función del tiempo con los tres catalizadores empleados.



Esquema 5. Hidrogenación de verbanona

Tabla 6. Hidrogenación de verbanona. Velocidad inicial de reacción r_i expresada como ($\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_m^{-1}$) y valores de selectividad a diferentes conversiones: 20%(a) y 95% (b).

Catalizador	r_i	S% verbanona		S% <i>cis</i> verbanol		S% <i>trans</i> verbanol		S% <i>cis</i> verbanol	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Pt/SiO ₂	281	100	82	---	16	---	2	---	---
PtSnOM	149	73	19	27	71	---	10	---	---
PtSnBM	193	76	27	24	64	---	9	---	---
NaBH ₄	---	---	---	---	11	---	---	---	85

S%: valores de selectividad a dos valores de conversión de verbanona (a)=20% y (b)=95%

Es interesante resaltar que los catalizadores modificados con estaño conducen a la obtención de un producto principal diferente a aquel que se logra con el catalizador monometálico o con el NaBH₄. Efectivamente, la hidrogenación empleando el sistema Pt/SiO₂ muestra un comportamiento análogo al que se ha observado al hidrogenar pulegona y ciclohexenona (7), alcanzándose una conversión del 95% en menos de 100 minutos.

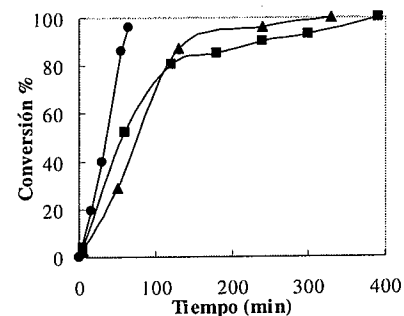


Figura 3. Conversión de verbanona en función del tiempo de reacción. (●) Pt/SiO₂, (▲) PtSn-OM, (■) PtSn-BM

Los productos principales fueron la cetona saturada (verbanona, 82% de selectividad) y los alcoholes saturados (*cis* y *trans*-verbanol, 18% de selectividad). La adición de estaño (catalizadores PtSn-BM y PtSn-OM) provoca una disminución en la velocidad de reacción así como una sustancial modificación de la composición de los productos de reacción, los cuales a altas conversiones son mayoritariamente el *cis*- y el *trans*-verbanol.

En lo que se refiere a la estereoselectividad, los tres catalizadores conducen en una primera etapa a la *cis*-verbanona. Además, en el caso de los catalizadores PtSn-BM y PtSn-OM, la hidrogenación subsiguiente mantiene la estereoselectividad, dando preferencialmente *cis*-verbanol, en el cual los grupos *gem*-dimetilo, metilo e hidroxilo están en posición *cis*. Este comportamiento es similar a lo que se reporta en la literatura para el caso de la hidrogenación de la pulegona, la que en presencia de catalizadores análogos a los aquí estudiados, pasando por mentona conduce finalmente a mentol (7).

Estos resultados son bien diferentes de los obtenidos por reducción de la verbanona con NaBH₄, con el cual el principal producto de reacción es el *cis*-verbanol.

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos, es evidente que la actividad y la estereoselectividad en la hidrogenación de grupos C=C y C=O presentes en los terpenos analizados, puede ser controladas modificando los clásicos catalizadores Pt/SiO₂ con SnBu₄.

Para terpenonas impedidas estéricamente, la topografía de la molécula resulta de fundamental importancia. Así mientras en la fenchona la presencia del grupo *gem* dimetilo vecina al grupo C=O restringe el acercamiento a la superficie del catalizador, en el alcanfor existe una cara preferencial que conduce a la producción de *exo* borneol.

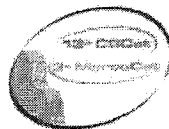
En la hidrogenación de verbanona, los catalizadores modificados con estaño conducen a la obtención de un producto principal diferente (*cis* verbanol) al que se logra con el catalizador monometálico (*cis* verbanona) o con el NaBH₄ (*cis* verbanol).

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (PICT N°14-11243), Argentina.

Referencias Bibliográficas

- O.A.Ferretti, L.C. Bettega de Pauli, J.P. Candy, G. Mabilon, J.P. Bournonville, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, **1987**, 31, 713
- G.F. Santori, M. Casella, O. Ferretti, *J. Mol Catal A: Chem.* **2002**, 186,223.
- G. Santori, M.L. Casella, G.J.Siri, H.R. Aduriz, O.A. Ferretti, *Appl. Catal A: Gen.* **2000**, 197,141.
- G. Santori, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la Plata, **2000**.
- J. M. Ramallo López, G. F. Santori, L. Giovanetti, M.L. Casella, O. A. Ferretti, F. G. Requejo, *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, 107,11441.
- P.C.B. Page, V.L. Murrel, C. Limousin, D.D.P. Laffan, D. Bethell, A.M.Z. Slawin, T.A.D. Smith, *J.Org. Chem.* **2000**, 65, 4204.
- V. Vetere, G. Santori, A. Moglioni, G. Moltrasio Iglesias, M. Casella, O. Ferretti, *Catal. Lett.*, **2002**, 84, 251.



Hidrogenación selectiva de acetofenona a 1-feniletanol en fase líquida sobre catalizadores de níquel: influencia del solvente

Nicolás M. Bertero, Carlos R. Apesteguía, Alberto J. Marchi*

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), FIQ, UNL, CONICET, Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina.
e-mail: amarchi@fiqus.unl.edu.ar.¹

Resumen

Se estudió el efecto del solvente en la hidrogenación selectiva de acetofenona (AF) a 1-feniletanol (FE) en fase líquida, utilizando catalizadores de Ni-Raney y Ni/SiO₂. Específicamente, se usaron como solventes tolueno, benceno, ciclohexano y 2-propanol. La velocidad de formación de FE sobre ambos catalizadores siguió el orden: IPA > CH > T >> B. Para explicar este orden de actividad, se investigaron la solubilidad del H₂, la constante dieléctrica del solvente y las interacciones solvente-reactivo y solvente-catalizador. Se encontró que la solubilidad del hidrógeno en los diferentes solventes resulta comparable y no influiría significativamente sobre la velocidad de hidrogenación de AF a FE. En cambio la polaridad y la estructura molecular del solvente influyen significativamente en la actividad y selectividad del catalizador. Benceno y tolueno se adsorben fuertemente sobre Ni y bloquean la interacción de AF con los sitios activos metálicos, disminuyendo de esta manera la velocidad de hidrogenación de AF. En cambio, el IPA parece producir un aumento importante de la probabilidad de interacción de la molécula de AF con la superficie activa del catalizador. Los valores de energía de activación (E_a) y factor de frecuencia (A), obtenidos a partir de un modelo pseudohomogéneo de primer orden, están de acuerdo con esta explicación.

Abstract

The effect of solvent on the liquid-phase selective hydrogenation of acetophenone (AF) to 1-phenylethanol (FE) was studied on Ni-Raney and Ni/SiO₂ catalysts. Specifically, the solvents used were toluene, benzene, cyclohexane, and 2-propanol. The initial formation rate of FE on both catalysts followed the order: 2-propanol > cyclohexane > toluene >> benzene. In order to explain this activity trend, the effect of hydrogen solubility, solvent dielectric constant, and the interactions reactant-solvent and catalyst-solvent were investigated. It was found that hydrogen solubility was almost the same for all the solvents and would not play any important role on the hydrogenation rate of AF into FE. Instead, the polarity and molecular structure of the solvent greatly influence the catalyst activity and selectivity. Benzene and toluene strongly adsorb on Ni and hamper the AF interaction with metallic active sites, thereby decreasing the AF hydrogenation rate. In contrast, 2-propanol seems to produce an important increase of the probability or interaction between the AF molecule and the catalyst active surface. Values of activation energy (E_a) and frequency factor (A), obtained with a first order pseudohomogeneous model, are in line with this explanation.

Introducción

La hidrogenación de compuestos carbonílicos es de gran importancia en las industrias relacionadas con Química Fina. En el caso particular de la hidrogenación de acetofenona (AF), los productos más importantes son 1-feniletanol (FE) y ciclohexiletanol (CHE) por su aplicación en las industrias farmacéutica y de cosméticos.

El 1-feniletanol se obtiene por hidrogenación del grupo carbonilo de AF. La hidrogenación del anillo aromático de AF produce ciclohexilmetilcetona (CHMC). Tanto FE como CHMC pueden ser posteriormente hidrogenados a CHE. Por otra parte, el FE puede ser convertido a etilbenceno (EB) por hidrogenólisis sobre sitios metálicos. La mayoría de los trabajos publicados sobre la

hidrogenación selectiva de acetofenona utilizan catalizadores de Pt, Pd, Rh, Ru y Ni soportados (1-8) o catalizadores másicos de Ni (9,10). En general, los catalizadores de Pt, Rh y Ru dan una distribución de productos en la que aparecen FE, CHE y CHMC en cantidades comparables. En cambio, los catalizadores de Pd dan fundamentalmente FE y EB. Un comportamiento intermedio se observó para los catalizadores de Ni.

Por otra parte, es sabido que en general la velocidad de hidrogenación de compuestos carbonílicos puede ser afectada por el tipo de solvente utilizado (1-4). Con catalizadores de Pd se encontró que la hidrogenación de AF transcurre más rápidamente en presencia de solventes polares (1). Por el contrario, con catalizadores de Ru se observó una tendencia opuesta (4). Además de estos resultados contradictorios, en pocos casos se da una explicación sobre la influencia del solvente (2).

En este trabajo, se estudió la hidrogenación de AF sobre catalizadores Ni-Raney y Ni/SiO₂ utilizando solventes polares y no polares. Una explicación basada en las posibles interacciones solvente-catalizador y solvente-reactivo se propone para interpretar la influencia del solvente en la velocidad de hidrogenación de AF sobre catalizadores de níquel.

Experimental

Dos tipos de catalizadores fueron empleados en este trabajo: un catalizador comercial Ni-Raney y un catalizador soportado Ni/SiO₂. El catalizador soportado se preparó por impregnación a humedad incipiente, agregando gota a gota una solución de Ni(NO₃)₂ sobre SiO₂ comercial (Grace G62, 99.7%), con una superficie específica de 230 m²/g y un volumen de poro de 0.49 cm³/g. La concentración y el volumen agregado de la solución de Ni(NO₃)₂ se fijó de manera de obtener una carga de aproximadamente 8% en peso de Ni sobre el soporte. A continuación, el precursor así obtenido se secó en estufa durante toda la noche a 100°C y luego se calcinó en N₂ a 400°C durante 6 horas.

La hidrogenación de acetofenona (Aldrich, 99%) se llevó a cabo en un reactor Parr 4843 a temperaturas entre 70 y 90°C, usando diferentes solventes: isopropanol (IPA), ciclohexano (CH), tolueno (T) y benceno (B). El reactor se cargó con 150 ml de solvente y 500 mg de catalizador. En el caso del catalizador Ni/SiO₂, la muestra fue activada *ex-situ* en flujo de hidrógeno (30 ml/min) a 360°C durante dos horas. Luego, el sistema reaccionante se calentó hasta la temperatura de reacción a 2°C/min. A continuación, se inyectaron 3 ml de acetofenona y finalmente la presión se aumentó rápidamente hasta 10 bar con H₂. En estos experimentos se utilizó una velocidad de agitación de 570 rpm y un tamaño de partícula inferior a 100 μm para asegurar la ausencia de limitaciones difusionales sobre la cinética de la reacción.

Las concentraciones de productos y reactivos durante la reacción se siguieron *ex-situ* por cromatografía

gaseosa, con un cromatógrafo Agilent 6850 GC equipado con detector de ionización de llama, programador de temperatura y una columna capilar Innnowax (Agilent) de 30 m de longitud. Las muestras fueron tomadas del reactor a intervalos de 15-30 min, utilizando un sistema que evita variaciones de concentración por evaporación espontánea al despresurizar desde 10 bar a presión atmosférica.

Las muestras de Ni/SiO₂ fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (RTP), quimisorción de H₂, adsorción de N₂ a -196°C y absorción atómica (AA).

Resultados y Discusión

Catalizador Ni-Raney

La hidrogenación de AF sobre catalizadores Ni-Raney se llevó a cabo utilizando un solvente polar, IPA, y tres solventes no polares, CH, T y B. A modo de ejemplo, se muestra la evolución de la conversión de AF y de la distribución de productos en función del tiempo, para el caso en que se utilizó tolueno como solvente (Fig. 1). Los productos detectados fueron siempre FE, CHMC, CHE y EB y en ningún caso se observó hidrogenación competitiva de T ó B. En general, se observó que FE y

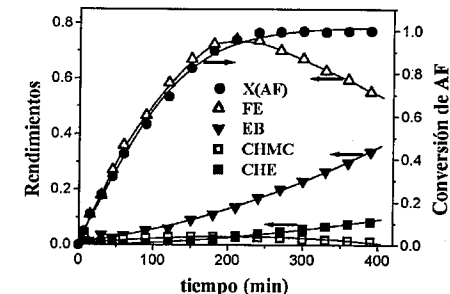


Figura 1: Hidrogenación de acetofenona con catalizador Ni-Raney [80°C, 10 bar. Weat=0.5 g, AF:T=3:150(mL)].

y CHMC tienen velocidad inicial de formación distinta de cero y pasan por un máximo, indicando que se trata de productos primarios de reacción. En cambio, tanto el EB como el CHE presentan velocidad inicial de formación igual a cero y período de inducción, por lo que se puede inferir que éstos se obtienen a partir del FE y CHMC. En vista de estos resultados, se propone el esquema de reacción representado en Fig. 2.

Los resultados obtenidos, a 80°C y 10 bar, para la conversión de AF en función del tiempo, utilizando distintos solventes, se muestran en Fig. 3. De estos resultados se puede inferir el siguiente patrón para la conversión de acetofenona según el solvente utilizado: IPA > CH > T >> B.

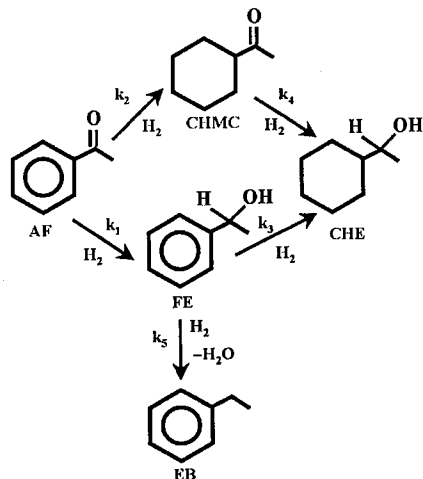


Figura 2: Esquema de reacción para la hidrogenación de acetofenona con catalizadores de níquel.

Los datos de actividad catalítica se ajustaron empleando un modelo pseudohomogéneo de primer orden, el cual se basa en el esquema de Figura 2 y está representado por las ecuaciones (1)-(5).

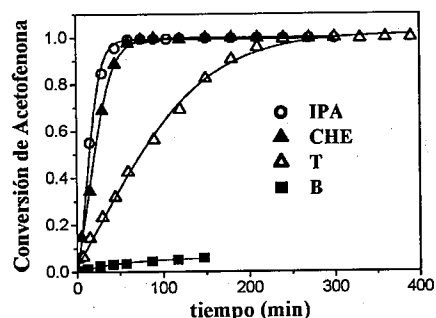


Figura 3: Conversión de AF en función del tiempo con Ni-Raney. [80°C, 10 bar, Wcat=0.5 g, AF/Solvente=3:150(ml)].

$$\begin{aligned} dC_{AF}/dt &= -(k_1+k_2) \cdot C_{AF} & (1) \\ dC_{FE}/dt &= k_1 \cdot C_{AF} - (k_3+k_5) \cdot C_{FE} & (2) \\ dC_{CHMC}/dt &= k_2 \cdot C_{AF} - k_4 \cdot C_{CHMC} & (3) \\ dC_{CHE}/dt &= k_3 \cdot C_{FE} + k_4 \cdot C_{CHMC} & (4) \\ dC_{EB}/dt &= k_5 \cdot C_{FE} & (5) \end{aligned}$$

En todos los casos, se obtuvo un ajuste satisfactorio, tanto desde el punto de vista estadístico como físico, de los datos experimentales con dicho modelo pseudohomogéneo, por lo que los valores obtenidos de k_i

se pueden considerar adecuados para estimar las velocidades de reacción y selectividades. A modo de ejemplo, se muestran en Figura 4 los resultados obtenidos cuando se usa IPA como solvente.

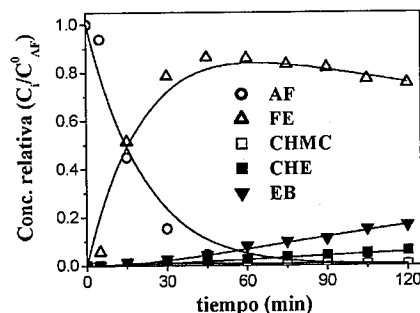


Figura 4: Ajuste con modelo pseudohomogéneo de primer orden [80°C, 10 bar, Ni-Raney, Wcat=0.5 g, AF:IPA=3:150(ml)]. Datos experimentales (símbolos); modelo (líneas llenas);

Los valores obtenidos con ecuaciones (1)-(5), considerando la hidrogenación de AF a FE y CHMC, se resumen en Tabla 1.

Tabla 1. Hidrogenación de AF con Ni-Raney: constantes cinéticas, velocidades de reacción y selectividades iniciales, [80°C, 10bar, Wc=0.5 g, AF:Solvente= 3:150 (mL)], obtenidas con modelo pseudohomogéneo de primer orden.

Solvente	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	r_0 ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$)	$k_1/(k_1+k_2)$
IPA	5.0×10^{-2}	2.4×10^{-3}	8.7×10^{-3}	0.95
CH	3.6×10^{-2}	2.1×10^{-3}	6.3×10^{-3}	0.94
T	8.7×10^{-3}	6.4×10^{-4}	1.6×10^{-3}	0.93
B	4.2×10^{-4}	6.3×10^{-5}	8.0×10^{-5}	0.87

IPA: isopropanol; CH: ciclohexano; T: tolueno; B: benceno.

Las constantes k_1 y k_2 , en todos los casos, resultaron significativamente distintas de cero, para un nivel de confianza del 95%. Estos resultados confirman la tendencia anterior para la actividad catalítica en función del solvente y muestran además que en general la selectividad inicial a FE, sobre catalizador de Ni-Raney, fue mayor del 90%.

Catalizador Ni/SiO₂

Los experimentos de hidrogenación de AF, a 80°C y 10 bar, empleando los mismos solventes, se repitieron con el catalizador Ni/SiO₂. Después del secado y tratamiento térmico en N₂ a 400°C, se detectó por DRX únicamente una fase cristalina de NiO. El análisis por AA dio que la carga de Ni fue del 7.8%. Por adsorción de N₂ a 77 K se pudo establecer que ni la superficie específica ni el volumen de poro de la SiO₂ es sustancialmente afectado

por las etapas sucesivas de impregnación, secado y tratamiento térmico en N₂. El perfil de RTP de esta muestra de NiO/SiO₂, obtenido con una mezcla H₂(5%)/N₂, dio un pico de consumo de H₂ que comienza a hacerse significativamente distinto de cero a 350-360°C y tiene un máximo a 390°C. Además, el consumo total de H₂ indica que prácticamente todo el NiO es reducido a Ni⁰ durante el experimento de RTP. De acuerdo con estos resultados, es esperable que la mayor parte del NiO sea reducida a Ni⁰ en las condiciones de activación usadas en este trabajo. Por quimisorción de H₂, se pudo establecer que se tiene una fase de níquel metálico con una dispersión aproximada del 5%.

La distribución de productos, en general, fue la misma que la observada con Ni-Raney y tampoco se detectó productos de hidrogenación de T ó B, por lo que para el análisis de los resultados se utilizó el mismo esquema de reacción que en el caso anterior (Fig. 2). Los resultados obtenidos a 80°C y 10 bar, para la conversión de AF en función del tiempo, se muestran en Figura 5. De estos

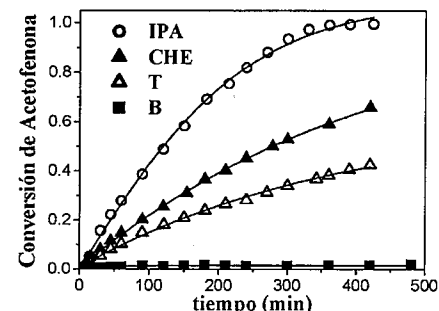


Figura 5: Conversión de AF en función del tiempo. [80°C, 10 bar, Ni/SiO₂, Wcat=0.5 g, AF/Solvente=3:150(ml)].

resultados se puede inferir el siguiente patrón para la conversión de AF en función del solvente usado: IPA > CH > T >> B, el que está en buen acuerdo con los resultados obtenidos con Ni-Raney.

Los datos de actividad catalítica se ajustaron empleando el modelo pseudohomogéneo de primer orden, representado en las ecuaciones (1)-(5). En todos los casos, se obtuvo un ajuste satisfactorio, tanto desde el punto de vista estadístico como físico, de los datos experimentales. Por lo tanto, los valores de k_i obtenidos se pueden considerar adecuados para estimar valores de velocidades de reacción y selectividades. A modo de ejemplo, se muestran en Figura 6 los resultados obtenidos cuando se usa IPA como solvente.

Los valores obtenidos y empleados para el cálculo de la actividad y selectividad iniciales se resumen en Tabla 2. Las constantes k_1 y k_2 resultaron significativamente distintas de cero, para un nivel de confianza del 95%. Estos resultados confirman la tendencia anterior para la

actividad y muestran además que en general la selectividad inicial a FE es mayor del 90%.

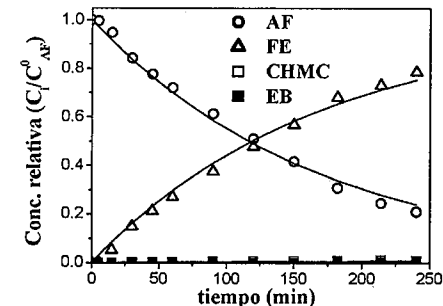


Figura 6: Ajuste con modelo pseudohomogéneo de primer orden [80°C, 10 bar, Ni/SiO₂, Wc=0.5 g, AF:IPA=3:150(ml)]. Datos experimentales (símbolos); modelo (líneas llenas);

En general, las tendencias son las mismas que las obtenidas con Ni-Raney, pero con dos diferencias importantes: a) se observa claramente que la velocidad de hidrogenación de AF en IPA es mayor que en CH; b) la selectividad inicial a FE es también mayor en IPA que en CH y T.

Tabla 2. Constantes cinéticas para la hidrogenación de acetofenona con catalizadores Ni/SiO₂ (T=80°C, p_{H2}=10bar) empleando modelo pseudohomogéneo de primer orden.

Solvente	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	r_0 ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$)	$k_1/(k_1+k_2)$
IPA	5.9×10^{-3}	7.3×10^{-5}	1.0×10^{-3}	0.99
CH	2.3×10^{-3}	2.0×10^{-4}	4.2×10^{-4}	0.92
T	1.4×10^{-3}	9.1×10^{-5}	2.5×10^{-4}	0.93
B	5.4×10^{-5}	0	9.0×10^{-6}	-

Para los solventes en los que se observó la mayor velocidad de hidrogenación de AF, se llevaron a cabo experimentos a otras temperaturas entre 70°C y 90°C. Suponiendo válida la ley de Arrhenius, y a partir de una regresión lineal de $\ln(k_i)$ vs $(1/T)$, se estimaron los valores del factor de frecuencia (A) y de la energía de activación aparente (Ea), para la hidrogenación de AF a FE en cada solvente. En todos los casos el coeficiente de correlación lineal (R²) fue del orden de 0.99 o mayor. Los valores para las energías de activación variaron entre 17 y 28 Kcal/mol, observándose el patrón siguiente: Ea(IPA) > Ea(CH) > Ea(T). Exactamente el mismo patrón se determinó para el factor de frecuencia, que a su vez es el mismo patrón determinado para las velocidades de hidrogenación en función del solvente. Por otra parte, se verificó que existe una buena correlación lineal entre los

valores de $\ln(A)$ y los correspondientes de E_a (Fig. 7), indicando que se tiene un efecto de compensación. Este

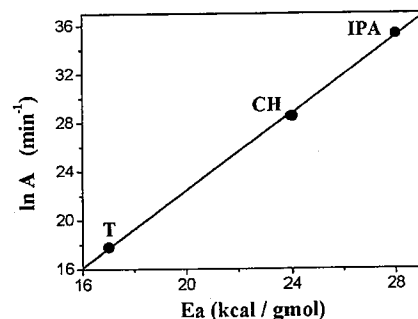


Figura 7: Relación de Cremer-Constable para la hidrogenación de AF en diferentes solventes con catalizadores de Ni/SiO₂.

efecto, en la mayoría de los casos, ha sido observado para reacciones de primer orden (11), en acuerdo con lo determinado en este trabajo para la hidrogenación de AF en fase líquida con catalizadores de níquel.

Discusión

Los resultados anteriores muestran que el solvente tiene una influencia importante en la hidrogenación de AF a FE sobre catalizadores de Ni. La mayor velocidad de hidrogenación se obtiene con un solvente polar, IPA, mientras que en algunos solventes no polares dicha velocidad fue extremadamente baja. En consecuencia, uno de los factores que debería ser tenido en cuenta para explicar este comportamiento es la polaridad del solvente. Sin embargo, no debe descartarse la posible influencia de la solubilidad del H₂ sobre dicha velocidad de reacción. En Tabla 3 se muestran datos de ambas propiedades para los solventes utilizados. Se observa que, considerando 10 bar y tanto temperatura ambiente como la temperatura de reacción, no existen diferencias importantes de la solubilidad del H₂ en los distintos solventes utilizados. Por lo tanto, no es posible atribuir a este factor las importantes diferencias observadas en las velocidades de hidrogenación en función del solvente.

Por otra parte, los solventes utilizados se pueden clasificar en dos grandes grupos: solventes no polares (CH, T, B) y solventes polares (IPA). En general, los solventes del primer grupo poseen baja constante dieléctrica, entre 2 y 2.4, mientras que el IPA posee una constante dieléctrica un orden mayor que la de los solventes no polares. Las interacciones solvente-reactivo van a variar con las polaridades de éstos y es esperable, en consecuencia, que dichas interacciones afecten la velocidad de reacción. Sin embargo, en el caso de solventes no polares con constante dieléctrica similar, se observaron diferentes velocidades de hidrogenación de la

Tabla 3. Solubilidades del H₂ (pH₂=10bar) y constantes dieléctricas de los solventes utilizados en este trabajo.

Solvente	S (20°C) (mol.m ⁻³)	S (25°C) (mol.m ⁻³)	S (80°C) (mol.m ⁻³)	Const. Dieléct. (25°C)
B	29.5 ^(a)	29.1 ^(b)	38.7 ^(b)	2.28 ^(e)
T	27.8 ^(a)	29.2 ^(b)	39.7 ^(c)	2.38 ^(e)
CH	33.7 ^(a)	33.3 ^(b)	44.5 ^(d)	2.02 ^(e)
IPA	32.3 ^(a)	-	-	18.3 ^(e)

(a) Ref. 12; (b) Ref. 13; (c) Ref. 14; (d) Ref. 15; (e) Ref. 16

AF, sobre un mismo catalizador. En consecuencia, no es posible atribuir estas diferencias en las velocidades de reacción únicamente a las diferentes polaridades de los solventes. Otro factor que debe ser tenido en cuenta, además de las interacciones solvente-reactivo, son las interacciones solvente-catalizador (2). Con esta última idea, se puede establecer una subdivisión en el caso de los solventes no polares: solventes aromáticos (T y B) y solventes no aromáticos (CH). Tanto para el catalizador Ni-Raney como para el de Ni/SiO₂ se determinó que la velocidad de hidrogenación de AF es menor en los solventes aromáticos que con CH. La molécula de reactivo, es decir AF, también posee un anillo aromático en su estructura molecular. Dicho anillo puede interactuar con la superficie de níquel metálico para luego ser hidrogenado a CHMC. Aunque esta reacción es mucho menos importante que la hidrogenación del grupo carbonilo (Tablas 1 y 2), ocurre y claramente indica que la interacción entre el anillo aromático de AF y la superficie de Ni⁰ existe. De la misma manera, es posible pensar en una interacción entre las moléculas de T o B, a través del anillo aromático, con la superficie de Ni⁰. De esta manera, existiría una competencia entre la adsorción de las moléculas de solvente aromático y las moléculas de AF. La adsorción de T o B estaría favorecida frente a la de AF por: 1) fuerzas relativas de quimisorción; 2) mayor concentración del solvente. De esta manera, el solvente orgánico bloquearía los sitios activos sobre la superficie de Ni⁰, provocando la caída de la velocidad de hidrogenación de AF. Esta explicación está de acuerdo con los valores de los factores de frecuencia f (Tabla 4), ya que se observa una caída importante cuando se usa T como solvente. Si las moléculas de T se adsorben sobre la superficie de níquel metálico, se reduce el número de sitios activos disponibles y de esta manera también la probabilidad de interacción entre dichos sitios y las moléculas de AF, disminuyendo así la velocidad de hidrogenación. Myers y Benziger (17) determinaron que el calor de adsorción de B sobre Ni(100) y Ni(111) es significativamente superior al del T (17), por lo que es esperable una mayor interacción del B con la superficie del catalizador, reduciéndose así aún más el número de sitios activos superficiales y, por lo tanto, la velocidad de

hidrogenación. La ausencia de grupos sustituyentes en la molécula de B, que puedan provocar un impedimento estérico para la adsorción a través del anillo aromático, explicaría que la adsorción de B sobre la superficie activa del catalizador sea mayor que en el caso del T. Además, se puede inferir que el CH no interacciona con la superficie de Ni⁰ ni con la molécula polar de AF y, por lo tanto, no tendría mayor inferencia en la velocidad de hidrogenación de esta molécula.

El IPA, al igual que el CH, no posee anillo aromático en su estructura. Sin embargo, mientras el CH tiene una polaridad muy baja, el IPA posee una polaridad importante y es probable que interactúe con la molécula de AF, de polaridad y constante dieléctrica similares a la de IPA (16), solvatándola e inhibiendo en cierta medida la adsorción de AF sobre la superficie del níquel metálico (2). En consecuencia, no es posible explicar la mayor velocidad de hidrogenación de AF sobre la base de este efecto de solvatación. Teniendo en cuenta que al mismo tiempo que aumenta la energía de activación ocurre un aumento muy importante en el factor de frecuencia (Fig. 7), es factible pensar que la presencia de IPA en el medio reaccionante produce un aumento de la probabilidad de interacción entre las moléculas de AF y los sitios activos en la superficie de Ni⁰.

Conclusiones

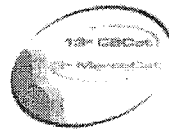
La hidrogenación selectiva de AF sobre catalizadores de níquel es fuertemente influenciada por la naturaleza del solvente utilizado. La mayor actividad y selectividad a FE se obtuvo cuando se empleó IPA como solvente. Los factores que pueden influir son la adsorción del solvente sobre el níquel metálico y la interacción solvente-reactivo, que en conjunto dan como resultado final un aumento de la velocidad de hidrogenación de AF. El uso de solventes no polares aromáticos produce, por el contrario, una caída de la velocidad de hidrogenación. Esto se puede explicar por la adsorción del solvente sobre la superficie del catalizador, lo que disminuye la concentración superficial de sitios activos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral (UNL), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por el soporte financiero a este proyecto.

Referencias

1. A. Drelikiewicz; A. Waksmundzka; W. Makowski; J.W. Sobczak; A. Król; A. Zięba, *Catal. Lett.* **2004** *94*, 143.
2. E. Toukonni; P. Mäki-Arvela; J. Kuusisto; V. Nieminen; J. Pääviranta; M. Hotokka; T. Salmi; D. Yu. Murzin, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2003** *192*, 135.
3. R.V. Malyala; C.V. Rode; M. Arai; S.G. Hegde; R.V. Chaudhari *Appl. Catal. A: General* **2000** *193*, 71.
4. L. Červený; Z. Bělohav; M.N.H. Hamed *Res. Chem. Intermed.* **1996**, *22(1)*, 15.
5. I. Bergault; C. Joly-Vuillemin; P. Fouilloux; H. Delmas *Catal. Today* **1999**, 161.
6. A. Perosa; P. Tundo; M. Selva *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002** *180*, 169.
7. M. Casagrande; L. Storar; A. Talon; M. Lenarda; R. Frattini; E. Rodriguez-Castellón; P. Maireles-Torres *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002** *188*, 133.
8. M.V. Rajashekharam; I. Bergault; P. Fouilloux; D. Schwic; H. Delmas; R.V. Chaudhari, *Catal. Today* **1999** *48*, 83.
9. J.M. Bonnier; J. Court; P.T. Wierzchowski; S. Hamar-Thibault *Appl. Catal.* **1989** *53*, 217.
10. J. Masson; P. Cividino; J. Court, *Appl. Catal. A: General* **1997** *161*, 191.
11. G. C. Bond; M. A. Keane; H. Kral; J.A. Lercher, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2000** *42*, 323.
12. P. Lühling; A. Schumpe, *J. Chem. Eng. Data* **1989** *34*, 250.
13. J. Park; R.L. Robinson, Jr.; K.A.M. Gasem, *J. Chem. Eng. Data* **1996** *41*, 70.
14. E. Brunner, *J. Chem. Eng. Data* **1985** *30*, 269.
15. M. Herskowitz; J. Wisniak; L. Skladman, *J. Chem. Eng. Data* **1983** *28*, 164.
16. in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, R. C. Weast; M. J. Astle, Eds.; CRC Press, Inc., Florida, **1980**; E-57.
17. A. K. Myers; J.B. Benziger, *Langmuir* **1987** *3*, 414.



Hidrotratamento de Frações de Gasolina de Pirólise Utilizando Catalisadores de Níquel

Luciana Salvatore¹, Keila S. Alves¹, Alexandre B. Gaspar², Mônica A. P. Silva¹

¹Escola de Química, UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco E, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, 21949-900. FAX: 55-21-25627567. * e-mail: monica@eq.ufrj.br

²Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, Sl. 518, Centro, Rio de Janeiro, RJ, 20084-310

Resumo-Abstract

A gasolina de pirólise (PYGAS) é um produto intermediário de "steam-cracking" da nafta, contendo compostos não-saturados, agentes formadores de gomas. A estabilização deste produto é feita através de hidrogenação com catalisadores de Pd ou Ni. Neste trabalho, a influência da temperatura, da pressão e do suporte catalítico no comportamento cinético da hidrogenação de estireno, representativo da PYGAS, foi avaliada empregando catalisadores de níquel (10% p/p) suportados em alumina comercial e zircônia de alta superfície específica. Os catalisadores foram caracterizados através de BET, FRX, DRX, DRS e TPR. A hidrogenação do estireno foi realizada seguindo planejamento experimental, sob diferentes condições de temperatura e pressão. Distintas espécies de níquel foram identificadas nos catalisadores em função do suporte utilizado. Foi observada menor interação do níquel com ZrO₂ em comparação à Al₂O₃. O catalisador Ni/Al₂O₃ apresentou atividade ligeiramente superior ao Ni/ZrO₂ em 393K e 35 bar (condição industrial). A temperatura foi o parâmetro mais significativo estatisticamente na taxa inicial de reação.

Pyrolysis gasoline (PYGAS) is an intermediate product of naphtha steam-cracking, which contains non-saturated compounds, gum agents. The stabilization of this product is carried out by hydrogenation with Pd or Ni catalysts. In this work, the influence of temperature, pressure and catalyst support in the reaction kinetic behavior of styrene hydrogenation, representative of PYGAS, was studied using nickel (10wt.%) catalysts supported in commercial alumina and high surface zirconia. The catalysts were characterized by BET, XRF, XRD, DRS and TPR. Styrene hydrogenation was carried out using experimental design under different temperature and pressure ranges. Distinct nickel species were observed related to the use of Al₂O₃ or ZrO₂ as support. Lower interaction of Ni with ZrO₂ was observed in comparison with Al₂O₃. The Ni/Al₂O₃ catalyst showed slightly higher hydrogenation activity than Ni/ZrO₂ at 393K and 35 bar (industrial condition). Temperature was the most important parameter in the initial reaction rate.

Introdução

Estireno está presente em quantidade apreciável (ao redor de 6% em peso) na gasolina de pirólise (PYGAS), um produto da pirólise da nafta em alta temperatura [1]. A PYGAS é instável devido à presença de compostos insaturados, como mono e di-olefinas, além de estireno, que são agentes de formação de goma. O processo clássico para estabilizar a PYGAS ocorre através da hidrogenação catalítica destas espécies reativas, desenvolvido em duas etapas [1]. Na primeira etapa é realizada a hidrogenação seletiva das mono e di-olefinas e o estireno usando catalisadores do paládio ou níquel suportados na alumina e em condições brandas de temperatura e pressão [2]. A segunda etapa ocorre sobre catalisadores à base de molibdênio e cobalto suportados em alumina a fim de remover o enxofre e realizar a hidrogenação complementar das olefinas usando

condições mais severas [3]. A hidrogenação de estireno é usada como reação modelo para representar a hidrogenação da PYGAS porque este é um dos seus componentes menos reativos [4].

Nos últimos anos, o óxido do zircônio tem sido empregado como suporte de catalisadores para muitas reações, tais como a hidrogenação de hidrocarbonetos, a metanação e a reforma do metano [5, 6]. O comportamento específico da zircônia (ZrO₂) nestas reações é atribuído à sua estabilidade térmica elevada, à presença de sítios superficiais ácidos e básicos e à capacidade de armazenamento do oxigênio. Entretanto, a zircônia apresenta uma baixa superfície específica, tipicamente em torno de 50 m²/g, abaixo da observada em outros suportes convencionais, tais como Al₂O₃ e SiO₂ (100-600 m²/g), e é mais cara. Assim, a obtenção de zircônia com alta superfície específica permite comparar

catalisadores suportados em ZrO₂ com aqueles suportados em Al₂O₃ com propriedades texturais equivalentes.

Em trabalho anterior [7], realizou-se um estudo sobre a influência das propriedades físico-químicas de catalisadores a base de níquel suportados em zircônia/alumina na hidrogenação de estireno.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de parâmetros do processo, como temperatura e pressão, no comportamento cinético da hidrogenação de estireno, utilizando catalisador de níquel suportado em zircônia de alta área, comparando os resultados com os de um catalisador Ni/Al₂O₃.

Experimental

Preparo do suporte ZrO₂

O preparo do óxido de zircônio de alta área superficial foi realizado com a adição de uma solução 10% de acetato de zircônio (Zr(C₂H₃O₂)_{1,4}(OH)_{2,6}, Aldrich) a uma solução 5M de NH₄OH, com controle do pH [8]. Após o envelhecimento por 48 horas a 363 K, procedeu-se a filtração a vácuo, a lavagem com água deionizada e a secagem em estufa a 373 K por 24 horas. A calcinação foi realizada a 773 K durante 12 horas, com taxa de aquecimento de 1K/min e vazão de ar comprimido de 60 mL/min. γ -Al₂O₃ comercial (AL3916P Harshaw, Engelhard) foi calcinada nas mesmas condições, com taxa de 10K/min.

Preparo dos Catalisadores

Os catalisadores Ni/ZrO₂ ou Ni/Al₂O₃ (10% p/p Ni) foram preparados por impregnação com excesso de solvente de solução aquosa de nitrato de níquel (15 ml/g suporte), nos suportes. A homogeneização da suspensão foi realizada durante 18 horas em rotavapor a temperatura ambiente. Foi então realizada a secagem a vácuo a 353 K. Após a preparação, o material foi calcinado nas mesmas condições empregadas para o respectivo suporte.

Caracterização

A composição química das amostras foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX), usando um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100 com lâmpada de ródio.

Os catalisadores e suportes foram caracterizados por análise textural com adsorção física de N₂ a 77 K num equipamento ASAP-2000 da Micromeritics.

As análises de DRX foram realizadas nos suportes e nos catalisadores calcinados num difratômetro Rigaku Miniflex, equipado com um tubo de cobre ($\lambda=1,5417\text{\AA}$), com aquisição em intervalos de $2\theta=0,05^\circ$ e 2s por passo.

Os catalisadores calcinados foram analisados por DRS num espectrofotômetro Varian Cary 5 UV-VIS-NIR equipado com acessório Praying Mantis da Harrick. Os espectros foram obtidos na região de 200-800 nm, utilizando o suporte como referência.

Os experimentos de TPR com H₂ foram realizados num equipamento com detector de condutividade térmica. Os catalisadores foram secos a 423 K por 30 minutos, com fluxo de argônio (AGA, 99,99%) e reduzidos até 1273 K com taxa de 10 K/min, usando-se mistura 10% H₂/Ar e vazão de 30 ml/min.

Hidrogenação de estireno

Os experimentos de hidrogenação de estireno foram realizados num reator batelada "Parr Instruments" de 160 ml operando com agitação de 700 rpm. Os catalisadores (0,3 g) foram reduzidos previamente *in situ* com hidrogênio puro sob pressão (10 bar) a 523 K por 2 horas. A temperatura de redução foi a máxima permitida pelo equipamento. Após a redução, o reator foi resfriado até 333 K e adicionados 100 ml da mistura reagente de 6% (v/v) estireno+tolueno, sob atmosfera de N₂. As condições de agitação foram otimizadas para evitar a influência de efeitos difusivos. Foram retiradas alíquotas a intervalos regulares, analisadas em cromatógrafo HP 6890 com coluna HPI de metil-silicone (L=60m, d_{int}=0,53mm) e dotado de detector de ionização de chama.

Planejamento Experimental

Foi desenvolvido um planejamento fatorial 2² com ponto central e distribuição estrela ($\alpha=\sqrt{2}$) para as variáveis pressão e temperatura, que foi aplicado para todos os catalisadores. A Tabela 1 apresenta os níveis de cada variável estudada.

Tabela 1. Valores atribuídos às variáveis.

Variável codificada	Temperatura (K)	Pressão (bar)
-1	373	25
0	393	35
+1	413	45

Os resultados foram analisados utilizando o software STATISTICA^{TM,9,9} for Windows versão 5.5 da Statsoft, onde foram determinados os valores dos efeitos de cada um dos parâmetros estudados e suas interações em relação à taxa inicial da hidrogenação do estireno. Os resultados foram apresentados sob a forma de uma superfície de resposta para cada catalisador estudado. Os modelos matemáticos codificados possuem termos lineares e quadráticos dos efeitos principais e interações de 2^o ordem, tendo a seguinte expressão geral:

$$(-r_{est})_0 = \beta_0 + \beta_1.T + \beta_2.P + \beta_3.T^2 + \beta_4.P^2 + \beta_5.T.P,$$

onde T é a temperatura codificada, P é a pressão codificada, Y é a taxa inicial de reação, β_0 é a média global e os termos β_1 - β_5 são os coeficientes dos fatores.

Resultados e Discussão

Composição Química e Superfície específica

A Tabela 2 apresenta os dados de caracterização de fluorescência de raios-X e análise textural dos catalisadores de níquel nos dois suportes. Foi possível obter zircônia com superfície específica equivalente à

encontrada para a alumina com o método de preparo utilizado. As superfícies específicas dos catalisadores apresentaram redução em relação aos suportes em virtude da impregnação de níquel às superfícies da alumina e da zircônia. Os teores de níquel obtidos foram semelhantes ao valor teórico (10% p/p Ni).

Tabela 2. Resultados de FRX e Análise Textural (BET).

Amostra	Teor de Ni (%)	Superfície específica (m ² /g)
Al ₂ O ₃	-	220
Ni/Al ₂ O ₃	11,5	130
ZrO ₂	-	160
Ni/ZrO ₂	10,3	116

Difração de raios-X (DRX)

Para a determinação das espécies cristalinas presentes nos catalisadores calcinados, foram realizadas análises de DRX. A Figura 1 apresenta os resultados para os catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/ZrO₂ e seus respectivos suportes. Na Figura 1A os difratogramas apresentaram raias referentes à γ -Al₂O₃ a $2\theta \approx 37,3, 45,8$ e $66,6^\circ$ (JCPDF-47-1049). Nijhuis e col. [4] atribuem à presença de um ombro no difratograma do catalisador Ni/Al₂O₃, conforme assinalado na Figura 1A a $43,3^\circ$, a espécie de NiO cristalino. Não foram observadas raias relativas a aluminato de níquel.

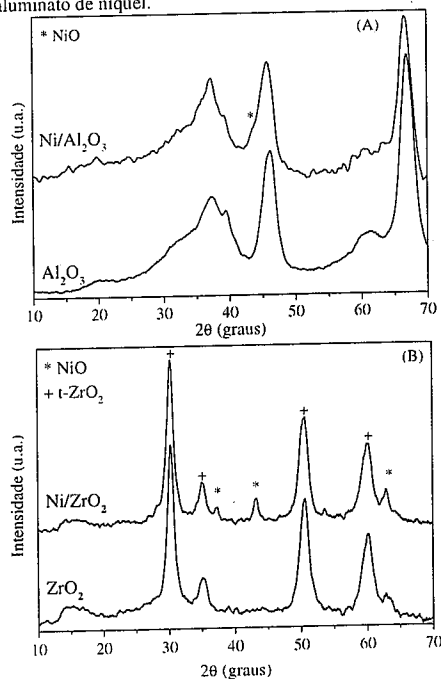


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos catalisadores e respectivos suportes: (A) alumina e (B) zircônia.

Na Figura 1B, são observadas as raias referentes à zircônia tetragonal em $2\theta \approx 30,4, 50,7$ e $60,5^\circ$ [9], além de raias do NiO cristalino ($2\theta \approx 37,2^\circ, 43,3^\circ$ e $67,2^\circ$) [10].

Observa-se que a intensidade das raias relativas a NiO no catalisador Ni/ZrO₂ foi maior que no catalisador Ni/Al₂O₃. Este resultado sugere que, devido às diferentes características superficiais dos dois suportes, a zircônia favorece a formação de aglomerados de níquel.

Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Para a identificação das espécies de níquel presentes nos catalisadores foram realizadas análises de espectroscopia de reflectância difusa. A Figura 2 apresenta os espectros obtidos da análise de DRS dos catalisadores calcinados divididos pelos espectros dos suportes.

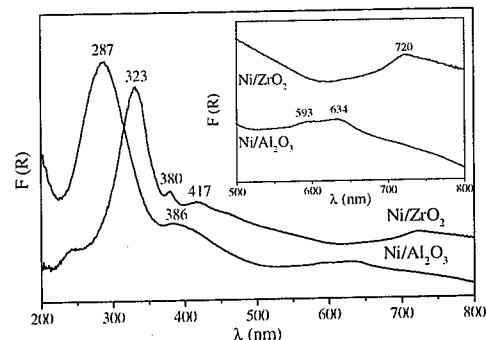


Figura 2. Análises de DRS dos catalisadores.

A atribuição das bandas pode ser dividida em três regiões de comprimento de onda, como proposto por Escobar e col. [11] e apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Atribuição das bandas de espécies de níquel.

Região	Comprimento de onda (nm)	Atribuição DRS
I	220 – 350	287nm NiO (CTB) Banda de Transferência de Carga
II	350 – 550	382 e 420nm NiO Cristalino e 400nm Ni ²⁺ (NiO) Octaédrica (Oh)
III	550 – 750	593 e 634nm NiAl ₂ O ₄ Tetraédrica (Th) e 720nm NiO Cristalino

Na Figura 2, a banda mais intensa observada nos dois catalisadores se encontra na região I, sendo esta atribuída à transferência de carga de NiO (CTB). Os ombros a 380 e 417 nm para o catalisador Ni/ZrO₂ são visualizados na região II, evidenciando espécies de NiO cristalino. O catalisador Ni/Al₂O₃ apresentou ainda bandas a 593 e 634 nm, referentes a NiAl₂O₄ tetraédrico. Esta espécie não foi identificada na análise de DRX possivelmente por apresentar características amorfas ou cristais de dimensões menores que o mínimo detectável pela técnica.

O catalisador Ni/ZrO₂ apresentou banda na região III, a 720 nm, referente a NiO cristalino, conforme observado pela análise de DRX.

Redução a Temperatura Programada

Os perfis de redução dos catalisadores estão apresentados na Figura 3.

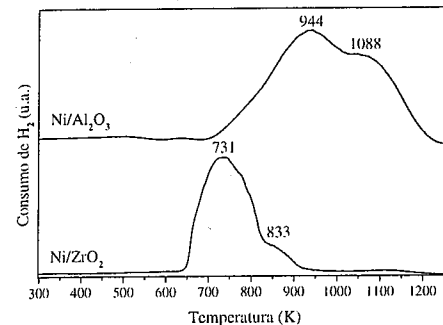


Figura 3. Perfis de redução dos catalisadores.

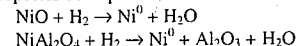
O perfil de TPR do catalisador Ni/Al₂O₃ mostra que a redução das espécies de níquel se inicia em torno de 700 K e que há um máximo de consumo de hidrogênio na temperatura de 944 K. Assim, segundo Hoffer e col. [12], na região de 944K ocorre a redução de óxido de níquel disperso, interagindo com a alumina. Em torno de 1088 K se observa um "ombro" atribuído à redução de compostos com maior interação com o suporte, sugerindo a presença de aluminato de níquel (NiAl₂O₄). De acordo com o resultado de DRS. Já o catalisador Ni/ZrO₂ apresentou um pico de redução a 731 K e "ombro" a 833 K. Diskin e col. [13] admitem que o pico a 731 K seja devido a interações do óxido de níquel com a zircônia. O ombro a 833 K pode ser atribuído à redução de espécies de NiO com maior interação com o suporte.

A Tabela 4 apresenta os valores de consumo de hidrogênio por massa de metal nas diferentes faixas de temperatura, bem como a porcentagem relativa ao consumo total.

Tabela 4. Consumo de hidrogênio no TPR (μmolH₂/mgNi).

Catalisador	600-740K	800-840K	905-944K	1069-1096K
Ni/Al ₂ O ₃	-	-	8,49 (77%)	2,52 (23%)
Ni/ZrO ₂	10,48 (86%)	1,70 (14%)	-	-

Os valores de consumo de H₂ apresentados na Tabela 4 foram obtidos a partir da decomposição gaussiana dos picos e supondo as seguintes reações de redução das espécies de níquel:



Hidrogenação de estireno

A atividade dos catalisadores estudados nesse trabalho foi avaliada a partir dos resultados de conversão na hidrogenação de estireno a etilbenzeno, o único produto encontrado. As condições operacionais de temperatura e pressão foram determinadas através de planejamento experimental.

O cálculo da taxa inicial de reação, a variável escolhida para representar a atividade de cada catalisador, foi feito a partir de um ajuste das curvas de conversão versus tempo, conforme observado na Figura 4.

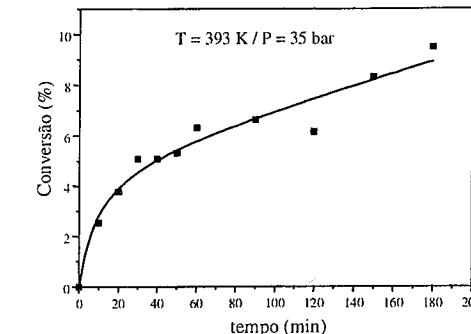


Figura 4. Conversão versus tempo para o catalisador Ni/ZrO₂.

A Figura 5 apresenta os valores encontrados de taxa inicial de reação para as condições de temperatura e pressão estabelecidas pelo planejamento experimental. No ponto central (T=393K e P=35bar), a atividade do catalisador Ni/Al₂O₃ foi ligeiramente superior à do Ni/ZrO₂, 0,7035 e 0,6396 mmol/g_{cat}.min, respectivamente. As variações de temperatura influenciaram ambas atividades, enquanto a variação da pressão influenciou principalmente a atividade do catalisador Ni/ZrO₂.

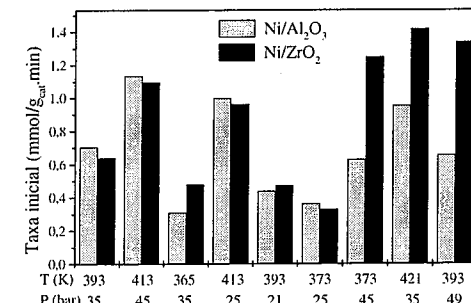


Figura 5. Taxas iniciais de reação nas condições do planejamento experimental.

Considerando que a fração de espécies de níquel reduzidas no catalisador Ni/ZrO₂ foi maior que no catalisador Ni/Al₂O₃, pelo resultado de TPR, as espécies de níquel suportadas em Al₂O₃ devem ser mais ativas que as suportadas em ZrO₂, conforme observado em trabalho anterior [7].

A partir dos resultados experimentais, foram obtidos modelos quadráticos, relacionando as variáveis temperatura e pressão com a variável resposta, taxa inicial de reação.

Os modelos apresentaram coeficientes de determinação (R²) iguais a 0,94, e as equações completas dos modelos que relacionam a taxa inicial às variáveis temperatura e pressão são apresentadas abaixo:

Ni/Al₂O₃:
 $(-r_{\text{est}})_0 = (0,70 \pm 0,04) + (0,30 \pm 0,03) T + (0,09 \pm 0,03) P + (0,06 \pm 0,03) (T)^2 - (0,05 \pm 0,03) (P)^2 - (0,03 \pm 0,04) T * P$

Ni/ZrO₂:
 $(-r_{\text{est}})_0 = (0,64 \pm 0,05) + (0,31 \pm 0,03) T + (0,13 \pm 0,03) P + (0,13 \pm 0,04) (T)^2 + (0,01 \pm 0,04) (P)^2 - (0,03 \pm 0,05) T * P$

A Figura 6 apresenta os diagramas de Pareto que mostram os efeitos estatisticamente significativos das variáveis para os modelos. Os gráficos mostram os resultados do teste t de Student para cada parâmetro. A linha vertical tracejada representa a magnitude mínima dos efeitos considerados significativos, utilizando como nível de confiança o valor de 95%.

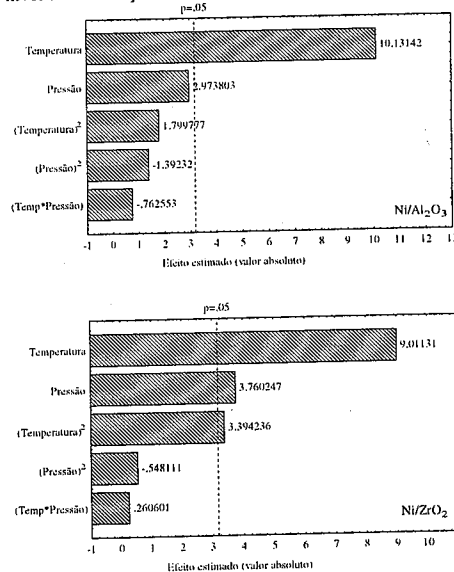


Figura 6. Gráficos de Pareto para os modelos.

A partir dos resultados apresentados, o termo de temperatura linear apresentou a maior significância estatística. Para o catalisador Ni/ZrO₂, os termos de pressão e temperatura quadrática também apresentaram significância estatística.

Estes resultados também podem ser observados pelas análises de variância (ANOVA), apresentadas nas Tabelas 5 e 6. Todos os parâmetros cuja soma dos quadrados (SS) forem maiores que a falta de ajuste são considerados significativos. Assim, no modelo ajustado para o catalisador Ni/Al₂O₃, a temperatura é o único parâmetro significativo. Para o catalisador Ni/ZrO₂, os parâmetros temperatura, pressão e temperatura quadrática são significativos. Considerando a probabilidade P, há menos de 0,2% de chance de a temperatura não ser significativa no modelo do catalisador Ni/Al₂O₃. Para o modelo do catalisador Ni/ZrO₂, as chances dos parâmetros temperatura, pressão e temperatura quadrática não serem significativos são de 0,29, 3,3 e 4,3%, respectivamente.

Tabela 5. ANOVA para o catalisador Ni/Al₂O₃

Fator	SS	DF	MS	Razão F	P
T	0,7230	1	0,7230	102,6457	0,0020
T ²	0,0228	1	0,0228	3,2392	0,1697
P	0,0623	1	0,0623	8,8435	0,0589
P ²	0,0137	1	0,0137	1,9386	0,2581
(T*P)	0,0041	1	0,0041	0,5815	0,5012
Falta de ajuste	0,0364	3	0,0121	1,7240	0,3328
Erro puro	0,0211	3	0,0070		
SS total	0,8918	11			

Onde: SS = soma dos quadrados, DF = graus de liberdade, MS = variância quadrática média (SS/DF), Razão F = (MS regressão/MS erro), P = probabilidade de rejeitar a estatística F

Tabela 6. ANOVA para o catalisador Ni/ZrO₂

Fator	SS	DF	MS	Razão F	P
T	0,7751	1	0,7751	81,2037	0,0029
T ²	0,1010	1	0,1100	11,5208	0,0426
P	0,1350	1	0,1350	14,1395	0,0329
P ²	0,0006	1	0,0006	0,0679	0,8113
(T*P)	0,0029	1	0,0029	0,3004	0,6218
Falta de ajuste	0,0318	3	0,0106	1,1088	0,4672
Erro puro	0,0286	3	0,0095		
SS total	1,0848	11			

Deste modo, resultaram as seguintes equações dos modelos:

Ni/Al₂O₃:
 $(-r_{\text{est}})_0 = (0,70 \pm 0,04) + (0,30 \pm 0,03) T$

Ni/ZrO₂:
 $(-r_{\text{est}})_0 = (0,64 \pm 0,05) + (0,31 \pm 0,03) T + (0,13 \pm 0,03) P + (0,13 \pm 0,04) (T)^2$

As superfícies de resposta geradas a partir do modelo quadrático para os dois catalisadores são apresentadas na Figura 7. A superfície para o catalisador Ni/Al₂O₃ apresentou um ponto de sela. Porém esse ponto localiza-

se fora da região estudada (T=352K e P=52bar). O valor da taxa inicial para o ponto de sela previsto pelo modelo foi 0,466 mmol/g_{cat}.min. A superfície para o catalisador Ni/ZrO₂ apresentou um ponto de mínimo fora da região estudada.

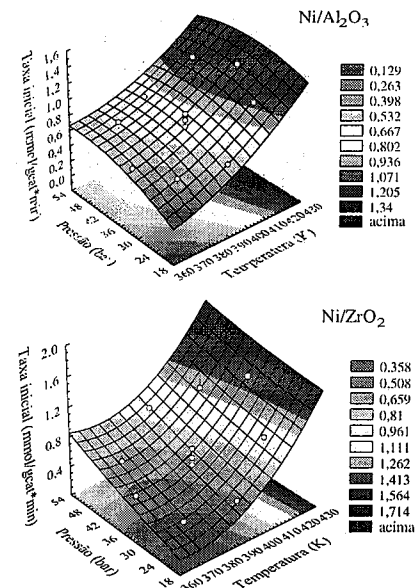


Figura 7. Superfícies de resposta para os modelos.

Conclusões

Catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/ZrO₂ foram preparados utilizando suportes com superfícies específicas semelhantes e caracterizados por DRX, DRS e TPR. Distintas espécies de níquel foram observadas nos catalisadores em função do suporte utilizado.

No catalisador Ni/Al₂O₃ foram observados óxido (NiO) e aluminato de níquel (NiAl₂O₄), enquanto no catalisador Ni/ZrO₂, apenas NiO foi detectado.

A interação Ni-Al₂O₃ é maior que a interação Ni-ZrO₂, resultando caráter cristalino mais pronunciado e menor temperatura de redução do NiO na zircônia.

A atividade na hidrogenação de estireno foi ligeiramente maior para o catalisador Ni/Al₂O₃ em condições semelhantes às industriais (T=393K e P=35bar), influenciada pela diferença de interação Ni-suporte.

A temperatura é o parâmetro que exerce maior influência, estatisticamente, na determinação taxa inicial de reação nos modelos representativos para os dois catalisadores. Para o catalisador suportado em zircônia, a pressão e a temperatura quadrática também apresentaram significância estatística.

Agradecimentos

Luciana Salvatore agradece a ANP pelo suporte financeiro. Os autores agradecem à FAPERJ pelo suporte financeiro (Projetos E-26/170.547/2003 e E-26/170.886/2003). Os autores agradecem ao Núcleo de Catálise/PEQ/COPPE/UFRJ pela realização das análises de caracterização.

Referências Bibliográficas

- Y.M. Cheng; J.R. Chang; J.C. Wu *Appl. Catal. A: Gen.* **1986**, *24*, 273.
- Shell Development Co. *Hydrocarbon Proc.* **1982**, *9*, 126.
- M. C. Sze; W. V. Bauer *Chem. Eng. Prog.* **1969**, *2*, 59.
- T. A. Nijhuis; F. M. Dautzenberg, J.A. Moulijn *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 1113.
- K. Narui; K. Furuta; H. Yata; A. Nishida; Y. Kohtoku; T. Matsuzaki *Catal. Today* **1998**, *45*, 173.
- S. Velu; M. P. Kapoor; S. Inagaki; K. Suzuki *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *245*, 317.
- K. S. Alves, Projeto Final de Curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- G. K. Chuah; S. Jaenicke; K. S. Chan *Appl. Catal. A: Gen.* **1996**, *145*, 267.
- J. C. Ray; C. R. Saha; P. J. Pramanik *Eur. Ceram. Soc.* **2002**, *22*, 851.
- J-H. Lee; E-G. Lee; O-S. Joo; K-D. Jung *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *269*, 1.
- J. Escobar; J. A. de Los Reyes; T. Viveros *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *253*, 151.
- B. W. Hoffer; A. D. Van Langeveld; J. P. Janssens; R. L. C. Bonnè; C. M. Lok, J. A. Moulijn *J. Catal.* **2000**, *192*, 432.
- A. M. Diskin; R. H. Cunningham; R. M. Ormerod *Catal. Today* **1998**, *46*, 147.



Influence of the preparation method on the properties of Pt-Re-Ge/Al₂O₃ and Pt-Ir-Ge/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts

Marieme Boutzeloit^a, Viviana M. Benitez^b, Catherine Espécel^a, Florence Epron^a, Carlos R. Vera^b, Carlos L. Pieck^b, Patrice Marécot^a

^aLaboratoire de Catalyse en Chimie Organique, UMR 6503 Université de Poitiers-CNRS, 40 Av. du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France

^bInstituto de investigaciones en Catálisis, INCAPE (FIQ-UNL, CONICET), Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina

e-mail: patrice.marecot@univ-poitiers.fr

La influencia del agregado de Ge sobre catalizadores Pt-Re y Pt-Ir fue estudiada con el objetivo de optimizar el método de preparación (se utilizaron reducción catalítica, impregnaciones sucesivas y coimpregnación) y las condiciones de activación que lleven a formulaciones mejoradas en términos de actividad y de pasivado de la función metálica del catalizador bimetalico original. La adición de Ge produce una marcada caída de la actividad de la función metálica, afectando tanto a reacciones no-demandantes como a las demandantes. Los mejores catalizadores encontrados fueron aquellos preparados por impregnaciones sucesivas.

The influence of the addition of a Ge promoter over Pt-Re and Pt-Ir catalysts was studied in order to optimize the preparation method (catalytic reduction, successive impregnations and coimpregnation methods were used) and activation conditions that led to optimized formulations in terms of activity and passivation of the hydrogenolytic activity of the metal function of the parent bimetallic catalyst. Ge addition produces a marked decrease of the metal function, affecting both non-demanding and demanding reactions. The best performing catalysts were those successively impregnated.

Introduction

During naphtha reforming a complex reaction network takes place which includes both desired and undesired reactions. The desired transformations are dehydrogenation of naphthenes, isomerization and dehydrocyclization of paraffins. Undesired reactions are the hydrogenolysis and the cracking of paraffins that produce light gases of negligible value and decrease the overall liquid C₅₊ yield. Coking is another secondary reaction which rate needs to be decreased in order to prevent the premature deactivation of the catalyst by the accumulation of carbon deposits on the active sites. It is widely accepted that the dehydrogenation reactions occur over the catalyst metal sites while isomerization and dehydrocyclization proceed by a bifunctional metal-acid mechanism that is controlled by the acid function. For this reason the naphtha reforming catalysts need to have two catalytic functions. The metal function is usually provided by Pt in the form of very small particles

dispersed on the surface of the catalyst and its properties are fine-tuned by the addition of another element, the so called metal function promoter that can be another noble metal, e.g. Ir, or another element with the desired properties (Sn, Ge). The acid function is provided by the support itself and in most applications is γ -Al₂O₃ treated with chlorine in order to increase its surface acidity. The first Pt/Al₂O₃-Cl catalyst was patented in 1949 (1). The reaction on this catalyst had to be performed at high pressure (30 atm) in order to prevent its deactivation and keep a stable activity level. In 1968 Chevron patented a Pt-Re/Al₂O₃-Cl catalyst (2) that enabled the whole process to be run at a lower pressure, with an increased C₅₊ yield, an enhanced selectivity to aromatics and a higher production of hydrogen. This bimetallic naphtha reforming catalyst produced a big leap forward in the technology of reforming catalysts and it was later followed by other bimetallic catalysts that tried to improve its properties, Pt-Ir/Al₂O₃-Cl, Pt-Sn/Al₂O₃-Cl

and Pt-Ge/Al₂O₃-Cl being the most remarkable followers (3-5). The Pt-Re catalyst had a strong hydrogenolytic capacity and sulfiding pretreatments had to be incorporated in the industrial practice to prevent the dangerous exothermal runaway produced by massive C-C bond cleavage of the feedstock in the early stages of the reaction.

The concept of modifying the properties of Pt by the addition of another element that can get in close interaction with it by means of chemical affinity has been further extended in the later years. Nowadays many patents propose the use of three or more components in the metal function (6-10) and the main focus of the innovations has been the increase of the selectivity to certain products or of the stability. These materials have been mainly developed at industrial laboratories and their composition is not accurately known or it has not been disclosed. The patents literature is too vague and of little use to elucidate this composition.

The objective of this work is to develop new trimetallic naphtha reforming catalysts with optimized properties. Apart from the usual targets of high C₅₊ yield and stability, the main focus of the work was to control the hydrogenolytic activity of the metal by addition of suitable kind and amount of promoters. The elimination of the sulfiding step in the industrial practice is considered to be of practical economical importance. With this objective in mind Pt-Re-Ge/Al₂O₃-Cl and Pt-Ir-Ge/Al₂O₃-Cl catalysts were prepared using different preparation methods. Constant composition materials were designed but they were prepared according to different methods (coimpregnation, successive impregnations and catalytic reduction) and they were activated under different conditions in order to elucidate which combination of method and activation conditions produced the best performing catalysts.

Experimental

Catalysts preparation

Pt-Ir-Ge/Al₂O₃ catalysts were prepared using a γ -alumina support supplied by Procatalyse (GFS, 210 m²g⁻¹, 0.60 cm³g⁻¹). Pt-Re-Ge/Al₂O₃ catalysts were prepared using another alumina supplied by Ketjen (CK-300, 200 m²g⁻¹, 0.55 cm³g⁻¹). The different supports used followed no purpose but reflect the different supply sources at the French and Argentine laboratories. The supports were crushed and sieved in order to keep the particles with sizes between 0.25 and 0.40 mm and then they were calcined in flowing air at 450 °C for 4 h. Pt-Re/Al₂O₃ catalysts were prepared by coimpregnation of hexachloroplatinic acid (H₂PtCl₆) and ammonium perchlorate (NH₄ReO₄). The concentration of the impregnation solution was adjusted in order to get a final 0.3wt%Pt and 0.3wt%Re on the bimetallic catalyst. Pt-Ir/Al₂O₃ catalysts were also prepared by coimpregnation and in this case the concentration of the noble metals on

the final catalysts was 0.55wt%Pt and 0.05wt%Ir. The impregnation procedure was the same for both bimetallic catalysts. A certain amount of alumina was left in contact with an acid HCl solution for 1 h (1.5 cm³ HCl 0.2 M per gram of alumina). Then the solutions of H₂PtCl₆ and NH₄ReO₄ (or H₂PtCl₆ and H₂IrCl₆) were added to the system and this was gently stirred for 1 h at room temperature. Then the slurry was dried in a water bath at 70 °C until the solid was visibly dry. Drying was completed in a stove at 120 °C overnight. The catalysts were finally conditioned by heating in air at 300 °C for 4 h, flushing with nitrogen and then reducing in hydrogen (60 cm³min⁻¹) at 500 °C for 4 h. Heating ramps were programmed at 10 °Cmin⁻¹.

For the sake of simplicity from now, the catalysts will be named with the only reference to the components of the metal function, e.g. Pt-Re stands for Pt-Re/Al₂O₃.

Trimetallic catalysts, Pt-Re-Ge and Pt-Ir-Ge, were prepared by three different methods: coimpregnation, successive impregnations and catalytic reduction. The impregnation solutions of GeCl₄ were regulated in order to get a final 0.3wt% in the final catalysts (0.3Pt-0.3Re-0.3Ge and 0.55Pt-0.05Ir-0.3Ge). For the coimpregnated catalysts, the technique used was the same as that described for the preparation of the bimetallic catalysts. For the successively impregnated catalysts, the 0.3Pt-0.3Re bimetallic catalyst was acidified with HCl 0.2 M (1.5 cm³ per gram of alumina) and the slurry was gently stirred for 1 h. Then an appropriate amount of freshly prepared aqueous GeCl₄ solution was added and the slurry was gently stirred for another hour. Then the water was slowly evaporated by putting the containing vessel in a water bath at 70 °C. The solid was then dried at 120 °C overnight. The final catalysts were obtained by reducing at 500 °C in hydrogen (60 cm³min⁻¹ H₂) for 4 h. For the catalytic reduction, trimetallic catalysts were in this case prepared by making use of the catalytic action of the metal function of the bimetallic catalyst. A portion of the Pt-Re (or Pt-Ir) catalyst was placed in a fixed bed glass reactor. The reactant (GeCl₄ solution) was added dropwise from an ampoule placed above the reactor. Hydrogen or nitrogen were allowed to bubble through the catalyst bed or the ampoule from a three-way valve. The preparation procedure follows. The bimetallic catalyst was first reduced at 500 °C for 1 h in hydrogen (60 cm³min⁻¹) and then it was let to cool down to room temperature while keeping the flow of hydrogen. Then 25 mL of a GeCl₄ solution with the appropriate concentration were placed in the ampoule and were degassed by bubbling nitrogen for 10 minutes. Then the solution was poured in the reactor and left in contact with the catalyst for 1 h under constant hydrogen flow (300 cm³min⁻¹). Then the solution was drained and the catalyst was dried by injecting hydrogen (60 cm³min⁻¹) raising the bed temperature to 100 °C and keeping this temperature overnight. Finally the catalyst was activated by reduction

in hydrogen ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 hours. All heating rates were set at $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ to eliminate temperature gradients in the bed. With this technique the amount of Ge anchored on the catalyst is only a fraction of the initial Ge in solution. The method had therefore to be calibrated in order to determine which was the adequate original Ge solution to get a final 0.3wt% on the samples.

Catalysts characterization

The composition of the metal function was determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-AES). The reducibility of the catalysts components was determined by temperature programmed reduction. All tests were performed in a Ohkura TP2002S apparatus equipped with a TCD detector, using 200 mg samples. These ones were previously oxidized at $250 \text{ }^\circ\text{C}$ in situ by heating in a stream of (5% O_2 /Ar) for 1 h. After flushing the system with argon, the TPR test was started with a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ heating rate and the flow of a (5% H_2 /Ar) mixture. The final temperature was $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cyclopentane hydrogenolysis: before the reaction the catalysts were reduced for 1 h at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ in H_2 ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Then they were cooled in H_2 to the reaction temperature ($350 \text{ }^\circ\text{C}$). The other conditions were: catalyst mass=150 mg, pressure=0.1 MPa, H_2 flow rate= $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, cyclopentane flow rate= $0.483 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. The reaction products were analyzed in a gas chromatograph connected on-line.

Cyclohexane...dehydrogenation: the reaction was performed in a glass reactor with the following conditions: catalyst mass=50 mg, temperature= 300 or $350 \text{ }^\circ\text{C}$, pressure=0.1 MPa, H_2 flow rate= $36 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, cyclohexane flow rate= $0.727 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. Before the reaction was started, the catalysts were treated in H_2 ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h). The reaction products were analyzed in a gas chromatograph connected on-line.

Temperature programmed desorption of pyridine: the amount and strength of the acid sites of the catalysts were assessed by means of temperature programmed desorption of pyridine. 200 mg of the catalyst were first immersed in a closed vial containing pure pyridine (Merck, 99.9%) for 4 h. Then the vial was opened and excess pyridine was allowed to evaporate in a hood with forced ventilation until the surface of the particles was dry. The sample was then loaded into a quartz tube microreactor and supported over a quartz wool plug. A constant flow of nitrogen ($40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) was allowed to flow over the sample throughout the experiment. A first step of desorption of weakly adsorbed pyridine and stabilization was performed by heating the sample at $110 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h. Then the temperature of the oven was raised to a final value of $500 \text{ }^\circ\text{C}$ at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. The effluent gases were directly sent to a flame ionization detector and the signal produced was sampled at a 1 Hz frequency and recorded in computer.

Isomerization of 3,3-dimethyl-1-butene: this reaction was used to selectively and quantitatively determine the concentration of the Brönsted sites of the catalyst. 100 mg of the catalyst were first loaded in a quartz reactor. Then the sample was reduced in situ for 1 h at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (flow of $\text{H}_2=60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) and cooled down to $300 \text{ }^\circ\text{C}$ in nitrogen. Then the flow was switched to air ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) and the catalyst was calcined at this temperature for 1 h. The reaction was performed at $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 MPa, with a reactant flowrate of 15.2 mmol h^{-1} and a reactant partial pressure of 20 kPa.

Results and discussion

Table 1 displays a summary of the properties of the catalysts used, including their preparation method, the composition of the metal phase as obtained by ICP-AES and the values of relative activities obtained in the reaction tests of dehydrogenation of cyclohexane and hydrogenolysis of cyclopentane. All catalysts in this table were activated by direct reduction except the bimetallic ones which were activated by calcination-reduction.

Table 1. Catalysts properties. Ge content as obtained by ICP-AES and activity, relative to bimetallic catalyst, in the reactions at $350 \text{ }^\circ\text{C}$ of cyclohexane (CH) and cyclopentane (CP).

Catalyst	Prep. method ^a	Ge (wt%) ^b	CH ^c	CP ^c
Pt-Re	CI	0.00	1.00	1.00
Pt-Re-Ge	SI	0.29	0.64	0.13
Pt-Re-Ge	CI	0.30	0.70	0.28
Pt-Re-Ge	CR	0.26	0.59	0.22
Pt-Ir	CI	0.00	1.00	1.00
Pt-Ir-Ge	SI	0.29	0.22	0.11
Pt-Ir-Ge	CI	0.31	0.30	0.16
Pt-Ir-Ge	CR	0.29	0.40	0.17

^a CI: coimpregnation, SI: successive impregnation, CR: catalytic reduction. ^b Pt-Re catalyst composition: Pt=0.224%, Re=0.23%. Pt-Ir catalyst composition: Pt=0.55%, Ir=0.05%. ^c Activity relative to CI bimetallic catalyst.

In previous works (11,12) it has been reported that Pt has a big peak of reduction at $240\text{-}260 \text{ }^\circ\text{C}$ and another smaller at $300 \text{ }^\circ\text{C}$ corresponding to the reduction of Pt oxychlorinated species in strong interaction with alumina. Monometallic iridium has a main reduction peak at a slightly lower temperature, $280 \text{ }^\circ\text{C}$ (13). Supported Re has a high and broad temperature range of reduction that is centered at about $590 \text{ }^\circ\text{C}$ with a small shoulder at a lower temperature due to the interaction of oxidized Re species with the support. The reduction trace of Ge is similar to the Re one and it displays a broad reduction peak centered at about $600 \text{ }^\circ\text{C}$. The results indicated that coimpregnated and successively impregnated trimetallic catalysts had classical TPR traces and according to published results, i.e. Re, Ir and Ge peaks were shifted from the positions of the monometallic catalysts to lower temperatures due to the catalytic action of Pt and with an

enhanced effect in the case of Pt-Ir-Re where the additive effect of the activation of hydrogen by Ir occurs.

Figure 1 shows TPR traces corresponding to the Pt-Re-Ge and Pt-Ir-Ge catalysts obtained by catalytic reduction. In the case of the Pt-Re-Ge catalyst the Pt reduction peak has a bigger size and is shifted to a higher temperature ($350 \text{ }^\circ\text{C}$) indicating that the Pt atoms are interacting with Re or Ge ones. A small shoulder at $175 \text{ }^\circ\text{C}$ is attributed to the reduction of isolated Pt clusters. The big peak centered at $640 \text{ }^\circ\text{C}$ is due to the reduction of both Re and Ge species. All equivalent peaks are shifted to lower temperatures in the case of the Pt-Ir-Ge catalyst in which a combined catalytic effect of Pt and Ir is expected. The scarcely reducible Ge component is now reduced at $430 \text{ }^\circ\text{C}$ and only some refractory Ge species away from the influence of Ir and Pt seem to be responsible for the small shoulder at $640 \text{ }^\circ\text{C}$. Dispersed Ir and Pt atoms interacting with the support are supposed to be responsible for the peak at $250 \text{ }^\circ\text{C}$ while the early peak at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ is attributed to big groups of noble metals of easier reducibility.

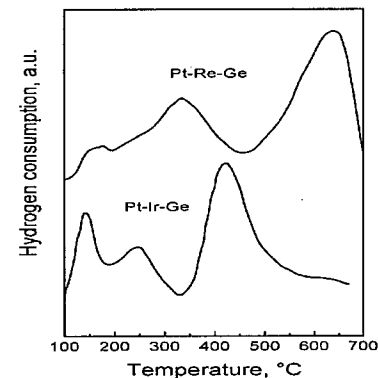


Figure 1. TPR traces of trimetallic catalysts prepared by CR method.

Table 1 also presents activity values corresponding to the test of cyclohexane dehydrogenation and cyclopentane hydrogenolysis, written in relative terms with the bimetallic catalysts as point of reference. Ge addition inhibits the hydrogenation activity both in the Pt-Re and Pt-Ir catalysts but the effect is milder in the first case. The difference could be attributed to a higher interaction between Ge and Pt and Ir in the Pt-Ir-Ge catalyst than between Ge and Pt in the Pt-Re-Ge catalysts, or to a more important poisoning effect of Ge on the Pt-Ir phase in comparison with the Pt-Re one. With respect to the method of preparation, the Ge deposited by CI has less inhibiting effect on the catalytic properties of Pt-Re compared to that deposited by SI or CR. This could be

explained in terms of less interaction of Ge with the bimetallic Pt-Re particles and/or of different particle sizes depending on the preparation procedure.

The addition of Ge noticeably decreases the hydrogenolysis activity of the catalyst compared to the value of the reference bimetallic, irrespective of the base catalyst or the preparation method used. The activity drop is higher than that found in the case of the cyclohexane reaction, a fact that is easily explained by recalling that the cleavage of C-C bonds of cyclopentane is a demanding reaction and that the big ensembles of the original active phase are reduced in size by the dilution effect of interspersed Ge atoms. The activity drop is again more marked for the Pt-Ir-Ge catalysts than for the Pt-Re-Ge catalysts. The difference was attributed to the big contribution to hydrogenolysis of the Ir atoms.

The catalysts prepared by successive impregnation (Ge added in the last place) displayed the lowest hydrogenolytic activity that could indicate that this method was the most effective for producing Ge-(active phase) clusters in high interaction. Carvalho et al (14) have indicated that during the successive impregnation of metal promoters the first elements (Pt and Re or Pt and Ir in our case) interact more strongly with the support while the element introduced in the last term (Ge in our case) encounters a more stabilized support surface in terms of adsorption and hence interacts more strongly with the metal function.

Notably and contrary to previous reports (13,15,16) the catalytic reduction method seems to not produce the catalysts with the highest interaction in their metal function. ICP-AES results indicated that the deposition of Ge was effective, i.e. great Ge amounts were effectively immobilized over the catalyst surface and these amounts were comparatively equal to those obtained with the other methods. Therefore one explanation for the low interaction obtained is that a great proportion of Ge during the liquid phase impregnation was not deposited over the metal but was anchored on other places of the support instead. If this was the case it must be concluded that in the case of Ge the adsorption by electrostatic coulombic attraction on the support supersedes the affinity between Ge and the metal phase. Obviously these Ge species did not migrate to the metal function during the reducing treatments.

Figure 2 shows the influence of different activation treatments on the activity of the coimpregnated Pt-Ir-Ge catalyst in the reaction of cyclohexane dehydrogenation. It can be seen that the activity increases as the calcination temperature is increased. The phenomenon is easily explained by recalling that during calcination oxidized species of Pt, Ir and Ge appear and they do so with destruction of their interacted state. They segregate further in an oxidizing atmosphere and this state can not be reversed upon reduction. The same pattern is observed

in the case of the Pt-Ir-Ge and Pt-Re-Ge catalysts prepared by the other methods.

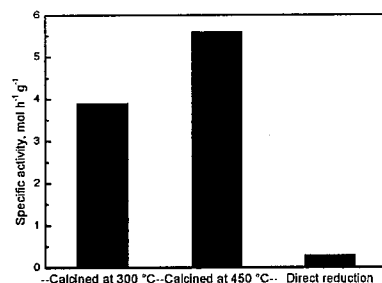


Figure 2. Influence of activation treatments of the Cl Pt-Ir-Ge catalysts on the activity in cyclohexane dehydrogenation at 300 °C. All the samples are finally reduced at 500 °C.

Table 2. Activity, relative to bimetallic catalyst, in hydrogenolysis of cyclopentane. Catalysts calcined at 450 °C and reduced at 500 °C.

Catalyst	Preparation method	CP
Pt-Re-Ge	SI	0.19
Pt-Re-Ge	CI	0.38
Pt-Re-Ge	CR	0.42
Pt-Ir-Ge	SI	0.22
Pt-Ir-Ge	CI	0.17
Pt-Ir-Ge	CR	0.18

Comparing the values of Tables 1 and 2 it can be seen that the catalysts calcined and reduced have a higher hydrogenolytic activity than the catalysts prepared by straightforward reduction. These results evidence the great importance of the method of activation of these multimetallic catalysts. It is clear that calcination produces an adverse segregation of Ge, Ir, Re and Pt.

However in the case of Re and Ir these elements can migrate easily over the alumina surface and their chemical affinity for Pt makes it possible for their interaction with Pt to be at least partially restored during the reducing treatment. Ge on the contrary remains segregated during all heat treatments. The reaction of cyclopentane hydrogenolysis is a demanding reaction and it has been reported (13,17-19) that the Pt-Re and Pt-Ir ensembles are much more active than the ensembles of pure Pt atoms, pure Re atoms or pure Ir atoms. Calcination produces the destruction of the interaction between the components of the metal function by formation of oxidized, segregating species. These oxides may migrate over the support and be reduced over Pt particles or in their vicinity, thus rebuilding the multimetallic function. The much lower content of Ge in the rebuilt metal phase ensembles could be due to a lower surface diffusivity of Ge species.

Table 3 contains values of the amount of the chlorine content and the Brønsted acidity, as determined by isomerization of 3,3-dimethyl-1-butene. For all the catalysts, the chlorine content is in the same range, between around 1.2 and 1.4. From the comparison between chlorinated aluminas and the multimetallic catalysts, it can be seen that the presence of metals strongly inhibits the Brønsted acidity of the support. This effect is less marked with the blank bimetallic Pt-Ir catalyst than with the Pt-Re one, which can be explained by the more important sintering of the Pt-Ir phase than the Pt-Re one during the blank treatment followed by the reduction treatment. In that case there is less acidic support sites poisoned by the metals. The strong interaction between the rhenium oxide and the support surface would limit this sintering phenomenon. Trimetallic catalysts have a lower Brønsted acidity than the base corresponding bimetallic ones. The acidity diminution produced by Ge addition can be explained by the blocking of acid sites by Ge species. The neutralization of the acidity is more effective in the catalysts prepared by catalytic reduction. The more important decrease observed with the Pt-Ir based catalysts could be explained not only by the deposition of a part of Ge on the support but also by the limitation of the sintering of Pt-Ir phase in the presence of Ge during the catalytic reduction. This has already been observed in the case of the preparation of Rh-Ge catalyst by catalytic reduction [20].

Table 3. Activity in 3,3-dimethyl-1-butene isomerization over the different catalysts.

Catalyst	Preparation method	wt% Cl ^(a)	Activity μmol h ⁻¹ m ⁻²
Al ₂ O ₃ -Cl CK-30	-	1.39	562
Pt-Re	CI	1.35	266
Pt-Re-Ge	SI	1.39	235
Pt-Re-Ge	CI ^(b)	1.43	212
Pt-Re-Ge	CR	1.18	184
Al ₂ O ₃ -Cl GFS	-	1.35	599
Pt-Ir	CI	1.37	392
Pt-Ir-Ge	SI	1.34	307
Pt-Ir-Ge	CI ^(b)	1.29	171
Pt-Ir-Ge	CR	1.17	203

- (a) Determined by elemental analysis
(b) Calcined at 300 °C and reduced at 500 °C

Figure 3 shows the pyridine TPD traces of the Pt-Ir-Ge and Pt-Re-Ge catalysts. For the Pt-Re-Ge catalysts, Ge addition leads to a decrease of the total acidity (lower area of the TPD trace) in accordance with the results reported in Table 3. It can also be seen that Ge addition produces a neutralization of the weak acid sites and an increase of the population of the strong acid sites. This effect is different to that found by other researcher in the case of the addition of Sn (14). The change in the acid strength distribution is more marked in the case of the

catalyst prepared by successive impregnations. In the case of the Pt-Ir-Ge catalysts, a decrease of the total acidity is again produced. The most affected catalyst is also the one prepared by successive impregnations.

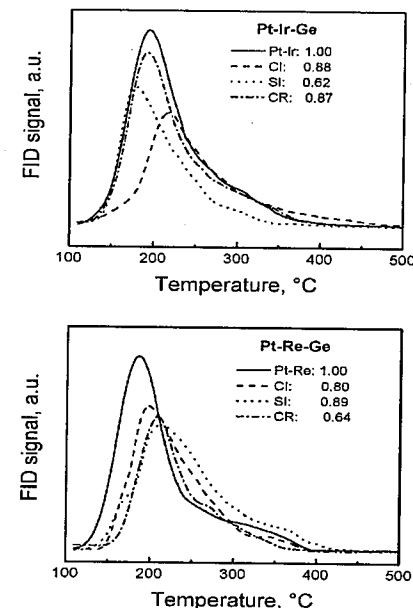


Figure 3. Pyridine TPD traces of trimetallic catalysts.

Conclusions

The addition of Ge to Pt-Re and Pt-Ir catalysts produces a marked decrease of the activity of the metal function. This inhibition affects both non-demanding reactions like cyclohexane dehydrogenation and demanding reactions, like cyclopentane hydrogenolysis, but the latter reaction is affected to a greater extent.

The catalyst preparation method and more specifically the method of preparation of the metal function directly influences the degree of interaction between Pt and its promoters. Catalysts prepared by successive impregnations display the highest interaction. In the experimental conditions of this work, the catalytic reduction method does not produce catalysts with strong interaction between the active phase (Pt-Re or Pt-Ir) and the Ge additive. The result is attributed to a preferential deposition of Ge on the support by an ionic exchange mechanism.

The catalysts activation treatments are key factors influencing the degree of interaction of the three elements

of the metal function. Direct reduction leads to catalysts with Ge in high interaction with the other metals. Two-step calcination-reduction destroys the interaction of Ge with the active phase. Ge segregation increases at higher calcination temperatures.

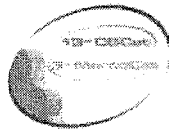
The addition of Ge modifies the distribution and strength of the acid function and the results depend on the method of preparation used.

Acknowledgements

V.M. Benitez gratefully acknowledges the support of ECOS-SUD for her visit to the laboratory of University of Poitiers.

References

- V. Haensel, US Patents 2 479 109, 2 479 110, 1949.
- H.E. Kluksdahl, US Patent 3 415 737, 1968.
- R.E. Rausch, US Patent 3 745 112, 1975.
- K.R. Mc Callister, T.P. O'Neal, FR Patent 2 078 056, 1971.
- J.H. Sinfelt, US Patent 3 953 368, 1976.
- G.J. Antos, US Patent 4 312 788, 1982.
- W.C. Baird, J.P. Boyle, G.A. Swan III, US Patent 5 269 907, 1993.
- P.L. Bogdan, US Patent 6 013 173, 2000.
- P.T. Tanev, US Patent 6 667 270, 2003.
- F. Le Peltier, J.M. Deves, O. Clause, F. Kolenda, N. Brunard, US Patent 6 511 593, 2003.
- L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Figoli, J.M. Grau, P. Reyes, J.M. Parera, *Appl. Catal. A* **2004**, 269, 91.
- C.L. Pieck, C.R. Vera, C.A. Querini, J.M. Parera, *Appl. Catal. A* **2005**, 278, 173.
- C. Carnevillier, F. Epron, P. Marécot, *Appl. Catal. A* **2004**, 275, 25.
- L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Figoli, C.R. Vera, J.M. Parera, *Appl. Catal. A* **2004**, 269, 105.
- C.L. Pieck, P. Marecot, J. Barbier, *Appl. Catal. A* **1996**, 134, 319.
- C.L. Pieck, C.A. Querini, J.M. Parera, P. Marecot, J. Barbier, *Appl. Catal. A* **1995**, 133, 281.
- S.M. Augustine, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* **1989**, 116, 184.
- L.L. Ali, A-G-A. Ali, S.M. Aboul-Fotouh, A.K. Aboul-Gheit, *Appl. Catal. A* **2001**, 205, 129.
- N. Macleod, J.R. Freyer, D. Stirling, G. Webb, *Cat. Today* **1998**, 46, 37.
- G. Lafaye, C. Especel, C. Montassier, P. Marécot, *Appl. Catal. A* **2002**, 230, 19.



Influência do método de preparação na estrutura dos catalisadores bifuncionais baseados em zeólita HY para a síntese direta do éter dimetílico.

Jhonny O. Huertas Flores e Maria Isabel Pais da Silva[†]

Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro, PUC-Rio, Departamento de Química, Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea, Rio de Janeiro, RJ, CEP: 22453-900 Brasil.

Resumo-Abstract

Foram avaliados três diferentes métodos de preparação do catalisador bifuncional Cu-ZnO/HY: coprecipitação-impregnação, coprecipitação-sedimentação e precipitação-deposição para a síntese direta de éter dimetílico a partir do gás de síntese. Estudou-se a influência do método nas características do catalisador bifuncional. Nos dois primeiros métodos, foram obtidos catalisadores bifuncionais com características semelhantes em relação aos dados de DRX, TGA e IV. Nestes mesmos catalisadores as áreas de cobre foram maiores e o desempenho na reação de síntese do éter dimetílico, também, foi melhor. O tamanho de partículas de CuO foi maior no método de precipitação-deposição e um precursor do componente hidrogenante diferente foi formado por este método. A textura das amostras dependeu do método de preparo empregado. Os sítios ácidos do suporte foram bloqueados pelo componente hidrogenante para os três métodos.

Bifunctional catalyst based on Cu-ZnO/HY were prepared by coprecipitating impregnation, coprecipitating sedimentation and precipitation deposition for the direct syntheses of dimethyl ether from syngas. It was studied the influence of the method on the bifunctional catalyst characteristics. No differences had been observed between the bifunctional catalyst prepared by coprecipitating impregnation and coprecipitating sedimentation, concerning DRX, TGA and IR data. They presented larger copper area and better performance during dimethyl ether synthesis than the other one prepared by precipitation deposition. This later one presented larger CuO particles size and a different precursor for hydrogenation component. The texture of the samples depended on the employed preparation method. The acid sites of the zeolite are blocked by the metallic component for all methods.

Introdução

Por definição um catalisador bifuncional é aquele que desenvolve duas funções ou que possui duas propriedades catalíticas. A síntese direta do éter dimetílico (DME) a partir do gás de síntese requer duas funções catalíticas uma hidrogenante e a outra desidratante. A primeira função tem a ver com a síntese do metanol a partir do gás de síntese e a segunda está ligada à formação do DME a partir da desidratação do metanol gerado na primeira etapa (1-3).

Catalisadores bifuncionais para a síntese direta de DME a partir de gás de síntese têm sido desenvolvidos nas pesquisas feitas desde a década passada (1-4). Chamados também de híbridos são constituídos por um

catalisador para a síntese de metanol baseado em cobre e zinco, principalmente, embora alguns outros elementos também tem sido estudados em adição como o alumínio, zircônio, manganês, cromo, ferro, etc. (5) e por um catalisador para a desidratação do metanol para o qual têm sido empregados principalmente materiais ácidos porosos como aluminas e zeólitas (1-3).

As pesquisas feitas no catalisador bifuncional tem sido, principalmente, orientadas a obter uma boa dispersão do componente hidrogenante sobre o desidratante que faz também a função de suporte. sendo o método de preparo um fator que influencia muito na dispersão deste material. Neste trabalho, catalisadores bifuncionais de Cu e Zn baseados na zeólita HY foram

sintetizados por três diferentes métodos: coprecipitação-impregnação, coprecipitação-sedimentação e precipitação-deposição estudando-se a influência destes na estrutura e características do catalisador obtido para a síntese de DME.

Experimental

Preparação do Catalisador.

Na preparação dos catalisadores a razão Cu/Zn empregada foi de 2/1. Os métodos coprecipitação-impregnação, coprecipitação-sedimentação foram baseados na técnica descrita por Huang (2) e o precipitação-deposição foi baseado nas condições descritas por Shen (6). Os catalisadores foram codificados da seguinte forma: as primeiras duas letras correspondem aos metais do componente hidrogenante (CZ: Cu e Zn), as duas seguintes letras correspondem ao suporte zeólita-Y (HY) e as duas últimas letras corresponderiam ao método de preparo empregado (CI, coprecipitação-impregnação, CS, coprecipitação-sedimentação e PD, precipitação-deposição).

Caracterização do Catalisador.

Os catalisadores foram caracterizados usando um difratômetro X'PERT PHILIPS com radiação CuK α com uma tensão de 40kV e uma corrente de 30mA sendo o ângulo 2 θ percorrido entre 5 $^{\circ}$ e 80 $^{\circ}$.

Análises termogravimétricas dos catalisadores bifuncionais foram feitas numa balança termogravimétrica da Perkin Elmer TGA-7, com uma taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}$ C/min, em atmosfera de N $_2$ até uma temperatura de 900 $^{\circ}$ C.

A caracterização da textura dos catalisadores foi feita pelo método BET. O volume e a área de microporos foram determinados pelo método t-plot. A distribuição do volume de poros foi determinada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio pelo método BJH. O equipamento empregado foi da micromeritics ASAP 2010 usando o nitrogênio como adsorbato.

As análises da TPR, TPD-NH $_3$ e TPD-H $_2$ foram feitas num aparelho convencional de TPR/TPD com espectrômetro de massas quadrupolo Baltzer acoplado. As reduções dos catalisadores foram feitas com H $_2$ (1,63%)/Ar após previa secagem da amostra a 150 $^{\circ}$ C por meia hora. A vazão da mistura foi de 30 mL/min com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}$ C/min. A adsorção da NH $_3$ foi feita, em 200 mg de amostra após ativação à 400 $^{\circ}$ C, sob fluxo de hélio. Foi utilizada uma vazão de 300 mL/min de uma mistura NH $_3$ (3,84%)/He a 175 $^{\circ}$ C, seguida de uma purga com hélio a 50 mL/min por mais uma hora para depois a amostra ser aquecida, a uma taxa de 10 $^{\circ}$ C/min, até 1000 $^{\circ}$ C monitorando a dessorção ($m/z = 17$). A TPD-NH $_3$ do material CuO-ZnO, sintetizado em laboratório com a mesma razão Cu/Zn, foi feita nas mesmas condições dos catalisadores bifuncionais. A técnica de TPD-H $_2$ foi baseada no método descrito por

Muhler (7). Neste método, 250 mg do catalisador bifuncional são reduzidos até 250 $^{\circ}$ C por 1 hora com uma mistura H $_2$ (1,63%)/Ar (mesmas condições do teste catalítico). Depois o catalisador é resfriado sob fluxo de hélio. Coloca-se o reator num banho de gelo a 0 $^{\circ}$ C e muda-se de gás, para H $_2$ puro, por uma hora. Após isso, troca-se o banho para nitrogênio líquido, ainda sob fluxo de H $_2$, para finalmente purgar o sistema com hélio por 45 minutos. Depois o banho é retirado e o sistema aquecido até 100 $^{\circ}$ C monitorando a dessorção de H $_2$. Uma variação neste método foi incluída consistindo de uma passivação do catalisador com ar sintético seguida de uma segunda adsorção de H $_2$ para descontar o H $_2$ fisissorvido. O cálculo da área de cobre foi feita subtraindo a área de H $_2$ da primeira adsorção menos a segunda. Pulsos de H $_2$ foram feitos para calibrar a área.

Os espectros de infravermelho com adsorção de piridina foram normalizados para amostras com espessura de 15 mg cm $^{-2}$. As amostras colocadas numa célula foram calcinadas até 400 $^{\circ}$ C, com N $_2$, por duas horas e depois evacuadas até 10 $^{-6}$ Torr. A piridina foi obtida da Aldrich Chem. Co. A adsorção foi feita a 150 $^{\circ}$ C, por 1 hora, seguida de uma evacuação a essa mesma temperatura, por 30 minutos, para remover a piridina fisissorvida. A análise por infravermelho foi feita num espectrômetro FTIR 2000 da Perkin Elmer com resolução de 4 cm $^{-1}$ e scan ajustado para 120. Os espectros foram registrados a temperatura ambiente.

Os testes catalíticos foram feitos num reator Berty com um cromatógrafo em linha, marca Varian CP-3800. O teste catalítico foi realizado com 200 mg de catalisador em forma de pastilha, a 250 $^{\circ}$ C e 50 bar de pressão a partir de uma mistura H $_2$ /CO:1,1 com uma vazão de 24 mL/min. O catalisador foi ativado com uma mistura H $_2$ /He (5% em H $_2$) a 250 $^{\circ}$ C, por uma hora, com uma vazão de 30 mL/min.

Resultados e Discussão

Análise das fases presentes no catalisador bifuncional por DRX

A principal fase encontrada nas amostras não calcinadas preparadas por CI e CS foi a auricalcita (Cu,Zn) $_2$ (CO $_3$) $_2$ (OH) $_6$, mas também foram identificados picos correspondentes às fases: rosacita (Cu,Zn) $_2$ CO $_3$ (OH) $_2$, hidrozincita, Zn $_5$ (OH) $_6$ (CO $_3$) $_2$, e malaquita Cu $_2$ (OH) $_2$ CO $_3$, além dos picos da zeólita. Por outro lado, na amostra preparada por PD, uma nova fase foi identificada como hidroxinitrato de cobre Cu $_2$ (NO $_3$)(OH) $_3$, figura 1A. Já no caso dos catalisadores calcinados, picos intensos das fases CuO e ZnO foram formados, observando-se pela largura a meia altura destes picos que o tamanho das partículas foi maior nas amostras preparadas por PD, seguida de CS e finalmente CI, figura 1B.

[†] isapais@rdc.puc-rio.br

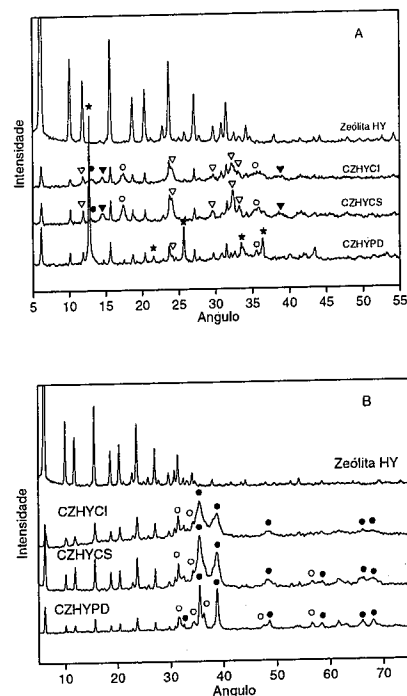


Figura 1. Difratomogramas dos catalisadores bifuncionais. (A) sem calcinar onde: ▽ auricalcita, ▼ rosacita, ● hidrozincita, ○ malaquita e ★ hidroxinitrato de cobre e (B) calcinados: ● CuO e ○ ZnO.

Análise TGA e DTA dos catalisadores

Uma perda de peso na faixa de 35-120°C foi observada em todas as amostras, sendo menor na amostra preparada por PD. No caso das amostras CZHYCI e CZHYCS, seus perfis de decomposição térmica foram semelhantes. Uma perda de peso em 300°C corresponderia à decomposição das fases auricalcita e rosacita, liberando CO₂ e água. A outra perda de peso, em aproximadamente 440°C, seria a decomposição da fase malaquita, figura 2A e 2B, de acordo com Fujita e Shen (8). No caso do catalisador CZHYPD, uma perda de peso de 15,5%, em aproximadamente 200°C, foi observada e atribuída à decomposição térmica da fase hidroxinitrato de cobre, figura 2C. Finalmente, uma perda de peso comum para todas as amostras aconteceu na faixa de 700-850°C que corresponderia à decomposição da parte mais interna da estrutura dos precursores com liberação só de CO₂, de acordo com a análise realizada no espectrômetro de massas.

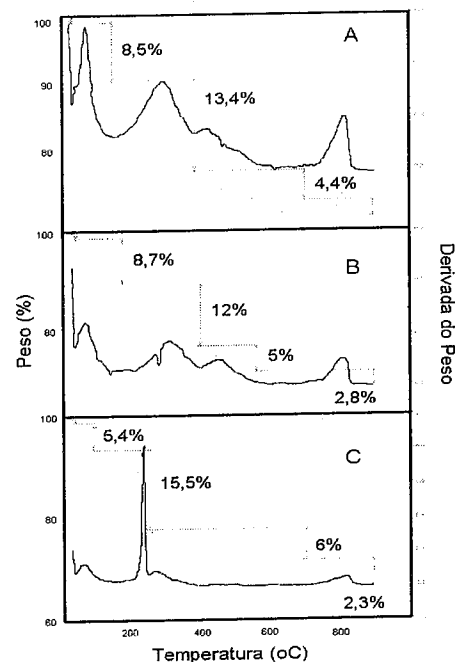


Figura 2. Termogramas dos precursores dos catalisadores bifuncionais. (A) CZHYCI, (B) CZHYCS e (C) CZHYPD.

Textura dos catalisadores bifuncionais.

As propriedades texturais da zeólita-Y foram afetadas quando ela tomou parte do catalisador bifuncional. A sua área de microporos, área total e volume de microporos diminuíram enquanto o volume de mesoporos aumentou. Esta diminuição, devida ao bloqueio parcial que o componente hidrogenante produziu no suporte, foi maior na amostra CZHYPD devido à natureza do método. No entanto, um aumento no volume de mesoporos se explicaria pela formação de aglomerados do componente hidrogenante que foi maior na amostra CZHYCI, tabela 1.

Este fato pode ser observado pela distribuição do tamanho de poros, onde as amostras CZHYCI e CZHYCS apresentaram um aumento no volume de mesoporos pela formação de aglomerados do componente hidrogenante. Os espaços entre estas novas partículas contribuíram para este incremento, o que concorda com o valor encontrado para o volume de mesoporos e com os difratogramas. A amostra CZHYPD não apresentou este aumento devido à natureza do método no qual o componente hidrogenante se encontraria, principalmente, bloqueando as cavidades da

zeólita, figura 3. Uma quantidade maior de partículas aglomeradas foi formada na amostra preparada por coprecipitação-impregnação.

Tabela 1. Resultados do BET.

Amostra	Área (m ² /g)			Volume (cm ³ /g)		
	A	B	BET	A	C	Total
HY	568	68	636	0,264	0,095	0,359
CZHYCI	355	107	462	0,165	0,464	0,629
CZHYCS	246	77	323	0,115	0,357	0,472
CZHYPD	224	42	266	0,104	0,134	0,238

(A) Microporos
(B) Externa
(C) Mesoporos

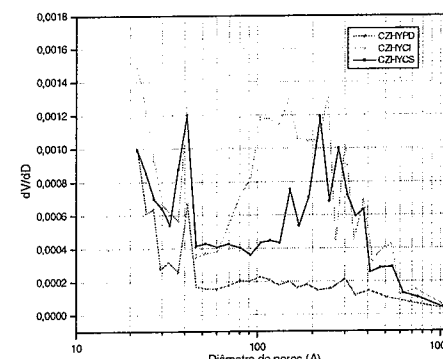


Figura 3. Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores bifuncionais.

Redução com temperatura programada (TPR).

A redução do CuO nos catalisadores bifuncionais apresentou picos de redução em 369°C, 395°C e 429°C nas amostras CZHYCS, CZHYCI e CZHYPD, respectivamente. Apesar da amostra CZHYCS ter apresentado uma temperatura menor de redução, a CZHYCI mostrou um perfil de redução mais largo e, conseqüentemente, um maior consumo de hidrogênio na redução. Isto poderia ser interpretado como uma redução em dois passos, sendo o primeiro a 320°C e o segundo a 395°C, figura 4. A alta temperatura encontrada para a amostra CZHYPD se explicaria pelo fato das partículas do componente hidrogenante, nesta amostra, estarem menos acessíveis, ou seja, dentro das cavidades da zeólita, e também pelo tamanho maior das partículas de CuO. Por outro lado, o tamanho menor das partículas do componente hidrogenante na amostra CZHYCI favoreceu um maior consumo de hidrogênio, indicando que a redução não foi só superficial, tabela 2.

Tabela 2. Resultados do consumo de H₂ na TPR, NH₃ na TPD-NH₃ e área de cobre.

Amostra	Consumo de H ₂ μmol/g.cat	NH ₃ desorvida μmol/g.cat.	Área de Cu metálico m ² /g.cat
HY	-	10900	-
CZHYCI	464	710	5,26
CZHYCS	353	837	8,73
CZHYPD	369	584	0,55

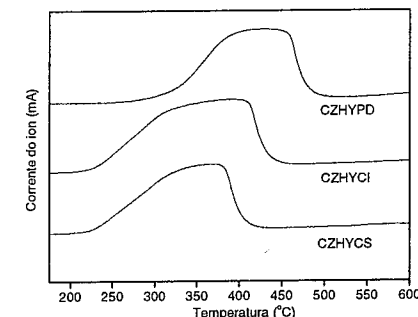


Figura 4. TPR dos catalisadores bifuncionais baseados na zeólita HY.

Dessorção de amônia com temperatura programada (TPD-NH₃).

Na figura 5 são mostrados os perfis da TPD-NH₃ da zeólita HY e dos catalisadores bifuncionais preparados pelos métodos em estudo. Três picos de dessorção foram observados na zeólita HY a 308°C, 439°C e 796°C identificados como amônia desorvida dos sítios ácidos fracos e médios no caso dos dois primeiros. O terceiro foi considerado como amônia desorvida de sítios ácidos mais fortes. Pais da Silva et al (10) encontrou dois picos com temperaturas de dessorção de 380°C e 510°C atribuídos a sítios ácidos fracos (Lewis) e médios, respectivamente. Segundo Arena (11), a análise de TPD-NH₃ não permite identificar a natureza dos sítios ácidos, mas sim a força deles. Nos catalisadores bifuncionais, uma diminuição muito grande destes picos foi observada, prevalecendo unicamente um pico em todas as amostras, em aproximadamente 300°C, com pequenos ombros em temperaturas um pouco maiores. Esta diminuição foi devida a um bloqueio destes sítios ácidos pelo componente hidrogenante, o que foi confirmado também pela menor quantidade de amônia desorvida em μmoles/g.cat., tabela 2. Entre os catalisadores bifuncionais, aquele preparado por CS foi o que apresentou maior acidez. A NH₃ desorvida do

componente hidrogenante, CuO-ZnO, foi em torno de 100 $\mu\text{mol/g.cat.}$ não sendo este valor descontado do catalisador bifuncional. O objetivo foi avaliar a força ácida total deste catalisador.

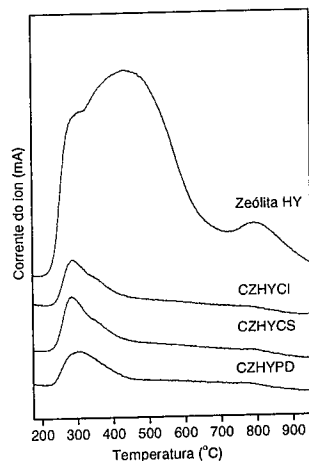


Figura 5. TPD-NH₃ dos catalisadores bifuncionais baseados na zeólita HY.

Infravermelho de piridina adsorvida.

Após a adsorção da piridina, a zeólita HY apresentou diferentes bandas na faixa de 1400-1650 cm^{-1} . Em 1443 cm^{-1} identificou-se uma banda correspondente aos sítios ácidos de Lewis, a 1488 cm^{-1} uma banda referente aos sítios ácidos de Bronsted (íon piridínio e ligação ponte de hidrogênio) mais sítios ácidos de Lewis; a 1543 cm^{-1} uma banda referente somente a sítios ácidos de Bronsted (íon piridínio) e a 1615 cm^{-1} uma banda referente aos sítios ácidos de Bronsted mais Lewis, figura 6 concordando com Pais da Silva et al (10). Os catalisadores bifuncionais apresentaram bandas referentes aos sítios ácidos de Lewis em 1443 cm^{-1} , sendo que no catalisador CZHYPD esta banda é mais intensa. Uma banda menor em 1488 cm^{-1} correspondente a (B+L) e outra, na faixa 1545-1547 cm^{-1} , de baixa intensidade referente aos sítios ácidos de Bronsted, também foram observadas. Finalmente, duas bandas em 1596 e 1615 cm^{-1} referentes aos sítios ácidos de Bronsted mais Lewis também podem ser observadas em todos os catalisadores bifuncionais. No catalisador CZHYPD, as bandas são mais intensas, o que significa que o componente hidrogenante neste catalisador bloqueou menos os sítios ácidos do suporte. Os outros dois catalisadores apresentaram espectros de IR muito semelhantes.

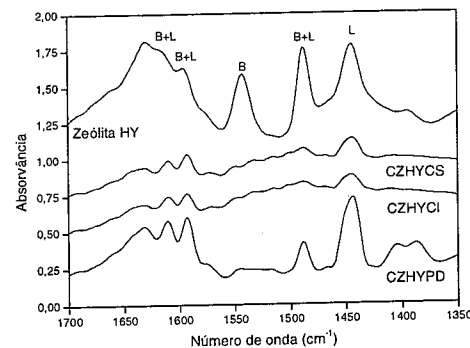


Figura 6. Espectro Infravermelho da piridina adsorvida sobre a zeólita HY e sobre os catalisadores bifuncionais.

Dessorção de hidrogênio com temperatura programada (TPD-H₂).

Na figura 7 podem ser observados os perfis da TPD-H₂ dos catalisadores bifuncionais reduzidos e calcinados. A amostra CZHYCI, apesar de apresentar partículas menores do componente hidrogenante, como foi visto na análise de DRX, o que levaria a uma maior dispersão do cobre metálico, apresentou também mais aglomerados. Isto explicaria o fato de sua área de cobre metálica ter sido menor que da amostra CZHYCS. Já no caso da amostra CZHYPD, a área metálica foi muito menor que nas outras duas, porque a maior parte do componente hidrogenante se encontraria dentro das cavidades e o tamanho de suas partículas seria maior que nos outros métodos de preparação, tabela 2. Estes resultados estão de acordo com os de BET que mostraram uma redução acentuada dos microporos sem um aumento muito significativo do volume de mesoporos.

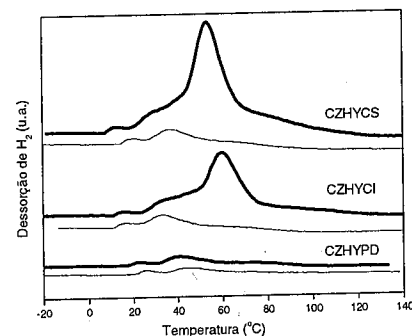


Figura 7. TPD-H₂ dos catalisadores bifuncionais baseados na zeólita HY. Reduzidos (—) e passivados (—).

Finalmente, as linhas finas correspondentes à dessorção do hidrogênio dos catalisadores bifuncionais passivados indicaram a existência de fisissorção de hidrogênio, que pelo seu perfil aconteceu na superfície da zeólita, sendo que cada pico corresponderia à dessorção de diferentes locais dentro deste material.

Pelos resultados da largura a meia altura do pico da fase CuO (em 38,5°) nas análises de DRX, encontrou-se uma proporção CZHYCI/CZHYCS/CZHYPD: 58/38/4. As áreas de Cu metálico para os mesmos catalisadores apresentaram uma razão de 36/60/4. Em ambos os casos, o catalisador CZHYPD apresentou o mais baixo teor.

Teste Catalítico

A figura 8 apresenta os resultados do teste catalítico dos catalisadores bifuncionais preparados pelos três diferentes métodos. Observa-se que os catalisadores preparados por CI e CS apresentaram os melhores resultados de conversão, o que concorda com os resultados das caracterizações anteriores. Por outro lado, o catalisador preparado por PD, pela sua baixa área de cobre, que é o sítio ativo para a síntese de metanol, etapa inicial e importante na síntese direta de DME, apresentou a mais baixa conversão.

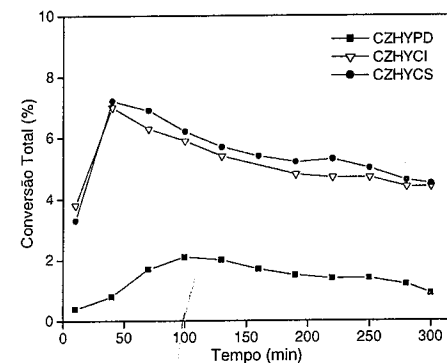


Figura 8. Resultados da conversão dos catalisadores bifuncionais.

Conclusões

• Nos métodos de coprecipitação-impregnação e coprecipitação-sedimentação, a formação da fase hidróxi-carbonatada chamada de auricalcita foi favorecida enquanto no método de precipitação-deposição, uma nova fase de hidroxinitrato de cobre foi formada.

• As propriedades texturais da zeólita foram alteradas no catalisador bifuncional, sendo que no método de

precipitação-deposição os microporos da zeólita foram mais bloqueados.

• Aglomerados do componente hidrogenante foram formados na preparação do catalisador bifuncional sendo que na coprecipitação-impregnação ocorreu a formação de mais aglomerados que nos outros métodos.

• No catalisador bifuncional os sítios ácidos da zeólita HY foram bloqueados pelo componente hidrogenante prevalecendo os sítios ácidos de Lewis, com pequena quantidade dos sítios ácidos de Bronsted.

• Os catalisadores bifuncionais preparados por coprecipitação-impregnação e coprecipitação-sedimentação apresentaram as maiores conversões de gás de síntese a DME. A formação de metanol é determinante nesta síntese e está diretamente relacionada com a área de cobre metálico.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Luiz Pizarro Borges e Flavia de Souza Ramos pelos testes catalíticos, assim como ao Ministério de Ciência e Tecnologia e à Petrobrás/CENPES/PDEDS/Gerência do Gás e Energia pelo financiamento deste trabalho através do Convênio FINEP 0686/01 (FNDCT-CTPetro-Petrbras).

Referências Bibliográficas

1. J.-L.Li, X.-G. Zhang, T. Inui. *Applied Catalysis A: General*, **1996**, 147, 23-33.
2. Q. Ge, Y. Huang, S. Li. *Applied catalysis A: General*, **2000**, 167, 23-30.
3. K. Sun, W. Lu, F. Qiu, S. Lui, X. Xu. *Applied Catalysis A:General*, **2003**, 252, 243-249.
4. G.-Xin Qi, J.-Hua Fei, X.-Ming Z., Z.-Yin Hou. *React. Kinet. Catal. Let.*, **2001**, 73, 2,245-256.
5. Z.-Yin Hou, J.-Hua Fei, G.-Xin Qi & X.-Ming Zhng. *Indian Journal of Chemistry*, **2001**, April Vol. 40A, 406-409.
6. W.-L. Shen, M. Okumara, Y. Matsumura, *Applied Catalysis*, **2001**, 213, 225-232.
7. M. Muhler, Lars P. N., Clausen and H. Tosoe. *C. Letters*, **1992**, 14, 241-249.
8. G.-C. Shen, S. I. Fujita, S. Matsumoto, N. Takezawa. *J. of Molecular Catalysis A:Chemical*, **1997**, 124, 123-136.
9. R.L. Frost, Z. Ding, T.E. Johnson. *Thermochimica Acta*, **2003**, 398, 167-174.
10. M.I. Pais da Silva, F. Lins da Silva, C.A.Tellez. *Spectrochimica Acta Part A*: **2002**, 58, 3159-3166.
11. F. Arena, R. Dario e A. Parmaliana. *Applied Catalysis A: General*, **1988**, 170, 127-137.



Influência do Suporte na Hidrogenação do Adipato de Dimetila catalisada por Pt.

Flávia Camargo Alves Figueiredo^{1*}, Elizabete Jordão¹ e Wagner Alves Carvalho²

¹Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, CP. 6066, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brasil, e-mail: flavia@feq.unicamp.br

²Faculdade de Química, CEATEC, Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Rodovia Dom Pedro I, Km 136, Parque das Universidades, CEP 13086-900, Campinas, SP, Brasil.

Resumo-Abstract

A hidrogenação do Adipato de Dimetila catalisada por Pt/Al₂O₃ e Pt/TiO₂ foi estudada. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação convencional. O catalisador Pt/Al₂O₃ forneceu como produtos principais caproato de metila, éster monometílico do ácido adípico e ε-caprolactona. Estes produtos indicam que os grupos carboxílicos não foram ativados o suficiente, levando a formação de uma quantidade considerável de produtos de hidrogenação diferentes de 1,6-hexanodiol (diol). A acidez do suporte favoreceu a formação de derivados cíclicos e, no caso do Al₂O₃, a desidratação do diol. Reações de redução subsequentes também podem estar inibindo a recuperação do diol, ocasionando a formação de 1-hexanol e hexano. O catalisador Pt/TiO₂ forneceu caproato de metila, ε-caprolactona, hexano e diol, sendo que a formação de hexano ocorreu a partir do caproato de metila. A formação do diol ocorreu após 5 h de reação e indica a participação conjunta da platina e do TiO₂ como sítios catalíticos ativos.

Dimethyl Adipate hydrogenations catalyzed by Pt/Al₂O₃ and Pt/TiO₂ have been studied. Catalysts were prepared with the conventional impregnation method. Methyl caproate, mono-methyl ester and caprolactone were obtained as main products by Catalyst Pt/Al₂O₃. Those products indicate that carboxylic groups have not been activated enough, leading to formation of significant amount of hydrogenation products different from 1,6-hexanediol (diol). Support acidity has favored formation of cyclic derivatives and, in the case of Al₂O₃, diol dehydration. Following reduction reactions can also be hindering diol recovery, promoting 1-hexanol and hexane formations. Catalyst Pt/TiO₂ obtained methyl caproate, caprolactone, hexane and diol, where hexane formation occurred from methyl caproate. Diol formation occurred after 5 hours of reaction and it indicates participation of platinum and TiO₂ as active catalytic sites.

Introdução

A reação de ésteres com hidrogênio pode gerar diversos produtos, dentre os quais álcoois, ácidos, hidrocarbonetos e éteres. A composição de produtos depende das condições reacionais, da estrutura do substrato e do catalisador utilizado.

O número de sistemas catalíticos que permitem a produção de álcoois é bastante limitada. Catalisadores a base de cobre têm sido empregados nesta conversão com elevadas seletividades (1), mas a hidrogenação de diésteres aos correspondentes dióis ocorre sob pressões elevadas (de 170 a 270 atm). Desde a década de 70, rotas alternativas para a hidrogenólise de diésteres têm sido investigadas, uma vez que os dióis são largamente empregados como matéria prima na síntese de poliésteres, poliuretanos, vernizes, adesivos, auxiliares

têxteis, fragrâncias, farmacêuticos e, mais recentemente, na produção de polímeros biodegradáveis (2).

Em geral, a hidrogenação de moléculas contendo o grupamento carbonílico é realizada em presença de catalisadores suportados à base de metais do grupo VIII, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ni e Co. Neste trabalho foram explorados como metal ativo a platina, e como suportes, TiO₂ e Al₂O₃. Os catalisadores foram obtidos pelo método de impregnação, dada a facilidade de manipulação ao longo do processo de preparação, por um lado e, por outro, devido ao excelente desempenho exibido por esses catalisadores na hidrogenação seletiva de compostos polifuncionais. Como exemplo, pode-se citar o catalisador Pt-Fe/TiO₂ usado por Silva *et al.* (3) na hidrogenação do aldeído cinâmico, o catalisador Ru-Sn/TiO₂ empregado por Mendes *et al.* (4) na hidrogenação do ácido oléico, ou ainda o sistema

catalítico Rh-Sn/TiO₂ usado por Lobão *et al.* (5) na hidrogenação do citral.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação em suspensões aquosas, de modo a obter um catalisador com teor nominal de 2% em peso de platina. Os suportes utilizados foram TiO₂ (Aldrich, 99+%, triturado e peneirado na fração média de 0,045mm) e γ-Al₂O₃ (Degussa tipo 213, triturado e peneirado na fração média de 0,045mm) e o sal precursor empregado foi o Pt(NH₃)₂Cl₂·0,68H₂O (Aldrich, 98%). A impregnação foi feita através da adição do suporte e da solução contendo o precursor metálico em um balão no evaporador rotativo, com banho a 333 K e vácuo durante 5 h. A seguir, foi realizada uma secagem em estufa por um período de 12 h, à temperatura de 393 K. Os catalisadores foram, então, submetidos aos tratamentos térmicos de calcinação por 4 horas a 673 K, sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de ar sintético, e de redução por 2 horas a 673 K, sob fluxo de 40 mL min⁻¹ de uma mistura contendo 2% de H₂ em N₂.

Caracterização

As medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas em um aparelho Micromeritics ASAP 2010 a uma temperatura de 77 K, sob pressões na faixa de 10 a 925 mmHg. A área específica dos catalisadores foi determinada pelo método BET. Os ensaios de redução à temperatura programada (TPR) foram realizados em um reator de quartzo, utilizando-se 100 mg dos catalisadores sob fluxo de uma mistura de gás redutor contendo 1% de hidrogênio e 99% de hélio, a uma vazão de 25 mL min⁻¹. A temperatura da análise foi programada para variar de 298 a 1073 K, com uma taxa de aquecimento de 5 K min⁻¹. Durante a análise, os perfis de consumo de hidrogênio foram registrados através de um Espectrômetro de Massas Quadrupolar Omnistar Balzers, modelo QMS200, em função da temperatura.

Testes Catalíticos.

A hidrogenação do adipato de dimetila foi realizada em um reator Parr de alta pressão, constituído de aço inoxidável 316, equipado com um eixo de agitação mecânica com regulagem de velocidade. As reações foram conduzidas em meio líquido, empregando-se 1,4-dioxano como solvente, adequado para a manutenção da homogeneidade do meio reacional. O sistema foi mantido a 523 K e 50 atm de H₂, sob agitação mecânica constante a uma velocidade de 1500 rpm. A velocidade de agitação foi considerada por Silva *et al.* (6) como suficiente para manter o sistema isento de limitações difusionais. Tipicamente, foram utilizados 1,40 g de catalisador, 80 mL de 1,4-dioxano, 7,09 g de adipato de dimetila e 3,6 g de tetradecano (padrão interno).

Amostras foram coletadas a cada hora de reação durante 15 horas.

A quantificação dos produtos de reação foi feita por cromatografia gasosa em um cromatógrafo ThermoQuest Trace GC 2000, dotado de uma coluna capilar HPI e tendo como padrão interno, tetradecano. A identificação dos produtos foi previamente feita em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas HP5988 A.

Resultados e Discussão

Caracterização

As isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para os suportes TiO₂ e Al₂O₃ revelaram-se características de materiais macroporosos ou não-porosos (7). Os valores de área superficial determinados pelo método BET são muito baixos para o suporte TiO₂ (21 m² g⁻¹) e para o catalisador Pt/TiO₂ (12 m² g⁻¹), quando comparados aos materiais com Al₂O₃ (198 e 140 m² g⁻¹, respectivamente para Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃). Os resultados indicam que os materiais com TiO₂ são muito pouco porosos, sendo que a área superficial disponível é relativa a área de poros largos e/ou de irregularidades na superfície das partículas.

Os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores contendo platina suportada em Al₂O₃ e em TiO₂ são ligeiramente diferentes de acordo com o suporte usado. O sistema Pt/TiO₂ exibe apenas um pico de consumo de hidrogênio, ao redor de 430 K, o qual é relativo à redução da espécie Pt²⁺ a Pt⁰. No caso do sistema Pt/Al₂O₃, temos a ocorrência de dois picos não resolvidos entre 380 K e 450 K, em semelhança aos resultados apresentados por Resende *et al.* (8). Este comportamento é indicativo de que a redução da platina está sendo influenciada por diferentes interações entre os átomos metálicos ou entre o metal e o suporte. Um aumento na temperatura de redução do metal demonstra que a interação entre o metal ativo e o suporte é mais efetiva, como identificou Subramanian (9).

Testes Catalíticos.

A atividade global exibida pelos sistemas catalíticos nas reações de hidrogenação foi considerada em relação ao consumo total de adipato de dimetila na reação. Uma avaliação prévia da atividade proveniente do sistema reacional utilizado foi feita, promovendo-se a reação de hidrogenação do adipato de dimetila na ausência de catalisador. O consumo de adipato de dimetila ocorre na primeira hora de reação e corresponde a apenas 3,6% do substrato originalmente adicionado, sendo que os principais produtos gerados são o caproato de metila, o hexano e o oxepano. Também analisamos o comportamento dos sistemas utilizando como catalisador apenas os suportes. Os resultados demonstraram que os suportes são inativos, salvo uma pequena atividade da alumina, atribuída às suas propriedades ácidas fracas (acidez de Lewis).

A Figura 1 exibe a concentração do adipato de dimetila em função do tempo, considerando um período reacional de 15 h com os catalisadores Pt/TiO₂ e Pt/Al₂O₃.

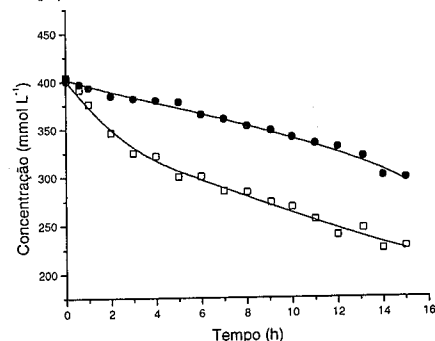


Figura 1. Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para os catalisadores Pt/Al₂O₃ (□) e Pt/TiO₂ (●).

Os resultados indicaram que o catalisador suportado em Al₂O₃ é mais ativo, alcançando uma conversão de 43,8%, enquanto o catalisador suportado em TiO₂ converteu apenas 26,1% do substrato. Todavia, em relação aos produtos de hidrogenação obtidos, um comportamento bastante distinto é exibido pelos catalisadores. Os produtos quantificados após 15 h de reação estão indicados na Tabela 1.

Tabela 1. Seletividade na formação dos produtos de hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por Pt/Al₂O₃ e Pt/TiO₂ (valores em porcentagem).

Catalisador	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/TiO ₂
Hexano	2,27	7,43
1-hexanol	0,12	-
ε-caprolactona	1,85	5,52
Oxepano	1,84	-
Diol	0,49	1,32
Éster monometílico	3,86	-
Caproato de metila	2,47	-
Outros	87,10	85,72

Típicamente, os sistemas apresentam elevada quantidade de produtos não identificados ("outros"), decorrentes da excessiva hidrogenação do substrato. O catalisador Pt/Al₂O₃ demonstrou ser o mais ativo na

hidrogenação do adipato, formando preferencialmente o éster monometílico do ácido adipico, proveniente da hidrogenólise de uma ligação O-CH₃ do éster. Também é observada a formação de grande quantidade de caproato de metila, resultante da hidrogenólise total de um dos grupamentos -OOCCH₃ do substrato. A ε-caprolactona pode ter sido formada por dois caminhos distintos: a hidrogenação ou a esterificação intramolecular do adipato de dimetila. A presença de sítios ácidos parece favorecer a formação de derivados cíclicos, conforme sugerido por Aurox *et al* (10) o que poderia indicar a contribuição do suporte na formação da ε-caprolactona e do oxepano no caso do Al₂O₃, enquanto que no sistema suportado em TiO₂ apenas o primeiro foi identificado. Devemos ainda considerar que a formação de oxepano pode ser ocasionada pela hidrogenação da ε-caprolactona ou pela desidratação do diol, sendo esta segunda opção a mais provável, tendo em vista as propriedades ácidas do Al₂O₃ identificadas por Badlani e Wachs (11).

Um estudo cinético das reações indicou os resultados apresentados na Figura 2, para o catalisador Pt/Al₂O₃, e na Figura 3, para Pt/TiO₂.

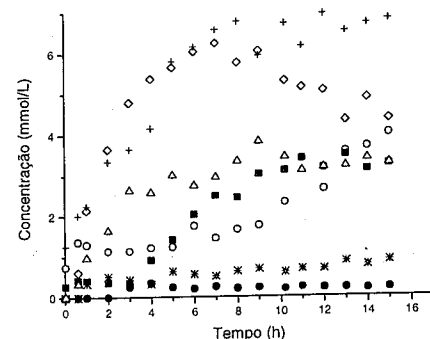


Figura 2. Cinética de formação de produtos com o catalisador Pt/Al₂O₃ (○) hexano, (●) 1-hexanol, (Δ)ε-caprolactona, (■) oxepano, (◊) caproato de metila, (+) éster monometílico, (*) diol, (▲) hexano.

A quantidade de lactona formada aumenta até cerca de 8 h de reação e, a partir de então, se mantém praticamente constante. Por sua vez, o oxepano tem um aumento de concentração gradual durante toda a reação, não sendo possível observar uma relação entre a sua formação e um decréscimo na concentração da lactona. A formação de 1-hexanol foi observada em quantidades muito pequenas, enquanto quantidades significativas de hexano foram geradas. O hexano pode ser originado da hidrogenação do 1-hexanol e este, por sua vez, da hidrogenação do caproato de metila ou do diol. A concentração de caproato de metila aumenta até cerca de 7 h e então, entra em declínio. Neste mesmo tempo, observa-se um aumento considerável na formação de 1-

hexanol, demonstrando uma seqüência de conversões. A reação com Pt/TiO₂ gerou uma menor diversidade de produtos, dentre os quais o diol. Observamos também uma quantidade significativa de hexano, que também está sendo formado por hidrogenação do caproato de metila.

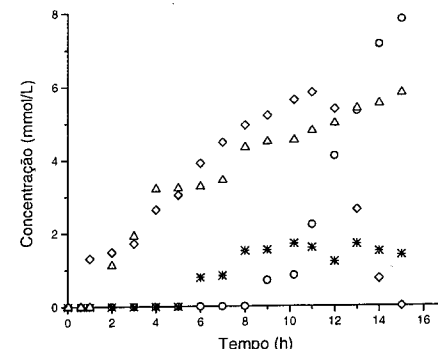


Figura 3. Cinética de formação de produtos com o catalisador Pt/TiO₂ (legenda como apresentada na Figura 2).

A hidrogenação do adipato de dimetila ocorre em uma série de reações paralelas e consecutivas e pode fornecer diversos produtos, conforme demonstrado na Figura 4.

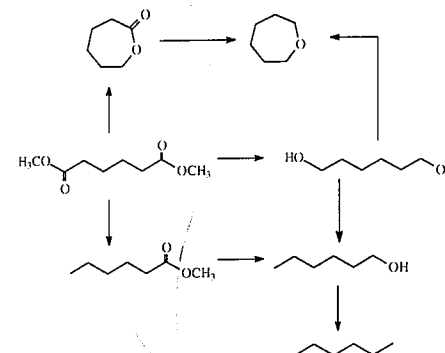


Figura 4. Esquema reacional da hidrogenação do adipato de dimetila.

Em um primeiro passo, pode estar sendo formado o éster monometílico do ácido adipico (não mostrado no esquema). Tanto este quanto o adipato de dimetila podem dar origem a vários produtos, dentre os quais foram identificados o caproato de metila, o 1-hexanol, o hexano, a ε-caprolactona, o oxepano e o diol. No caso do Pt/Al₂O₃, o caproato de metila e o éster monometílico do ácido adipico foram formados preferencialmente aos

álcoois, uma vez que o grupo carboxílico restante nas moléculas é mais estabilizado pelo sistema conjugado do que a hidroxila e, portanto, está menos susceptível à hidrogenação. Já para o Pt/TiO₂ a formação de caproato de metila é crescente com até 11 h de reação. Após este período, ocorre um decréscimo em sua concentração, ao mesmo tempo em que a concentração de hexano no meio reacional aumenta, confirmando a sua formação em etapas sucessivas. Após 15 h de reação todo o caproato de metila inicialmente formado foi consumido, enquanto que a concentração de hexano atinge o máximo. A formação de diol só pode ser observada após 5 h de reação e se mantém estável até o final, indicando que a sua formação passa por um período de indução necessário para a obtenção de sítios catalíticos seletivos sobre esse sistema. Um comportamento semelhante foi observado por Mendes *et al* (4) na hidrogenação de carbonilas em outros substratos orgânicos.

Estudos realizados por Toba *et al* (2) indicaram que o processo de hidrogenação deve ocorrer em três etapas distintas:

- a ativação do grupo carboxílico,
- a ativação do hidrogênio molecular e
- a migração do hidrogênio ativo para o grupo carboxílico ativado.

O catalisador metálico suportado em titânia foi seletivo para o diol enquanto que o catalisador suportado em alumina, além de produzir uma menor quantidade de diol, gerou mais produtos indesejáveis. Tanto a atividade quanto a seletividade do processo de hidrogenação são fortemente dependentes do óxido utilizado como suporte. Uma vez que tanto o metal quanto o suporte isoladamente são inativos (12), observamos claramente um efeito sinérgico que ocorre após a deposição do metal sobre o suporte. Este processo pode estar favorecendo a formação de novos sítios ativos, por interação dos cristallitos metálicos com a superfície do óxido, ou propiciando a presença de mais de um sítio ativo diferente, necessários para uma maior atividade e seletividade da hidrogenação. A primeira possibilidade pode ser atribuída a interações metal-suporte (SMSI), que têm sido identificadas em sistemas constituídos por metais nobres dispersos sobre TiO₂ (13,14). A segunda possibilidade está relacionada ao fato de que tanto os sítios ativos dos átomos metálicos quanto os do suporte podem participar efetivamente da reação, o que envolveria a migração de hidrogênio dos átomos metálicos a moléculas do substrato adsorvidas na superfície do óxido. Este aumento na atividade dos metais suportados está relacionado à presença de cátions metálicos na superfície do suporte, formados durante o processo de ativação com hidrogênio (15). Estes cátions interagem com o oxigênio da carbonila na molécula de adipato, favorecendo a hidrogenação de acordo com o mecanismo apresentado na Figura 4, modificado de Mendes *et al* (4).

Em relação aos efeitos de interação forte metal-suporte (SMSI), devemos considerar que a presença de espécies TiO_x recobrimo parcialmente o metal ativo (efeito de decoraço) pode reduzir o número de sítios superficiais capazes de adsorver as moléculas reagentes.

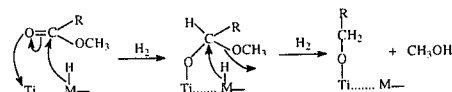


Figura 4. Esquema reacional da hidrogenaço do adipato de dimetila.

Por outro lado, tem sido demonstrado na literatura que a atividade de catalisadores suportados em titânia aumenta na hidrogenaço de CO, o que é atribuído a adsorço das moléculas de CO na interface entre a Pt e a camada de TiO_x , sendo o átomo de carbono adsorvido sobre o metal e o oxigênio sobre as espécies TiO_x , que são deficientes de oxigênio [16], conforme demonstrado na Figura 5.

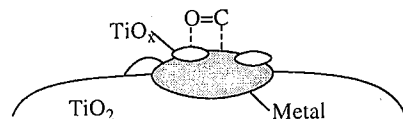


Figura 5. Modelo para a adsorço de CO sobre catalisador metálico suportado em titânia.

Este mesmo mecanismo tem sido utilizado para explicar o aumento na seletividade da reduço da ligação C=O em compostos polifuncionais (17). Portanto, podemos considerar que o tratamento térmico ao qual os catalisadores suportados em titânia foram submetidos permitiu a interação das partículas do metal com espécies parcialmente reduzidas do suporte, favorecendo a ativaço da carbonila.

Toba *et al* (2) demonstraram que a ativaço do grupo carboxílico pelo suporte não é efetiva, o que leva à formação de ácidos monocarboxílicos. A ativaço só é favorecida com o uso de um segundo metal, como o Sn, o que também foi confirmado por Mendes *et al* (4). Além disso, a grande quantidade de sítios ácidos na superfície da alumina pode estar contribuindo para a formação de produtos indesejáveis que não foram identificados pela análise cromatográfica empregada neste trabalho ("outros", na Tabela 1).

Conclusões

O uso de Pt/ Al_2O_3 como catalisador na hidrogenaço de adipato de dimetila permitiu a obtenço de caproato de metila e do éster metílico do ácido adípico como produtos principais. A conversão total do adipato de dimetila foi de 43,8% após 15 h de reação. O catalisador Pt/ TiO_2 propiciou a formação do produto de interesse, o

1,6-hexanodiol, além de fornecer uma menor quantidade de sub-produtos.

A acidez do suporte favoreceu a formação de derivados cíclicos e, no caso do Al_2O_3 , a desidrataço do 1,6-hexanodiol. Reações de reduço subseqüentes também podem estar inibindo a recuperaço do diol, ocasionando a formação de 1-hexanol e hexano.

O diol é formado apenas após 5 h de reação, indicando que durante o período de induço sítios catalíticos seletivos para esta conversão são formados, provavelmente relacionados à participaçõ conjunta do suporte e do metal ativo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES e o suporte dado pela PUC-Campinas e pela UNICAMP na realizaço dos trabalhos.

Referências Bibliográficas

1. H. Adkins, *Org. Reactions* **1984**, 8, 1.
2. M. Toba, S. I. Tanka, S. I. Niwa, F. Mizukami, S. Koppány, L. Guezi, K. Y. Cheah, T. S. Tang, *Appl. Catal.* **1999**, 189, 243.
3. A. M. Silva, E. Jordão, M. A. Fraga, M. J. Mendes, *Appl. Catal.* **2003**, 241, 155.
4. M. J. Mendes, O. A. A. Santos, A. M. Silva, E. Jordão, *Appl. Catal.* **2001**, 217, 253.
5. V. B. Lobão, J. N. Coupé, A. Abras, E. Jordão, M. J. Mendes in *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catalise*, Salvador, 1999, Vol. 1, 78.
6. A. B. Silva, E. Jordão, M. J. Mendes, P. Fouilloux, *Appl. Catal.* **1997**, 148, 253.
7. K. S. L. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Roquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
8. N. S. Resende, J.-G. Eon, M. Schmal, *J. Catal.* **1999**, 183, 6.
9. S. Subramanian, *Platinum Metals Rev.* **1992**, 136, 98.
10. A. Aurox, D. Sprinceana, A. Gervasini, *J. Catal.* **2000**, 195, 140.
11. M. Badlani, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* **2001**, 75, 137.
12. W. Rachmady, M. A. Vannice, *J. Catal.* **2000**, 192, 322.
13. M. A. Vannice, *Catal. Today* **1992**, 12, 255.
14. W. Rachmady, M. A. Vannice, *J. Catal.* **2002**, 207, 317.
15. S. J. Tauster, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 389.
16. R. L. Augustine, *Heterogeneous Catalysis for the Organic Chemist*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
17. M. A. Vannice, *J. Mol. Catal.* **1990**, 59, 165.



Isomerizaço do n-hexano sobre Pt-Ni/FAU com diferentes teores de Al

Fabrcio V. Barsi, Carlos M. N. Yoshioka e Dilson Cardoso*

Laboratório de Catalise, LabCat, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos - SP, Fax: (16) 33518266, www.labcat.org, *e-mail: dilson@power.ufscar.br

Resumo-Abstract

Catalisadores bifuncionais monometálicos contendo Ni, Pt e bimetálicos Pt-Ni suportados na zeólita HUSY foram preparados com diferentes razões Si/Al de rede. Os catalisadores foram obtidos por troca iônica competitiva, utilizando soluções dos complexos $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ e $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Estes foram caracterizados por reduço a temperatura programada (RTP) e submetidos à avaliação catalítica na isomerizaço do n-hexano a 250°C e 1 atm. Nos resultados de RTP, verificou-se uma maior redutibilidade dos cátions Ni^{+2} quando este está na presença da Pt, evidenciado pelo deslocamento do pico de reduço nos catalisadores monometálicos frente aos bimetálicos. Na reação de isomerizaço, não se observou uma influência significativa na atividade em função da razão Si/Al. Os catalisadores bimetálicos, quando comparados com os catalisadores de Ni, apresentam uma menor desativaço e uma maior atividade final durante 6 h de reação. A seletividade aos hexanos bi-ramificados aumenta linearmente com o teor de Ni para os catalisadores contendo 130.10^{-6} atg Me.

Monometallic bifunctional catalysts containing Pt and Ni as well bimetallic Pt-Ni catalysts supported in zeolite Y were prepared. The catalysts were obtained by competitive ion exchange, using solutions of the compounds $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ and $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. The catalysts were characterized by temperature programmed reduction (TPR) and submitted to the catalytic isomerization of n-hexane at 250°C and 1 atm. TPR results showed a higher reducibility of the cation Ni^{+2} when it is in the presence of Pt, evidenced by the displacement of the reduction peak in the monometallic catalysts compared to the bimetallic ones. It was not observed a significant influence of Si/Al ratio in the activity of isomerization reaction. The bimetallic catalysts, compared with the Ni catalysts, present a smaller deactivation during 6 h of reaction. The selectivity to bi-ramified hexanes increases lineally with Ni content for the catalysts and containing 130.10^{-6} atg Me

Introduço

O interesse em melhorar a eficiência da gasolina nos motores automotivos consolidou-se no meio científico nesses últimos anos, promovendo o desenvolvimento de novos processos e a obtenço de novos catalisadores (1).

Nesse sentido, a isomerizaço de alcanos lineares tem despertado grande interesse na indústria de refino de petróleo, devido às mudanças na legislaço ambiental imposta por muitos países, que suspenderam o uso de chumbo tetraetil e a reduço de compostos aromáticos na gasolina, com vistas à proteço ambiental. Esta reação tem despertado grande interesse nas indústrias de refino de petróleo, pois além de fornecer produtos intermediários na síntese de compostos oxigenados, transformam as n-parafinas, que possuem baixo índice de octanagem, provenientes da reforma ou destilaço, em

parafinas ramificadas, com elevado índice de octanagem (2).

Um dos processos mais estudados com esse fim é o de isomerizaço de alcanos lineares. Essa reação é de grande importância para a indústria de refino de petróleo, pois os produtos são alcanos ramificados que possuem um número de octanagem maior se comparados aos alcanos lineares.

Os catalisadores mais utilizados nas indústrias de refino de petróleo para a isomerizaço de alcanos lineares são os denominados bifuncionais, que são formados a base de platina suportada em alumina com propriedades ácidas, como a alumina clorada ou fluorada. Por outro lado, estudos mostraram que o suporte dos catalisadores contendo platina vem sendo atualmente substituído por zeólitas, devido a sua maior densidade de sítios ácidos, maior concentraço de

reagentes em torno dos sítios ativos devido à condensação capilar nos poros da zeólita e maior resistência ao envenenamento por enxofre e água (3).

A fim de viabilizar a isomerização em um nível industrial, esta é realizada sobre catalisadores sólidos contendo sítios desidrogenantes e sítios ácidos (catalisadores bifuncionais), tais como catalisadores contendo metais suportados em sólidos amorfos, a base de alumina ou sílica-alumina. Entretanto, tem se verificado que a substituição dos suportes amorfos por materiais cristalinos, como as zeólitas, agregam vantagens interessantes aos catalisadores, tais como maior atividade durante a reação e melhor seletividade. Zeólitas contendo íons de metais de transição são muito estudadas devido a suas propriedades de adsorção e catálise. Tais íons, introduzidos na zeólita através de troca iônica, podem ocupar sítios específicos após passarem pelos tratamentos térmico e redutor. O conhecimento de como a coordenação e a estrutura eletrônica dos metais de transição são estabelecidas é importante para a investigação do potencial catalítico de tais materiais.

O teor de alumínio em uma zeólita influencia suas propriedades físico-químicas e catalíticas. A diminuição do teor de alumínio da rede cristalina da zeólita Y, por exemplo, resulta na diminuição do parâmetro de cela unitária.

Vários artigos têm relatado uma relação entre as propriedades ácidas e catalíticas das zeólitas (4,5). Muitas vezes observa-se também uma influência da força dos sítios ácidos na atividade catalítica (6,7).

Para a obtenção dos alcanos ramificados, geralmente são usados catalisadores de Pt suportados em sólidos ácidos (8-13). Em trabalhos recentes neste laboratório, foram estudados catalisadores monometálicos contendo Pt ou Ni suportados em zeólita HUSY e a inserção de um segundo metal no sólido zeolítico (formando catalisadores bimetalicos). Observou-se que isso acarreta expressivos acréscimos à atividade dos catalisadores e seletividade à formação de alcanos ramificados (14-18).

Para identificar as modificações causadas pela inserção de um segundo metal nas propriedades desses sólidos, são usadas técnicas de caracterização que permitem relacionar, direta ou indiretamente, as mudanças dessas propriedades aos desempenhos desses catalisadores. Uma técnica muito utilizada para caracterizar catalisadores contendo metais de transição é a redução a temperatura programada (RTP).

Uma vez que a redutibilidade do cátion na zeólita depende fundamentalmente do seu potencial de redução e de sua interação com a zeólita (14), a partir dos perfis de RTP torna-se possível inferir sobre os diferentes graus de redução dos íons metálicos e suas localizações nas cavidades zeolíticas.

Nesse sentido, foi observado que em catalisadores Pt-Ni suportados em zeólita Y, os íons localizados nas

grandes cavidades se reduzem mais facilmente que os localizados nas pequenas cavidades dessa zeólita (1). Além disso, ocorre uma maior redutibilidade do Ni na presença da Pt, o que é evidenciado pelo deslocamento dos picos de redução para temperaturas menores.

A maior parte dos estudos com os catalisadores bimetalicos foi realizado a teor mássico constante, o que pode levar a resultados enganosos, em função de que, no caso do par Pt-Ni, o peso atômico de ambos os metais é muito diferente (195,09 versus 58,71).

Assim sendo, o objetivo deste trabalho é verificar a influência da razão Si/Al e da Pt na redução e nas propriedades de catalisadores formados por Ni²⁺ suportados na zeólita HUSY comparando, no entanto, catalisadores que contenham um teor atômico constante de metais.

Experimental

Preparação de Catalisadores Monometálicos Ni e Pt

Como material de partida para a preparação dos catalisadores utilizou-se duas zeólitas Y com diferentes razões Si/Al.

Utilizou-se primeiramente a zeólita comercial Y ultraestabilizada (HUSY) fornecida pela Engelhard, com razão Si/Al de rede igual a 11 e já utilizada em trabalhos anteriores (1) e depois a zeólita NaHUSY fornecida pelo CENPES/Petrobras, com razão Si/Al de rede igual a 5.

As zeólitas foram submetidas à troca iônica (19), a temperatura ambiente, com solução de íons NH₄⁺ para modificação de sua forma protônica (HUSY) e sódica (NaHUSY) para a forma amoniacal (NH₄USY). Essa troca iônica prévia tem como objetivo aumentar a eficiência durante o processo posterior de troca iônica competitiva com os cátions metálicos.

Os precursores dos catalisadores contendo Ni suportado na NH₄USY foram obtidos mediante troca iônica competitiva envolvendo cátions do complexo metálico [Ni(NH₃)₆]²⁺ e íons NH₄⁺. Para isso, foi preparada uma solução 0,05 mol.L⁻¹ do complexo [Ni(NH₃)₆]Cl₂ contendo íons NH₄⁺ de forma a que se tivesse uma razão molar NH₄⁺/[Ni(NH₃)₆]²⁺ igual a 20. Para efetuar a troca, essa solução foi adicionada lentamente (0,2 mL.min⁻¹) sob agitação e à temperatura ambiente, a uma suspensão da zeólita NH₄USY contendo um volume de água necessário para que se atingisse uma concentração final de 0,005 mol.L⁻¹ do cátion [Ni(NH₃)₆]²⁺. Após um período de 70 horas de troca sob agitação, os sólidos foram filtrados, lavados com água desionizada e secos a 110 °C por 2 horas. A fim de se conhecer o teor real de metais no sólido, o filtrado obtido na troca de cada catalisador foi recolhido e então se procedeu à análise de metais nessa solução, por espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados mostraram que na maioria das amostras, o grau de troca do Ni e Pt esteve em torno de 99%.

Para os precursores contendo somente Pt suportada na NH₄USY foi utilizada a mesma metodologia descrita para a obtenção dos catalisadores contendo Ni, com a diferença que se utilizou uma solução contendo íons NH₄⁺ e [Pt(NH₃)₄]²⁺ com uma razão molar NH₄⁺/[Pt(NH₃)₄]²⁺ igual a 10. A seguir, empregou-se a mesma metodologia empregada no caso do Ni.

Preparação de Catalisadores Bimetalicos Pt-Ni.

Para a obtenção dos precursores dos catalisadores bimetalicos contendo Pt-Ni, inicialmente foram preparadas duas soluções idênticas às anteriormente descritas, uma contendo o complexo [Ni(NH₃)₆]Cl₂ e outra com o complexo [Pt(NH₃)₄]Cl₂, as quais foram adicionadas simultaneamente à suspensão da zeólita NH₄USY em água, seguindo a mesma metodologia usada para a obtenção dos catalisadores monometálicos, já descrita. Após um período de agitação de 70 horas, o sólido foi filtrado, lavado com água desionizada e seco a 110 °C por 2 horas.

Calcinação

Após o preparo dos precursores, estes foram calcinados para se remover os ligantes coordenados ao metal, bem como decompor os cátions NH₄⁺ da zeólita amoniacal (NH₄USY) e assim obter sítios ácidos de Brønsted (HUSY). As amostras foram aquecidas a uma velocidade de 10°C.min⁻¹, da temperatura ambiente até 100°C sob fluxo de N₂ (100 cm³.min⁻¹.g_{cat}⁻¹), permanecendo nessa temperatura por 1 h. Em seguida foram submetidas a uma vazão de ar comprimido (100 cm³.min⁻¹.g_{cat}⁻¹), tendo sua temperatura elevada de 100°C até 500°C, a uma velocidade de 2°C.min⁻¹. Atingida a temperatura de 500°C, as amostras permaneceram aquecidas nesse valor sob fluxo de ar por um período de 2 h, para que o processo de calcinação fosse concluído.

Redução a Temperatura Programada (RTP).

As amostras calcinadas foram caracterizadas por RTP em um equipamento Micromeritics (ChemiSorb 2705), sob fluxo de uma mistura gasosa H₂-N₂ (contendo 5% H₂) a 30 mL.min⁻¹. Cerca de 150 mg da amostra foram aquecidas a uma taxa de 10°C.min⁻¹, sendo o intervalo de temperatura considerado para análise de 20°C a 1000°C. Antes de se iniciar a aquisição dos dados, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, aquecendo-as a uma velocidade de 10°C.min⁻¹ desde a temperatura ambiente até 200°C, permanecendo a esta temperatura por 1 h sob vazão de 30 mL.min⁻¹ de N₂.

Teste Catalítico

A atividade e estabilidade dos catalisadores foram avaliadas por 6 horas de reação, na isomerização do n-hexano à temperatura de 250°C e pressão de 1 atm. Hidrogênio e n-hexano foram alimentados ao reator a 55 mL.h⁻¹ e 2 mL.h⁻¹, respectivamente, dando uma razão molar de alimentação de 9:1 hidrogênio:n-hexano. Os

produtos contidos no efluente gasoso do reator foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Varian modelo STAR 3400.

Previamente aos ensaios catalíticos e com a finalidade de obter a função metálica, os catalisadores foram secos sob fluxo de 32 mL.min⁻¹ de nitrogênio a 200°C por 60 min e submetidos à redução "in situ" sob fluxo de hidrogênio de 55 mL.min⁻¹. Para a redução, os catalisadores foram aquecidos à velocidade de 2°C.min⁻¹ da temperatura ambiente até cerca de 500°C, permanecendo aquecidos nessa temperatura durante 6 horas para que o processo de redução dos íons dos metais fosse concluído. A atividade do catalisador foi calculada pela expressão $A = X.F/w$, onde X , F e w são a conversão e a vazão molar de n-hexano e a massa de catalisador.

Resultados e Discussão

Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Figura 1 apresenta os perfis de RTP dos catalisadores monometálicos, formados só por Ni ou Pt/HUSY11, e dos catalisadores bimetalicos Pt-Ni/HUSY11.

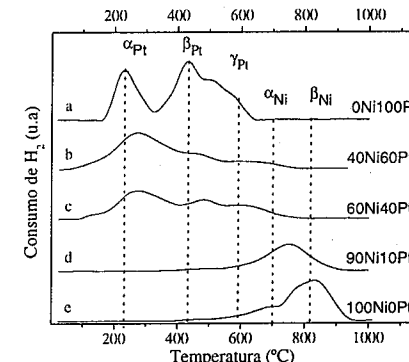


Figura 1. RTP dos precursores dos catalisadores (a, b, c) com 130.10-6 atg de Me/g cat e (d, e) com 180.10-6 atg de Me/g cat.

Os picos de redução do Ni²⁺ e Pt²⁺ foram atribuídos (20) à localização dos cátions nas diferentes posições da zeólita Y, sendo que os formados a uma temperatura de redução mais baixa (α) significa que estes estão localizados na grande cavidade e os formados a maiores temperaturas estão nas cavidades sodalita (β) ou prismas hexagonais (γ).

Os íons presentes nas pequenas cavidades têm uma interação maior com a estrutura zeolítica e estão em uma posição em que as moléculas de H₂ têm maior dificuldade de acesso. Portanto, apresenta maior

de dificuldade em se reduzir apresentando pico de redução a uma temperatura maior.

Pode-se observar também que o catalisador que contém somente Ni possui menos cátions redutíveis, e a redução ocorre a temperaturas acima de 700°C. Embora o número de cátions redutíveis seja constante em todas as amostras, o aumento da intensidade dos picos a baixa temperatura, e a diminuição da intensidade dos picos a altas temperaturas, à medida que se adiciona a Pt, indica que esta ajuda na redução dos cátions Ni²⁺. Resultados similares com sistemas bimetalícos foram obtidos por outros autores (21). O metal que é mais facilmente reduzido age como sítio de dissociação do H₂ e de nucleação para a formação do segundo cátion (19). Para o sistema bimetalíco Re-Pt suportado na zeólita Y, observou-se o mesmo efeito, ou seja, na presença de Pt, o Re pode ser reduzido a temperaturas mais baixas (22).

Avaliação Catalítica

A Figura 2 mostra o comportamento da atividade dos catalisadores contendo razão Si/Al = 5 e 130.10⁻⁶ atg Me/g cat, com diferentes proporções dos metais Pt-Ni, em função do tempo de reação. Nestes ensaios as conversões do n-hexano estiveram entre 25 a 40%. Como podemos verificar, o catalisador contendo somente Ni (ou seja, 100Ni0Pt) não tem praticamente atividade. No entanto, a substituição de 10% dos seus átomos por Pt melhora sensivelmente a atividade do catalisador (90Ni10Pt).

Observa-se também que a estabilidade desse último catalisador não é muito boa, sofrendo forte desativação nas primeiras horas de reação. A substituição de 20 ou 50% dos átomos de Ni por Pt (ou seja, 80Ni20Pt e 50Ni50Pt) promove ainda mais tanto a atividade como a estabilidade do catalisador resultante. Curiosamente, uma maior substituição dos átomos de Ni por Pt (20Ni80Pt e 0Ni100Pt) aumenta a sua estabilidade mas diminuem a atividade do catalisador na isomerização do n-hexano. Resultados similares aos da Figura 2 foram obtidos com os catalisadores com maior teor metálico, ou seja, contendo 180.10⁻⁶ atg Me/g cat.

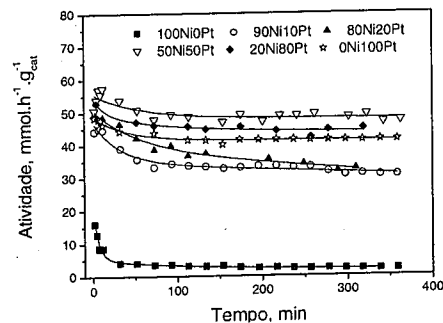


Figura 2. Atividade dos catalisadores monometalícos e bimetalícos com razão Si/Al = 5 e 130.10⁻⁶ atg Me/g cat total durante 6h de reação

Na Figura 3 são apresentados os resultados da atividade inicial dos catalisadores mono e bimetalícos Pt-Ni/HUSY, com razão silício/alumínio 5 e 11, obtidos por extrapolação das curvas de atividade (como as da Figura 2) a tempo zero de uso do catalisador, usando uma função de decaimento exponencial de 2^a ordem. Os ensaios foram realizados com dois teores totais de metal (130.10⁻⁶ e 180.10⁻⁶ atg Me/g cat) e com duas razões de silício/alumínio diferentes (5 e 11). Os resultados mostram que os catalisadores com maior teor metálico e mesma razão Si/Al são mais ativos. Para explicar esse aumento, trabalhos anteriores (1.6) sugerem que há uma grande quantidade de sítios ácidos disponíveis na zeólita, de forma que os sítios metálicos passam a ser os limitantes na atividade dos catalisadores. Sendo assim, é de se esperar esse aumento na atividade dos catalisadores, quando se aumenta o teor de metal no sólido.

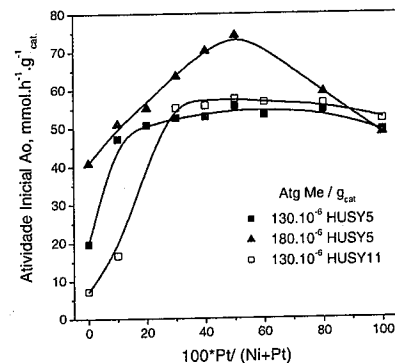
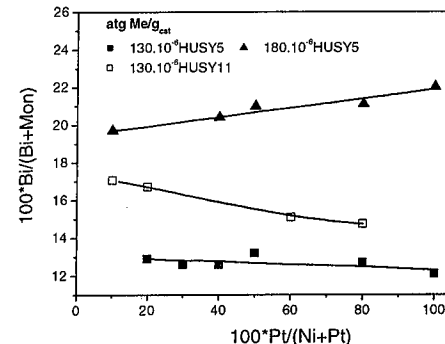


Figura 3. Atividade inicial dos catalisadores bimetalícos Pt-Ni em função dos cátions totais e % de Pt.

Comparando-se agora os catalisadores com o mesmo teor de metal total (130.10⁻⁶ atg Me/g de cat) e com razão silício/alumínio de rede diferente, não foi observada uma influência considerável na atividade catalítica. Segundo Arribas (23), esse comportamento pode ser explicado pela influência do alumínio extra-estrutural (sítios ácidos de Lewis), que na zeólita com razão silício/alumínio igual a 5 estaria bloqueando o acesso aos sítios ácidos de Brønsted localizados nos poros da zeólita, exceto para teores abaixo de 20% de Pt.

A atividade catalítica apresenta um comportamento interessante quando cerca de 50% ou mais dos átomos de níquel são substituídos por platina para o catalisador contendo 180.10⁻⁶ atg Me/gcat. A atividade passa por um máximo e depois decresce, adicionando-se mais Pt. A explicação para a existência do máximo, e decréscimo na

atividade, está relacionada com dispersão dos metais na zeólita. Segundo Jordão (3), durante o processo de redução, a formação da platina metálica é influenciada pela presença do níquel, resultando na diminuição do tamanho médio de partículas. Ou seja, catalisadores bimetalícos Pt-Ni/HUSY5 e Pt-Ni/HUSY11 possuem partículas metálicas com diâmetro menor, quando comparados com os seus respectivos monometalícos: Ni/HUSY5, Pt/HUSY5 e Ni/HUSY11, Pt/HUSY11. Então, os catalisadores bimetalícos têm uma maior dispersão para a função metálica, apresentando assim uma maior atividade na isomerização do n-hexano.



Seletividade dos Catalisadores.

Figura 4. Seletividade aos produtos bi-ramificados a tempo zero em função dos cátions totais e % Pt.

A Figura 4 mostra a porcentagem dos isômeros bi-ramificados (Bi) em função do teor de platina nos catalisadores estudados, entre os ramificados formados. O estudo da distribuição desses produtos é importante devido aos isômeros bi-ramificados possuírem números de octanas maiores (RON = 92 ou 102) quando comparados com os mono-ramificados (RON = 74).

Como vemos na Figura 4, os catalisadores monometalícos que contêm somente Ni são mais seletivos aos isômeros bi-ramificados que os que contêm somente Pt, para os catalisadores com teor de metal total igual a 130.10⁻⁶ atg Me/gcat e a seletividade aos isômeros de interesse diminuiu linearmente, ao adicionar platina. Essa influência da Pt diminui, no entanto, ao se diminuir a razão silício/alumínio. A seletividade aos isômeros bi-ramificados é mais acentuada quando se aumenta essa razão.

Para o catalisador com maior teor de metal (180.10⁻⁶ atg Me/gcat), o catalisador monometalíco de platina é mais seletivo aos isômeros bi-ramificados quando comparado com o catalisador monometalíco de níquel e a

seletividade aos isômeros de interesse aumenta linearmente com o aumento do teor de platina.

A seletividade aos isômeros bi-ramificados é acentuada quando se aumenta o teor metálico de 130 para 180.10⁻⁶ atg Me/gcat, com razão silício/alumínio igual a 5, obtendo-se, ao mesmo tempo, catalisadores com maior atividade inicial (Figura 3) e seletividade (Figura 4).

Rendimento aos isômeros.

Na Figura 5 são apresentados os resultados de rendimento inicial aos isômeros bi-ramificados com catalisadores mono e bimetalícos Pt-Ni/HUSY, com diferentes razões silício/alumínio, a tempo zero de reação. Os ensaios foram realizados com dois teores totais de metal (130 e 180.10⁻⁶ atg Me/gcat) e duas razões silício/alumínio (5 e 11). O rendimento a isômeros está em função do teor de platina presente no sólido.

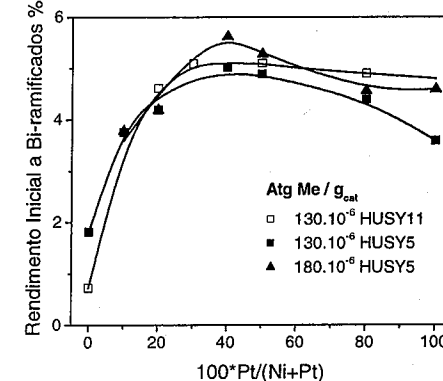


Figura 5. Rendimento a bi-ramificados em função dos cátions totais e % Pt (t reação = 0).

Como pode ser visto, o rendimento a bi-ramificados depende muito pouco da carga total de metal, mas depende muito do teor de platina, sendo maior quando contêm ambos os metais com proporções similares.

Para o mesmo teor de metal total e razão silício/alumínio diferentes, o rendimento aos isômeros bi-ramificados não apresenta um efeito considerável com a variação da razão silício/alumínio, o que estaria de acordo com Gopal (24).

Conclusões

Os perfis de RTP para os catalisadores monometalícos apresentam picos cujo valor de temperatura indica o provável posicionamento dos cátions em diferentes cavidades da zeólita. Resultados de RTP mostraram que a redução de catalisadores contendo Ni foi facilitada pela presença de Pt, ocasionando a diminuição da temperatura

de redução dos cátions de Ni²⁺. Esse comportamento pode ser explicado pela maior facilidade da Pt em dissociar o hidrogênio, facilitando dessa forma sua reação com o cátion metálico.

A presença da platina nos catalisadores contendo Ni favoreceu o aumento da atividade catalítica na isomerização do n-hexano, passando por um máximo quando o teor de Pt é maior ou igual a 50%. Não se observou uma influência na atividade com a variação da razão silício-alumínio, provavelmente por apresentar uma quantidade muito grande de sítios ácidos de Lewis e que estariam impedindo o acesso aos sítios ácidos de Brønsted.

Os catalisadores mono-metálicos de níquel são mais seletivos aos isômeros bi-ramificados, porém, apresentam pouca atividade catalítica. Mas quando adicionamos pequenas quantidades de platina obtém-se uma atividade máxima e uma boa seletividade aos isômeros bi-ramificados e essa seletividade aumenta com o aumento da razão silício/alumínio.

Portanto, os catalisadores bi-metálicos Pt-Ni são melhores que os mono-metálicos contendo somente Pt, para a isomerização do n-hexano, visto que possuem maior atividade e maior seletividade aos hexanos bi-ramificados.

Agradecimentos

Agradecemos ao PRONEX e ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho e concessão de Bolsa de Doutorado, respectivamente.

Referências Bibliográficas

1. M. H. Jordão, D. Cardoso, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, 135, 357.
2. P. J. Kuchar, J. C. Bricker, M. E. Rhine e R. S. Haizmann, *Fuel Processing Technology*, **1993**, Vol.35, p.4439.
3. M. H. Jordão, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2001
4. J. W. Ward, *Adv. Chem. Ser.*, **1971**, 101, 380.
5. J. A. Rabo e M. L. Poutsma, *Adv. Chem. Ser.*, **1971**, 102, 284.
6. M. H. Jordão, E. Valencia, V. Simões e D. Cardoso, *Materials Research*, **1999**, 2, 219.
7. M. H. Jordão, B. A. Riguetto e D. Cardoso in Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, 2003, 2, 408.
8. M. Guisnet; V. Fouche; M. Belloum; J. P. Bournonville and C. Travers, *Applied Catalysis*, **1991**, 71, 283.
9. M. M. Otten; M. J. Clayton and H. H. Lamb, *Journal of Catalysis*, **1994**, 149, 211.
10. Z. Zhan; I. Manninger; Z. Paál and D. Barthomeuf, *Journal of Catalysis*, **1994**, 147, 333.

11. F. Alvarez; F. R. Ribeiro; G. Perot; C. Thomazeu and M. Guisnet, *Journal of Catalysis*, **1996**, 162, 179.
12. J. K. Lee and H. K. Rhee, *Catalysis Today*, **1997**, 38, 235.
13. A. Chica and A. Corma, *Journal of Catalysis*, **1999**, 187, 167.
14. J. L. Figueiredo and F. R. Ribeiro, *Heterogeneous Catalysis*, **1987**, 92.
15. V. Simões, M. H. Jordão, E. Valencia, A. R. Montes e D. Cardoso in Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, Vol. 1, p.144.
16. M. H. Jordão; E. Valencia; V. Simões and D. Cardoso, *Materials Research*, **1999**, 2, 219.
17. M. H. Jordão, B. A. Riguetto e D. Cardoso in Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, 2003, Vol. 2, p.408.
18. C. M. N. Yoshioka, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2003.
19. S. M. Augustine; W. M. H. Sachtler, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 5953.
20. Z. Zhang; W. M. Sachtler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86 (12), 2313.
21. R. M. Jao; T. B. Lin; J. R. Chang, *Journal of Catalysis*, **1996**, 161, 222.
22. G. Moretti; W. M. H. Sachtler, *Journal of Catalysis*, **1989**, 115, 205.
23. M. A. Arribas; A. Matinez, *Applied Catalysis A*, **2002**, 230, 203.
24. S. Gopal; P. G. Smirnotis, *Journal of Catalysis*, **2004**, 225, 278.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Nanotubos de Carbono a Partir da Decomposição do Metano Sobre Níquel Suportado em Sílica

Rusiene Monteiro de Almeida¹ (PG), Antoninho Valentini (PQ), Norberto Sanches Gonçalves¹ (PQ), Lúcia Kiyomi Noda^{1*} (PQ)

lucia@qmc.ufsc.

¹ Laboratório de Catálise Heterogênea – Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis – SC – Brasil.

² Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará, 60451-970, Fortaleza – CE – Brasil

Resumo-Abstract

Desde a sua descoberta os nanotubos de carbono têm despertado enorme interesse devido às suas singulares propriedades físicas, mecânicas e químicas. CCVD (deposição química catalítica a vapor) de hidrocarbonetos sobre metais levam ao crescimento de nanotubos de carbono a temperaturas relativamente baixas, porém eles podem apresentar defeitos e impurezas. Atualmente, os esforços nessa área têm se concentrado na obtenção de nanotubos de carbono de melhor qualidade e em particular na obtenção dos SWNTs ("single walled carbon nanotubes" – nanotubos de carbono de parede única). A espectroscopia Raman é uma técnica bem conhecida para a caracterização de nanotubos de carbono, especialmente os SWNTs. Neste trabalho foram sintetizados nanotubos de carbono via CCVD utilizando como catalisador Ni suportado em SiO₂. O carbono depositado depois da reação foi analisado por espectroscopia Raman e análise termogravimétrica (TGA). Nos espectros Raman foi observado a evolução das bandas características dos nanotubos: o modo agencial (1550-1600 cm⁻¹) e o modo de respiração radial na região de baixa frequência (130-290 cm⁻¹), sendo este último típico de SWNTs. Os efeitos da temperatura de reação e do teor de Ni na formação dos nanotubos de carbono foram investigados.

Since their discovery carbon nanotubes have attracted intense interest because of their unique physical, mechanical, and chemical properties. CCVD (catalytic chemical vapor deposition) of hydrocarbons on metals has the ability to grow bulk amounts of carbon nanotubes at relatively low temperatures, but there are usually rich-defect nanotubes and impurities. Now there is a growing effort to obtain higher quality nanotubes, specially SWNTs ("single walled carbon nanotubes") by CCVD. It is well known that Raman spectroscopy is one of the most useful techniques for the characterization of carbon nanotubes, specially the SWNTs. In this work the synthesis of carbon nanotubes was carried out by catalytic decomposition of methane, using SiO₂ supported nickel catalyst. The deposited carbon material after the reaction was analysed by Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). In the Raman spectrum it was observed the evolution of characteristic carbon nanotube bands: the tangential band (1550-1600 cm⁻¹) and the radial breathing mode in the low wavenumber region (130-290 cm⁻¹), the last one typical of the SWNTs. The effects of reaction temperature and Ni loading on the carbon nanotubes formation were investigated.

Introdução

Desde que os nanotubos de carbono foram descobertos em 1991 por Sumio Iijima (1), houve um considerável aumento de publicações sobre esses materiais. As notáveis propriedades elétricas e mecânicas dos nanotubos de carbono têm despertado a atenção de muitos pesquisadores devido ao fato destas novas

estruturas serem de interesse fundamental e poderem abrir caminho a diversas aplicações que vão desde a nanoeletrônica até instrumentos para manipular moléculas individualmente. Os nanotubos são formados por folhas de átomos de carbono, em arranjo hexagonal, que se enrolam para formar um tubo com diâmetro em escala nanométrica. Os nanotubos podem ser classificados em nanotubos de parede múltipla

(MWNTs) e de parede única (SWNTs), sendo o último de maior interesse na pesquisa. Diversas técnicas têm sido estudadas para a síntese dos nanotubos de carbono, tais como, descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite (2), "laser ablation" (3), decomposição de hidrocarbonetos (4), decomposição química catalítica a vapor (5, 6). As duas primeiras técnicas proporcionam a formação de nanotubos de carbono de parede única com boa qualidade, porém requerem custos mais elevados do que as técnicas de decomposição de hidrocarbonetos e as de deposição química catalítica a vapor. O método CCVD é uma das mais promissoras técnicas para a produção destes materiais, devido ao seu custo relativamente baixo. Vários estudos vêm sendo realizados por diversos pesquisadores para a formação dos SWNTs.

Paigney e col (7) reportaram a síntese de SWNTs e MWNTs na decomposição do metano sobre Fe nanoparticulado suportado em alumina. Tubos isolados de SWNTs têm sido sintetizados na vaporização química do metano sobre o catalisador Fe₂O₃ (8). Hafner e col. (9) reportaram a síntese de SWNTs em miligramas por hora na decomposição catalítica do monóxido de carbono e etileno sobre Mo e Fe:Mo nas temperaturas de 700 a 850°C. Dai e colaboradores (10) sintetizaram SWNTs de alta qualidade na decomposição do metano a 900°C, sobre o catalisador Fe suportado em alumina. Colomer e colaboradores (11), obtiveram SWNTs em larga escala pelo método CCVD, utilizando Co, Ni, Fe suportado em MgO e Co-Fe como catalisadores na decomposição do metano a 1000°C. Muitos pesquisadores utilizam a decomposição do metano, porém a decomposição de outros compostos também pode ser utilizada. Li e col. (12) investigaram a formação dos SWNTs na decomposição de metano, hexano, ciclohexano, benzeno, naftaleno e antraceno sobre Fe suportado em MgO a 500-850°C. Shajahan e col. (13) publicaram a formação dos SWNTs na decomposição do C₂H₂ sobre Co-Mo/MgO a 800°C. Murakami e col. (14) utilizaram a decomposição do etanol na formação dos SWNTs.

Neste trabalho investigou-se a formação dos nanotubos de carbono de parede simples na reação de decomposição do metano em diferentes temperaturas, utilizando como catalisador Ni suportado em sílica, preparado via impregnação úmida, com 1 e 5% de metal. As amostras após os testes catalíticos foram caracterizadas por espectroscopia Raman e Análise Termogravimétrica.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores Ni/SiO₂ foram preparados através do método de impregnação úmida, descrito a seguir. Preparou-se uma mistura de nitrato de níquel (Fluka Chemika), sílica aerossil 200 (Degussa) e água destilada.

Esta mistura foi colocada num roto-evaporador até a obtenção de uma pasta, por aproximadamente 4h em seguida colocada na estufa a 90°C durante cerca de 18h, para secagem. As amostras foram calcinadas a 500°C durante 1h sob fluxo de uma mistura contendo N₂ e He. Os cálculos das porcentagens da massa de níquel foram de 5% e 1% em relação à massa total. Os catalisadores foram designados como 5%Ni/SiO₂ e 1%Ni/SiO₂.

Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono foram sintetizados através da reação de decomposição catalítica do metano a pressão ambiente nas temperaturas de 625°C, 650°C, 700°C. Foram utilizados 50mg de catalisador num leito fixo de um reator tubular de quartzo. Os catalisadores foram ativados previamente durante 1h sob fluxo de H₂, na mesma temperatura da reação, com taxa de aquecimento de aproximadamente 10°C/min. Em seguida uma mistura de N₂ e CH₄ a 35 cm³/min foi introduzida no reator, deixando-se em contato com o catalisador enquanto este apresentava atividade catalítica por aproximadamente 15 minutos. A conversão do metano foi acompanhada utilizando um cromatógrafo gasoso equipado com coluna empacotada (PM 5A e Porapak Q) e detector de condutividade térmica. Após os testes catalíticos os catalisadores foram analisados por espectroscopia Raman e análise termogravimétrica.

Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no instrumento Shimadzu TGA-50, em atmosfera oxidante, na faixa de 25°C a 900°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Espectros Raman

Os espectros Raman foram obtidos no aparelho Renishaw Raman System 3000. Utilizou-se como fonte de excitação um laser de He-Ne (Spectra Physics).

Resultados e Discussão

Espectros Raman

Os espectros Raman da amostra 1%Ni/SiO₂ após os testes catalíticos a 625, 650 e 700°C são mostrados na Figura 1. Os espectros apresentam bandas originadas por estruturas ordenadas, características de nanotubos de carbono perfeitos. Observam-se bandas em 1551 e 1591 cm⁻¹ referentes ao estiramento tangencial (banda G); 1303 cm⁻¹, (banda D), presente para os testes a 625°C e 650°C, que está associada a defeitos e impureza dos nanotubos de carbono e a sua harmônica em 2595 cm⁻¹ e as bandas em baixa frequência (189,4, 259, 279,2, 292,8 cm⁻¹), atribuídas a respiração radial (RBM), dos nanotubos. As bandas em 1551 cm⁻¹ e os modos RBM são característicos dos SWNTs. Com o aumento da temperatura de reação ocorre diminuição na intensidade das bandas dos SWNTs. Acredita-se que o catalisador

possa estar sofrendo um processo de sinterização, ou ainda, aumento do tamanho da partícula de Ni devido à alta temperatura de redução (15). Todos os espectros obtidos para a amostra 1%Ni/SiO₂ após os testes catalíticos, apresentam bandas referentes a nanotubos de carbono de parede simples com características metálicas, que são apresentadas um pico em 1551 cm⁻¹ bem definido. Os SWNTs obtidos, utilizando os catalisadores com 1% de Ni, apresentam elevados graus de qualidade e pureza, pois apresentaram valores da relação entre as intensidade das bandas G e D bem alto, de ca. 40. Quanto maior a relação entre as intensidades das bandas G e D (I_G/I_D) mais perfeitos são os nanotubos de paredes simples (12). Os perfis apresentados por estes espectros Raman são normalmente obtidos para nanotubos de carbono de parede simples sintetizados através da técnica de descarga elétrica (16).

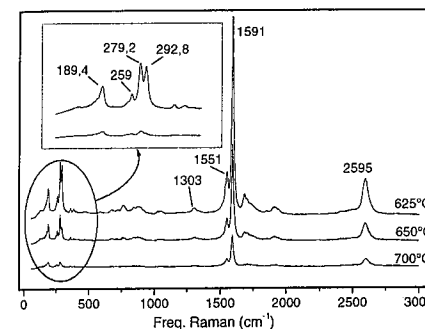


Figura 1. Espectros Raman da amostra NiSiO₂-I após o teste catalítico nas temperaturas de reação a 625, 650 e 700°C.

Para a amostra 5%Ni/SiO₂. Figura 2, no espectro Raman obtido após o teste catalítico a 625°C estão presentes as bandas em 1329 cm⁻¹, 1589 cm⁻¹ e 2661 cm⁻¹. A ausência de bandas na região de baixa frequência indica que a amostra consiste em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs) ou a outra forma de carbono, como carbono amorfo. O espectro após o teste catalítico a 650°C apresenta as bandas em baixa frequência. RBM, 189, 255 e 279 cm⁻¹, típica dos SWNTs, além das bandas em 1329 cm⁻¹ e 1589 cm⁻¹ e 2589 cm⁻¹. O baixo valor de I_G/I_D, indica que os SWNTs apresentam muitos defeitos ou que há muito carbono amorfo e/ou MWNTs. O perfil do espectro da amostra 5%Ni/SiO₂ após o teste catalítico a 700°C é similar aos espectros da amostra 1%Ni/SiO₂, de SWNTs perfeitos (a banda D, 1329 cm⁻¹, quase desaparece) e com características metálicas (banda em 1547 cm⁻¹). Portanto, com aumento da temperatura de reação observa-se

favorecimento da formação dos SWNTs e melhora da qualidade dos nanotubos.

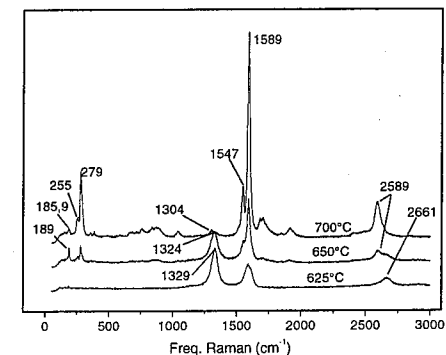


Figura 2. Espectros Raman da amostra 5%Ni/SiO₂ após o teste catalítico nas temperaturas de reação a 625, 650 e 700°C.

Os diâmetros dos nanotubos de carbono de parede simples são de 0,8 a 1,28 nm, Tabela 1, e foram calculados através da equação proposta por Alvarez (17), w (cm⁻¹) = 6,5 + 223,75/d(nm), que utiliza as bandas de

Amostras	Temp. de Reação (°C)	Freq. Raman (cm ⁻¹)	Diâmetro (nm)
1%Ni/SiO ₂	625 - 650	189,4	0,82
		259	1,13
1%Ni/SiO ₂	700	279,2	1,22
		292,8	1,28
5%Ni/SiO ₂	625	-	-
	650	189	0,81
		255	1,11
700	279	1,21	
	700	185,9	0,80
		255	1,11
		279	1,21

baixa frequência, RBM.

Tabela 1. Diâmetros dos SWNTs através da equação proposta por Alvarez.

Análise Termogravimétrica

Os nanotubos de carbono de paredes simples, paredes múltiplas e outras formas de carbono apresentam picos

de perdas de massa bem distintos quando submetidos à análise termogravimétrica (18, 19). A fim de quantificar os nanotubos de carbono formados fez-se análise termogravimétrica das amostras após o teste catalítico.

As análises termogravimétricas da amostra 5%Ni/SiO₂ após os testes catalíticos. Figura 3, apresentaram picos de primeira derivada (DrTGA) de perda de massa na região de 450-700°C.

Na curva de TGA da amostra 5%Ni/SiO₂ após o teste catalítico a 625°C há perda de massa de 45% a 652°C, característico da oxidação de MWNTs. Como visto anteriormente, o espectro Raman, Figura 3, também pode ser atribuído a MWNTs.

Após o teste a 650°C, é visto na curva DrTG um ombro a 510°C e um pico de perda de massa a 665°C, somando um total de 7.5% de perda de massa. O pico a 665°C corresponde aos MWNTs, enquanto o ombro a 510°C pode ser atribuído a SWNTs, pois ocorre a temperatura mais baixa do que a dos MWNTs. Esse resultado está de acordo com o espectro Raman que mostrou a presença de SWNTs, MWNTs e outras formas de carbono.

Para as amostras após o teste catalítico a 700°C é observado no TGA, uma pequena perda de massa a 475°C que pode ser atribuída aos SWNTs e como já visto, o espectro Raman também é característico de nanotubos de carbono de parede simples.

Com aumento de temperatura reacional há diminuição do rendimento da formação dos nanotubos, que poderia ser explicada por um possível processo de sinterização do catalisador a temperatura mais elevada.

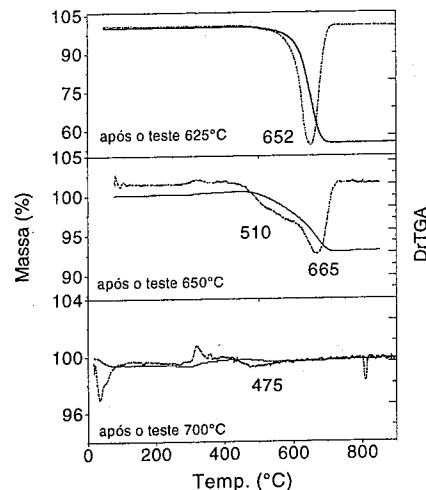


Figura 3. Análises Termogravimétricas do catalisador 5%Ni/SiO₂ após os testes catalíticos. Curvas de TGA: linha cheia e curvas de DrTGA: linha pontilhada.

Para os testes catalíticos em que foram utilizados os catalisadores com 1% de Ni, as análises termogravimétricas não apresentaram resultados mensuráveis, apesar de seus espectros Raman apontarem a presença de SWNTs com bandas bem definidas.

Conclusões

O catalisador 1%Ni/SiO₂ apresentou apenas SWNTs em todas as temperaturas utilizadas para a reação de decomposição do metano, porém, em quantidades muito pequenas. Para o catalisador 5%Ni/SiO₂, a formação de MWNTs é favorecida em temperatura reacional baixa. Com o aumento de temperatura há favorecimento da formação dos SWNTs, porém quando há predominância dos SWNTs, a quantidade destes é muito pequena. A diminuição da quantidade de nanotubos com o aumento de temperatura reacional pode estar associado a um processo de sinterização do catalisador. As condições para aumentar a quantidade de SWNTs estão sendo estudadas.

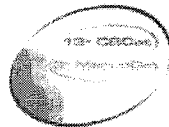
Agradecimentos

CNPq, Prodoc CAPES, LEM do IQUSP pela utilização do Renishaw System 3000.

Referências Bibliográficas

1. S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
2. S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603.
3. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem Phys. Lett.* **1995**, 243, 49.
4. J. Kong, A.M. Cassel, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 4.
5. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 260, 471.
6. J.F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, G. Van Tendeloo, J.B. Nagy, *Chem. Commun.* **1999**, 1343-1344.
7. A. Peigney, Ch. Laurent, F. Dobigcon, A. Roussel, *J. Mater. Res.* **1997**, 12, 613.
8. J. Kong, A.M. Cassel, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 567.
9. J.H. Hafner, M.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 296, 195-202.
10. A.M. Cassel, J.A. Kong, H.J. Dai, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6484-92.
11. J.F. Colomer, C. Stephan, s. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, C. Laurent, J.B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 317, 83-89.
12. Q. Li, H. Yan, J. Zhang, Z. Liu, *Carbon* **2004**, 42, 829-835.

13. M. Shajahan, Y.H. Mo, A.K.M.F. Kibria, M.J. Kim, K.S. Nahm, *Carbon* **2004**, 42, 2245-2253.
14. Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 375, 393-398.
15. N. L. V. Carreño, A. Valentini, A. P. Maciel, I. T. Weber, E. R. Leite, L. F. D. Probst, E. Longo, *Cerâmica* **2002**, 48, 307.
16. C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. De La Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J.E. Fisher, *Nature*, **1997**, 388, 756.
17. L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard, S. Rols, E. Anglaret, D. Laplaze, J. L. Dauvajol, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 186.
18. S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Liu, J. Lin, Z.X. Shen, K.L. Tan, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 350, 19-26.
19. B. Kitiyanan, W.E. Alvarez, J.H. Harwel, D.E. Resasco, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 317, 497.



O efeito da adição de CeO₂ no comportamento catalítico de Pd/CeO₂-Al₂O₃

Lílian S.F. Feio¹, Carla E. Hori², Graciela Amaral¹, Lisiane V. Mattos³, Fabio B. Noronha³, José Maria C. Bueno^{1*}

¹DEQ, Universidade Federal de São Carlos, C.P. 676, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil.

²DEQ, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2160, bloco 1K-CEP 38400-902.

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

* e-mail: jmcb@power.ufscar.br.

Resumo-Abstract

O efeito da adição de CeO₂ (1-20% em massa) nas propriedades e estabilidade dos catalisadores de Pd/CeO₂-Al₂O₃ na oxidação parcial do metano foi estudado. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR) e os valores de dispersão foram obtidos pela reação de desidrogenação de ciclohexano. Os resultados de DRX mostraram a formação de nanocristalitos de céria com estrutura tipo fluorita para conteúdos de céria acima de 6%. Este resultado pode ser confirmado pelo TPR, onde podem ser visualizados os picos de redução da CeO₂ em altas temperaturas. A estabilidade dos catalisadores foi fortemente influenciada pela adição de céria. Os catalisadores com alta quantidade de céria foram os mais estáveis para a reação de oxidação parcial do metano. Estes resultados mostram a presença de nanocristalitos de CeO₂ com propriedade de oxi-redução nas condições de reação que promove a remoção de depósitos de carbono da superfície do paládio. Assim, o suporte possui um papel importante na obtenção de catalisadores resistentes à formação de carbono.

The effect of CeO₂ loading (1-20 wt.%) on the properties and stability of CeO₂-Al₂O₃-supported Pd catalysts on the partial oxidation of methane was evaluated. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR) and the dispersion of Pd values was measured by the rate of cyclohexane dehydrogenation. XRD results showed the formation of ceria nanocrystallites with fluorite structure when the CeO₂ loading was higher than 6 wt.%. This result was confirmed by TPR, which showed peaks of CeO₂ reduction at high temperature region. The catalysts stability was strongly influenced by CeO₂ addition. The catalysts with highest CeO₂ loading were more stable in partial oxidation of methane reaction. These results show the presence of CeO₂ nanocrystallites promote carbon removal from palladium surface. Thus, the CeO₂-Al₂O₃ carrier has an important role for obtaining catalysts more resistant to carbon deposition.

Introdução

A oxidação parcial do metano é um das mais promissoras tecnologias para a produção de gás de síntese, gerando uma razão H₂/CO igual a 2, o que é bastante desejável para a síntese de hidrocarbonetos. A natureza exotérmica deste processo o torna bastante atraente no ponto de vista econômico quando comparado com o processo convencional de reforma a vapor, reduzindo os gastos energéticos (1).

Os catalisadores a base de metais nobres como Pt, Rh, Ru vêm sendo destacados na literatura por serem ativos para a reação de oxidação parcial do metano (2). No

entanto, além de alta atividade e seletividade, ainda existe a procura por catalisadores que apresentem alta estabilidade térmica e resistência à formação de carbono.

O CeO₂ é considerado um importante promotor que tem a capacidade de modificar as propriedades estruturais e eletrônicas de muitos catalisadores (3), promove a redução de metais nobres (4) e especialmente reduz a formação de carbono na superfície dos catalisadores (5). Além disso, a céria apresenta uma importante propriedade que consiste na capacidade de armazenar oxigênio (4).

Estudos recentes têm demonstrado que catalisadores de Pd/CeO₂-ZrO₂ apresentam uma alta estabilidade na reação de oxidação parcial do metano, sendo este comportamento explicado com base na alta reducibilidade e capacidade de estocar/liberar oxigênio do suporte, causando a remoção de depósitos de carbono da superfície da platina (6,7).

A grande desvantagem da céria reside na sua baixa área superficial específica, no entanto, a associação da alumina com a céria como suporte para catalisadores permite o desenvolvimento de novos materiais, onde se combinam as propriedades de alta estabilidade térmica da céria e a elevada área superficial da alumina.

Neste sentido, dando seguimento aos estudos realizados pelo nosso grupo com catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ [8], este trabalho tem como objetivo investigar a influência da adição de diferentes teores de céria nas propriedades catalíticas de Pd/CeO₂-Al₂O₃ para oxidação parcial do metano.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

O óxido misto CeO₂-Al₂O₃ foi preparado pelo método de impregnação úmida a partir de uma solução aquosa de hexanitrito diamoniacal de céria [(NH₄)₂Ce(NO₃)₆]. A solução foi agitada em um rotavaporador a temperatura ambiente durante 2h. Após este período, a água foi eliminada por evaporação à temperatura de 65°C e em seguida a amostra foi seca em estufa a 110°C durante 24 h. As amostras secas foram calcinadas em fluxo de ar a 500°C, por 2 h, com uma taxa de aquecimento de 3°C/min. O óxido de cério (CeO₂) foi obtido pela calcinação do sal precursor [(NH₄)₂Ce(NO₃)₆] a 650°C em fluxo de ar por 4h a uma taxa de 3°C/min.

O paládio foi adicionado ao suporte através da impregnação úmida, utilizando uma solução aquosa de nitrato de paládio [Pd(NO₃)₂]. Após a impregnação as amostras foram secas em estufa a 110°C e calcinadas sob fluxo de ar a 500°C durante 2h. Os catalisadores preparados contêm cerca de 1% (em peso) de paládio e as amostras foram denominadas como Pd/CeO₂, Pd/Al₂O₃ e Pd/xCeAl₂O₃ (com x = 1, 6, 12 e 20% em massa de CeO₂).

Área Superficial Específica BET (S_{BET})

As áreas superficiais e volumes de poros foram determinados pelo método BET através da adsorção física de nitrogênio à temperatura de nitrogênio líquido, utilizando um equipamento Micromeritics ASAP 2000.

Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X das amostras após a calcinação foram realizadas em um equipamento Rigaku modelo DMAX 2500 PC, utilizando uma radiação CuKα. Os difratogramas foram obtidos com 2θ variando

de 5 a 75°, usando um passo de 0,03 °/seg e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

Redução à temperatura Programada (TPR)

Para as medidas de redução a temperatura programada foi utilizada uma massa de catalisador de 300 mg. Primeiramente, as amostras foram secas sob fluxo de hélio, com uma vazão de 30 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo constante a 150°C, durante 30 min. Em seguida, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente ainda sob fluxo de hélio. A redução à temperatura programada foi realizada utilizando uma mistura contendo 2% de H₂/Ar, a uma vazão de 30 mL/min. Inicialmente, a amostra foi submetida ao fluxo à temperatura ambiente e depois a temperatura foi aumentada gradativamente até atingir a temperatura de 1000°C, permanecendo nesta temperatura por 30 min. O consumo de hidrogênio foi monitorado por um espectrômetro de massas (modelo Omnistar).

Desidrogenação do Ciclohexano

A dispersão do paládio foi determinada pela reação de desidrogenação do ciclohexano. Primeiramente, essa reação foi realizada com catalisadores de Pd/Al₂O₃ com valores de dispersão conhecidos, determinados por meio de quimissorção de hidrogênio. A partir daí foi gerada uma relação entre os valores da taxa de reação obtidos e a dispersão dos catalisadores de Pd/Al₂O₃. Essa relação foi utilizada para o cálculo das dispersões das amostras deste trabalho.

A reação de desidrogenação do ciclohexano foi conduzida em um micro reator de vidro a pressão atmosférica, utilizando uma massa de catalisador de 25mg. A mistura reacional foi obtida pela passagem de hidrogênio a uma vazão de 100mL/min pelo saturador contendo o ciclohexano a uma temperatura de 12°C. O efluente do reator foi analisado, em linha, por um cromatógrafo a gás (VARIAN 300) equipado com um detector de condutividade térmica e dotado de uma coluna 10% carbowax. A reação foi realizada a 300°C, porém, antes da reação, os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento de secagem a 150°C sob fluxo de hélio a 30 mL/min por 30 min. Em seguida as amostras foram reduzidas a temperatura de 500°C, sob fluxo de hidrogênio (30 mL/min) durante 1h.

Oxidação Parcial do Metano

A reação de oxidação parcial do metano foi realizada em um reator tubular de aço a pressão atmosférica. Amostras foram reduzidas a 500°C por 1h e depois aquecidas a 800°C sob fluxo de nitrogênio. Em seguida, a reação foi conduzida a 800°C, utilizando uma velocidade espacial de 173 h⁻¹, com um fluxo total de 100mL/min e razão CH₄:O₂ de 2:1. Os gases efluentes foram analisados por cromatografia gasosa.

Resultados e Discussão

Caracterização

Os valores de área superficial e volume de poros dos catalisadores de paládio suportado estão apresentados na Tabela 1. As amostras de Pd/CeO₂-Al₂O₃ com baixos teores de céria (1% CeO₂) apresentam valores similares ao do Pd/Al₂O₃. No entanto, um aumento da quantidade de céria acima de 1% causa uma queda na área superficial, o que pode ser atribuído ao bloqueio dos poros pelas espécies de óxido de cério. Nos catalisadores Pd/CeO₂-Al₂O₃ com alta quantidade de céria (20%CeO₂) e o Pd/CeO₂ a perda de área específica é mais se torna mais pronunciada. A mesma variação de propriedades estruturais foi observada na literatura (8) para catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃. Esta variação da área superficial com o teor de céria pode ser relacionada com o efeito do CeO₂ na estabilidade da alumina, similar ao observado na literatura (3). Segundo PIRAS et. al. (3), baixas quantidades de céria podem prevenir a perda de área superficial da alumina impedindo a transição de fase de γ -Al₂O₃ para α -Al₂O₃.

Tabela 1. Área Superficial Específica (S_{BET}) e Volume de Poros (V_p) das amostras de Pd/Al₂O₃, Pd/CeO₂ e Pd/xCeO₂-Al₂O₃

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
Pd/Al ₂ O ₃	167	0,23
Pd/1CeO ₂ -Al ₂ O ₃	176	0,23
Pd/6CeO ₂ -Al ₂ O ₃	159	0,22
Pd/12CeO ₂ -Al ₂ O ₃	151	0,20
Pd/20CeO ₂ -Al ₂ O ₃	144	0,20
Pd/CeO ₂	14	0,04

A Figura 1 apresenta os difratogramas das amostras Pd/CeO₂, Pd/Al₂O₃ e Pd/xCeO₂-Al₂O₃ calcinadas a 500°C. O catalisador Pd/CeO₂ apresenta os picos característicos da estrutura fluorita do CeO₂. Estes picos podem ser visualizados a 2 θ = 28,6; 33,3; 47,5 e 56,4°, de acordo com o verificado na literatura (8).

Nas amostras de Pd/CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de céria, os picos característicos do CeO₂ somente são mais definidos nas amostras com teores de CeO₂ acima de 6%. Já nas amostras com CeO₂ \leq 6%, pode-se observar apenas picos de difração de baixa intensidade nas posições 2 θ entre 27 e 33°. Isto significa que quando a céria está em uma quantidade menor que 6%, ela pode estar em estado amorfo ou as partículas são muito pequenas para serem detectadas pelo DRX (5). Não

foram detectados picos relativos ao paládio nos precursores calcinados a 500°C. Este resultado está de acordo com o reportado para catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ (5), o que é uma indicação de que o PdO está disperso, e não foi detectado por DRX.

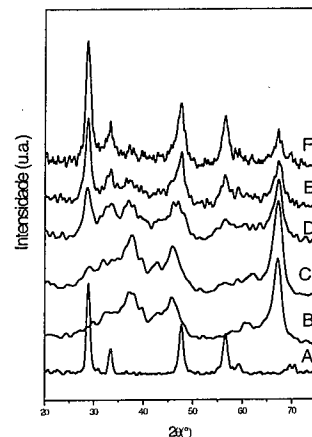


Figura 1. Difratogramas das amostras de Pd suportado: A) Pd/CeO₂; B) Pd/Al₂O₃; C) Pd/1CeO₂-Al₂O₃; D) Pd/6CeO₂-Al₂O₃; E) Pd/12CeO₂-Al₂O₃; F) Pd/20CeO₂-Al₂O₃

A Figura 2 apresenta os perfis de TPR dos suportes após calcinação a 500°C. Na amostra CeO₂, dois picos de redução são detectados, um pico em regiões de baixa temperatura (615°C) e um pico em regiões de altas temperaturas (920°C). O primeiro pico a 615°C está provavelmente relacionado com a redução superficial do CeO₂ e a formação de óxido de cério não estequiométrico (Ce_x com x variando de 1,9 a 1,7) (9). O pico a 920°C é atribuído à redução da céria bulk com a formação de Ce₂O₃ pela eliminação dos anions O²⁻ (9,10).

Os perfis de TPR dos suportes CeO₂-Al₂O₃ diferem do perfil do CeO₂. As amostras CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de céria mostram picos em duas regiões: alta temperatura (em torno de 900°C) e baixa temperatura (entre 550°C e 620°C), que são atribuídos às diferentes espécies de óxido de cério: a intensidade destes picos depende da quantidade de céria. Para a amostra com teor de 12% em massa de CeO₂ observa-se um pico em 590°C, o qual é deslocado para 540°C na amostra com 20% de CeO₂. O deslocamento destes picos pode ser devido à diferença no tamanho de partículas de CeO₂ (9). Um suave pico a 850°C pode ser observado nas amostras com teores de CeO₂ acima de 6%. De acordo com a literatura, este pico pode ser atribuído à redução do oxigênio superficial e à formação de aluminato (CeAlO₃). O pico em torno de 950°C é atribuído à redução de Ce⁺⁴ à Ce⁺³ (9,10).

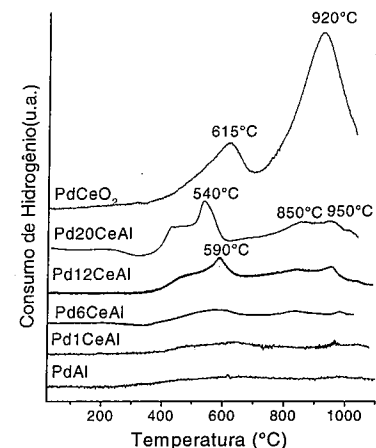


Figura 2. Perfis de TPR dos suportes: Al₂O₃, Pd/xCeO₂-Al₂O₃ e Pd/CeO₂.

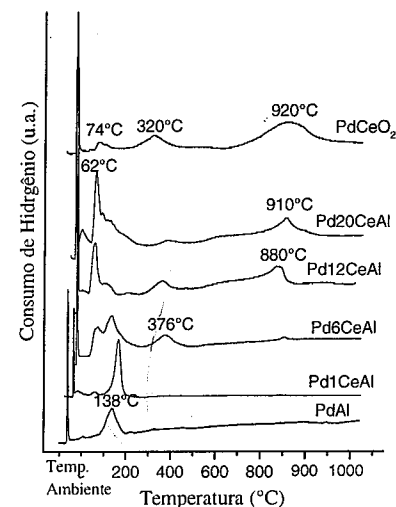


Figura 3. Perfis de TPR dos catalisadores de Pd/Al₂O₃, Pd/xCeO₂-Al₂O₃ e Pd/CeO₂.

A Figura 3 mostra os perfis de redução dos catalisadores Pd/Al₂O₃, Pd/CeO₂ e do sistema Pd/xCeO₂-Al₂O₃. Para o catalisador Pd/Al₂O₃, o perfil de TPR

mostra dois picos: um pico de redução à temperatura ambiente e um pico a 138°C que correspondem a redução do PdO mássico e do PdO interagindo com a Al₂O₃, respectivamente.

Para os demais catalisadores, os perfis de TPR mostram picos em região de baixa temperatura (< 227°C) e dois picos em regiões de alta temperatura (> 227°C) em torno de 370 e 870°C. Os perfis de TPR em regiões de baixa temperatura mostram um pico à temperatura ambiente, que é atribuído à redução do PdO₂ mássico. A posição e intensidade dos picos a temperaturas mais altas dependem da quantidade de CeO₂. As amostras de Pd/CeO₂-Al₂O₃ com baixo teor de céria apresentam picos em torno de 227°C, correspondendo a interação do PdO com a Al₂O₃. As amostras de Pd/CeO₂-Al₂O₃ com alto teor de céria (\geq 12% em massa de CeO₂) exibem picos próximos de 60°C, que correspondem à redução de PdO com interação com CeO₂. Comparando-se os perfis de TPR dos suportes com os picos a altas temperaturas do sistema Pd/CeO₂-Al₂O₃, percebe-se que a adição do paládio promove a redução do suporte. Este resultado está de acordo com a literatura (11) é atribuído ao processo de "spillover" de hidrogênio das partículas metálicas para o interior do suporte. Este efeito é mais pronunciado nos catalisadores Pd/CeO₂-Al₂O₃ contendo acima de 12% de céria. O pico relacionado ao CeAlO₃ não foi observado nos catalisadores de paládio suportado, sugerindo que a presença do paládio pode facilitar a redução destas espécies à temperatura mais baixas.

Os valores de dispersão obtidos por desidrogenação de ciclohexano são apresentados na Tabela 2. O catalisador Pd/Al₂O₃ apresentou dispersão de 40%, bem acima da dispersão do catalisador Pd/CeO₂, que foi de apenas 13%. Uma possível causa da obtenção destas dispersões distintas pode ser a diferença de área específica destas amostras.

Para o sistema Pd/CeO₂-Al₂O₃, as amostras apresentaram dispersões em torno de 23%. Uma redução da dispersão metálica pode ser observada com o aumento do teor de céria, que fica mais evidenciada quando se compara a amostra com baixo teor de céria (Pd/1CeAl) e a amostra com mais alto teor de céria (Pd/20CeAl), as quais apresentam dispersão de 27 e 18%, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado para os catalisadores de Pd/CeO₂ suportado em Al₂O₃ preparados com precursor de cloreto (12). Os autores atribuíram este fenômeno ao recobrimento dos sítios metálicos pelas espécies de CeO_x na interface Pd-Ce durante a redução.

Tabela 2. Valores de Dispersão dos catalisadores obtidos pela reação de desidrogenação de ciclohexano a 300 °C.

Catalisador	Dispersão (%)
Pd/Al ₂ O ₃	40
Pd/1CeAl	27
Pd/6CeAl	25
Pd/12CeAl	22
Pd/20CeAl	18
Pd/CeO ₂	13

Oxidação Parcial do Metano

A conversão do metano na oxidação parcial do metano versus o tempo de reação é apresentada na Fig. 4. A seletividade para formação de H₂ e CO₂ estão apresentadas nas Fig. 5 e 6, respectivamente. Na Figura 4, verifica-se que a estabilidade dos catalisadores depende da quantidade de céria. O catalisador Pd/Al₂O₃ mostra uma forte desativação nas condições de alta temperatura de reação, o mesmo comportamento pode ser observado para o catalisador Pd/6CeO₂-Al₂O₃, que contém baixo teor de céria. Por outro lado, os catalisadores com alto teor de céria mantiveram-se estáveis. A forte desativação apresentada pelos catalisadores Pd/Al₂O₃ pode ser devido à modificação estrutural da γ -Al₂O₃ e/ou a formação de carbono na superfície das partículas metálicas. Considerando-se que as modificações estruturais da γ -Al₂O₃ pela adição de CeO₂, em teores acima de 1% em massa, devem ocorrer em intervalo de tempo muito superior ao utilizado neste ensaio de estabilidade. Assim, a desativação observada nos catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/6CeO₂-Al₂O₃ devem ser atribuídas principalmente ao bloqueio dos sítios ativos devido à deposição de carbono, similar ao observado para os catalisadores de Pt/Al₂O₃ (8).

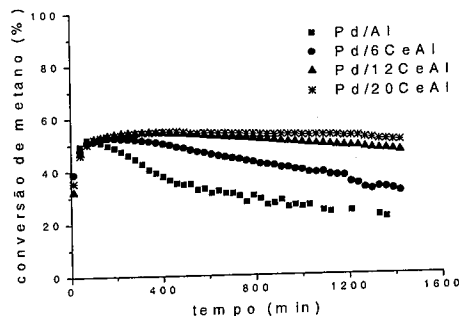


Figura 4. Conversão do metano em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano a 800 °C.

A formação de carbono em condições de alta temperatura pode ocorrer pela dissociação do metano (CH₄ → C+2H₂) ou pela reação de desproporcionamento de CO (2CO → C+CO₂). No entanto, os diferentes mecanismos de remoção de carbono da superfície metálica nas reações de reforma a vapor e reforma seca podem contribuir para a estabilidade dos catalisadores na oxidação parcial do metano. Stagg et. al. (13) propuseram um mecanismo para a reforma do metano com CO₂, no qual o suporte transporta oxigênio para a superfície metálica, promovendo assim a remoção de carbono.

Como pode ser visto na Fig. 4, os catalisadores com alta quantidade de CeO₂ (≥ 12%) apresentam maior estabilidade na oxidação parcial do metano. Os dados de DRX e TPR mostram que os catalisadores contendo alto teor de CeO₂ (≥ 12%) apresentam céria com uma estrutura do tipo fluorita a qual se reduz em alta temperatura (850°C). Considerando que a temperatura de redução da céria é próxima da temperatura dos ensaios de estabilidade, nestas condições o ciclo redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ é termodinamicamente favorável, onde ocorreria a redução do CeO₂ com a transferência de oxigênio para a superfície do metal, sendo o oxigênio restituído pela redução do CO₂. Estes resultados sugerem que a alta estabilidade observada deve estar conectada a presença da estrutura fluorita do CeO₂ nos catalisadores que contêm alto teor de céria.

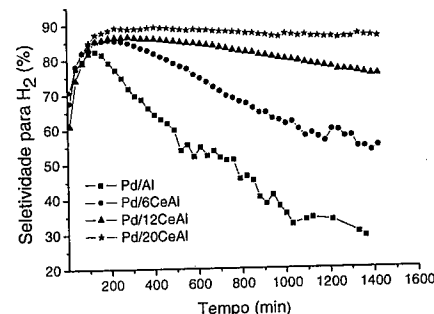


Figura 5. Seletividade para H₂ em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano a 800 °C.

Interessantemente a atividade inicialmente apresenta um período de aumento com o tempo de reação, o qual é independente do teor de céria. Este aumento de atividade é acompanhado da seletividade para H₂, como pode ser visto na Figura 5. Em trabalhos anteriores (13) foi demonstrado que a reação de oxidação parcial do metano ocorre segundo um mecanismo em dois passos, onde

inicialmente tem-se a oxidação total do metano, seguida das reações de reforma do metano com H₂O e CO₂. O aumento da seletividade para H₂ sugere um aumento da atividade para as reações de reforma, as quais ocorrem exclusivamente na superfície do metal (15). O paládio pode facilmente sofrer transformação entre as fases de PdO e Pd⁰ durante a reação. A forma oxidada depende da atmosfera de reação e é mais estável a baixas temperaturas em relação à fase reduzida (14). A mudança no estado de oxidação provoca mudança na estrutura cristalina e propriedades eletrônicas na superfície catalítica. O tipo de suporte, a presença de aditivo e as condições de pré-tratamento podem influenciar a mudança do estado de oxidação do paládio (13). No início dos ensaios de estabilidade verifica-se uma alta seletividade para formação de CO₂ (Fig. 6), a qual aumenta com o aumento do teor de Céria. Considerando-se que: (i) a céria tem a capacidade de promover a oxidação do paládio (16); (ii) os sistemas Pd/PdO apresenta alta atividade para reações de oxidação (14); (iii) os catalisadores de Pt/xCeO₂-Al₂O₃, não apresentam um período de aumento de atividade em condições de reação similar a utilizada em nossos ensaios de estabilidade (17). Mediante estas considerações os resultados experimentais sugerem que inicialmente uma fração do paládio encontra-se na forma oxidada, a qual é ativa para reações de oxidação total do metano e aumenta com o teor de céria. Nas condições da reação o paládio é reduzido, apresentando um aumento de atividade para formação de H₂ no início dos ensaios de estabilidade.

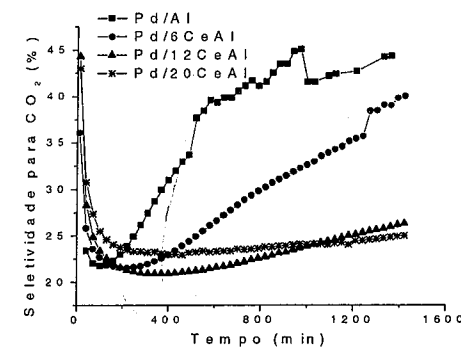


Figura 6. Seletividade para CO₂ em função do tempo de reação na oxidação parcial do metano a 800 °C.

Conclusões

Os resultados de difração de raios X revelam que a adição de CeO₂ acima de 6% provoca a formação de nanocristalitos de céria com estrutura tipo fluorita. Os

dados de TPR confirmam a presença de cristais de céria nas amostras acima de 6% de CeO₂, estas espécies são reduzidas em regiões de alta temperatura.

A estabilidade dos catalisadores Pd/CeO₂-Al₂O₃ depende fortemente da quantidade de céria. Os catalisadores com alto de CeO₂ (≥ 12%) apresentam elevada estabilidade. A alta estabilidade é atribuída à presença de nanocristais de céria, a qual em condições severas da reação de oxidação parcial apresenta propriedade de oxidação parcial com a transferência de oxigênio para a superfície do metal.

Agradecimentos

Lilian Feio agradece a CAPES pela bolsa de doutorado concedida.

Referências Bibliográficas

- P. Pantu, G.R. Gavalas *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, 223, 253.
- K. Otsuka, Y. Wang, E. Sunada, I. Yamanak *J. Catal.* **1998**, 175, 152.
- A. Piras, A. Trovarelli, G. Dolcetti *Appl. Catal. B: Env.* **2000**, 28, 77.
- A. Trovarelli *Cat. Rev-Sci Eng.* **1996**, 38, 439
- S. Wang, G.Q. Lu *Appl. Catal. B: Env.* **1998**, 19, 267.
- C.H. Hori, A. Brenner, K.Y. Simon, K.M. Rahmoeller, D. Belton *Catal. Today* **1999**, 50, 299
- L.V. Mattos, E.R. Oliveira, P.D. Resende, F.B. Noronha, F.B. Passos *Catal. Today* **2002**, 77, 245.
- S. Damyanova, C.A. Perez, M. Schmal, J.M.C. Bueno *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, 234, 271.
- J.Z. Shyu, W.H. Weber, H.S. Gandhhi *J. Phys. Chem.* **1987**, 92, 4964.
- H.C. Yao, Y.F. Yao *J. Catal.* **1984**, 86, 254.
- R.S. Monteiro, F.B. Noronha, L.C. Dieguez, M. Schmal, *Appl. Catal. A.* **1995**, 131, 89.
- R.S. Monteiro, L.C. Dieguez, M. Schmal, *Catal. Today.* **2001**, 65, 77.
- S.M. Stagg, F.B. Noronha, G. Frendley, D.E. Ressasco, *J. Catal.*, **2000**, 194, 240.
- Zhu, G., Han, J., Zemlyanov, D.Y., Ribeiro, F., *J. Phys. Chem. B.* **2004**.
- M. Lyubovskiy, L. Pfefferle, L., *Appl. Catal.: Gen. A.* **1998**, 173, 107..
- X. Wang, R.J. Gorte, *Appl. Catal. A.* **2002**, 224, 209.
- A.C.F. Santos, S. Damyanova, G.N.R. Teixeira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, F.B. Passos, J.M.C. Bueno, **2005**, *in press*.



O efeito do suporte em catalisadores Co/SiO₂, Co/Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅ na decomposição do metano

Ana Carolina P. F. Guarino¹, Bárbara. M. O. Thomazelli¹, Fábio. B. Passos¹, Rosenir R. C. M. Silva¹

¹Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal Fluminense (UFF), Rua Passo da Pátria, 156, Bloco D, SALA 305-307, São Domingos, CEP:24210-240 – Niterói – RJ – Brasil. Telefone: (0-xx-21)2629-5430, Fax: (0-xx-21)2717-4446 – Email: rosenir@vm.uff.br

Resumo-Abstract

RESUMO – Catalisadores de cobalto são testados na reação de decomposição do metano a 450 °C para avaliar as suas propriedades catalíticas. A reação ocorre em dois estágios onde, primeiramente, o metano se decompõe formando hidrogênio e carbono filamentos e, posteriormente, realiza-se a hidrogenação deste carbono para verificar sua reatividade. A natureza do suporte influencia bastante esse processo. Estudos de redução a temperatura programada (TPR), área específica (método BET), volume de poros e quimissorção de hidrogênio foram utilizados para caracterizar os catalisadores de cobalto suportados em sílica, alumina e niobia. Testes catalíticos indicam que na primeira etapa ocorre a decomposição do metano gerando hidrogênio e monóxido de carbono formado pela reação das espécies CH_x adsorvidas com os grupos OH da superfície do suporte. Os resultados de hidrogenação a temperatura programada (TPH) permitiram identificar diferenças nas reatividades dos depósitos carboníferos. O catalisador de Co/Nb₂O₅ reduzido a 500°C exibiu o efeito SMSI diminuindo sua reatividade perante a reação.

ABSTRACT – Cobalt catalysts were tested in methane decomposition reaction at 450 °C to evaluate their catalytic properties. The reaction occurs in two stages where, primarily, the methane decomposes by forming hydrogen and carbon deposits and, secondly, the hydrogenation of these carbon species is performed to verify their reactivity. Silica, alumina and niobia supported cobalt catalysts were characterized by temperature-programmed reduction (TPR), BET surface area measurements and hydrogen chemisorptions. The nature of a support strongly influenced this process. The results of the CH₄ reaction indicated the release of hydrogen and CO, generated by the reaction of carbonaceous adspecies originated by dissociative chemisorption of methane with surface OH groups. Temperature-programmed hydrogenation (TPH) results allowed to differentiate the reactivities of the carbonaceous deposits. The Co/Nb₂O₅ catalyst reduced at 500°C exhibited the SMSI effect, which diminished the reaction reactivity.

Introdução

A conversão do metano tem adquirido grande relevância nos últimos anos devido a enorme produção de gás natural no mundo. Recentemente, o acoplamento não oxidativo, em dois estágios, utilizando catalisadores de Co, Ni e Pd foi testado como rota para transformar o metano em hidrocarbonetos líquidos de peso molecular mais elevados (1). Nesta rota, a produção de H₂ e o acúmulo de carbono, por meio do crescimento de carbono filamentos (estágio 1), e posterior hidrogenação deste carbono em baixas temperaturas (estágio 2), formando hidrocarbonetos de peso molecular mais elevados, é uma

alternativa para a utilização do metano, principal componente do gás natural (2,3).

A migração de espécies de carbono do metal para o suporte tem sido proposta em vários estudos (3, 4, 5) e o modelo cinético, desenvolvido para descrever a reação de decomposição do metano em catalisadores a base de cobalto, supõe a decomposição do CH₄ num sítio de Co, seguida da migração das espécies resultantes da superfície, CH_x, do Co para o suporte. Conseqüentemente, a temperatura da reação, o teor metálico do catalisador e o tipo de suporte podem afetar a taxa de decomposição do metano e a migração dessas espécies na superfície.

O mecanismo de formação do carbono filamentos tem sido bastante estudado utilizando-se catalisadores de Ni (6). Os catalisadores de cobalto produzem outros tipos de filamentos de carbono, quando comparados com os catalisadores de níquel, formando uma morfologia do tipo núcleo oco (1). Assim, optando-se pelos catalisadores de cobalto, pode-se produzir uma grande quantidade de H₂ e acúmulo de carbono, produzidos pela decomposição do metano, no primeiro estágio, com várias morfologias e conseqüentes propriedades tecnológicas do carbono (7).

O presente trabalho tem por objetivo investigar a influência dos suportes SiO₂, Al₂O₃ e Nb₂O₅, em catalisadores de cobalto, na decomposição do CH₄, com produção de H₂ e formação de carbono filamentos. Uma vez que os metais do grupo VIII suportados em Nb₂O₅ podem apresentar forte interação metal-suporte, efeito SMSI (Strong Metal Support Interaction) quando reduzidos a altas temperaturas (8), que se caracteriza por queda na quimissorção de H₂ e na atividade catalítica, pretende-se avaliar a reação na ausência e presença de tal efeito.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Os materiais de partida utilizados para a obtenção dos suportes SiO₂, γ-Al₂O₃ e Nb₂O₅ foram a SiO₂ (Davicat SP 550-10022), a bohemita (Catapal) e o ácido nióbio (HY 340 CBMM), respectivamente. Esses materiais foram calcinados a 550°C por 2h em mufla. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação a seco, utilizando Co(NO₃)₂·6H₂O, fornecido pela MERCK, como precursor, com um teor de 10% em massa de cobalto. Após a impregnação, todas as amostras foram secas em estufa a 120°C por 24h, e calcinadas em mufla a 400°C por 2 horas.

Caracterização dos Catalisadores

Área Específica (BET) e Volume de Poros

As determinações de área específica e volume de poros foram realizadas num aparelho automático ASAP 2010 da Micromeritics.

Redução a Temperatura Programada

Experimentos de TPR foram realizados em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar. O pré-tratamento das amostras consistiu na secagem a 150°C, por 30 min, sob fluxo de He (30mL/min), seguida de redução sob fluxo de 5 % H₂/Ar a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min até 800°C, por 2h.

Quimissorção de H₂

Para realizar as medidas de quimissorção de H₂ foi utilizado o equipamento ASAP 2010 da Micromeritics. Uma massa da amostra de aproximadamente 1,5 g do catalisador previamente calcinado foi colocada no reator da unidade. Em seguida, procedeu-se à limpeza da amostra em vácuo para então se realizar a ativação “in situ” com H₂ puro, nas temperaturas de 300°C, por 3h, e de 500°C, por 2h, para todos os catalisadores. Após essas etapas foram determinadas as isotermas de quimissorção de H₂. A seqüência empregada para o pré-tratamento da amostra, redução e análise consistiu em:

- Aquecer a amostra a uma taxa de 10°C/min até 120°C, com fluxo de H₂, e manter por 30 min;
- Fazer vácuo na amostra por 60 min, a 120°C, até vácuo de 10⁻⁵ Torr;
- Realizar teste de vazamento nesta temperatura;
- Proceder a redução com H₂ a 300°C ou 500°C (com taxa de 10°C/min), por 3 ou 2h, respectivamente;
- Fazer vácuo por 1h na temperatura de redução;
- Proceder à análise a 150°C traçando a curva de isoterma de adsorção total de H₂ até pressões de 300mmHg. Buscou-se ajustar os tempos de equilíbrio e as tolerâncias relativas para todas as amostras.
- Fazer vácuo por 1h na temperatura da análise da primeira isoterma, 150°C;
- Proceder à análise a 150°C traçando a curva de isoterma de adsorção reversível de H₂ até pressões de 300mmHg.

Teste Catalítico

Reação Isotérmica com CH₄ a 450 °C

Os experimentos foram realizados na unidade multipropósito utilizada na técnica de TPR. O pré-tratamento das amostras (100mg) consistiu na secagem a 150°C, por 30 min, sob fluxo de He (30mL/min), seguida de redução sob fluxo de H₂ a diferentes temperaturas, 500°C por 2h para todos os catalisadores e 300°C por 3h para 10% Co/SiO₂ e 10% Co/Nb₂O₅. A superfície foi limpa mantendo-a sob fluxo de He (30mL/min) por 1 h na temperatura final de redução. A seguir, as amostras foram resfriadas ou aquecidas, dependendo da temperatura de redução, até 450 °C sob fluxo de He, para então, sofrer tratamento sob fluxo de 2% CH₄/He por 30 min, em seguida, 1h sob fluxo de He para limpar a superfície.

Hidrogenação dos Depósitos Carboníferos

Posteriormente, as amostras eram submetidas a uma hidrogenação à temperatura programada (TPH), afim de avaliar a reatividade dos filamentos de carbono. Essa etapa consistia no resfriamento das amostras até a

temperatura ambiente, seguida de aumento da temperatura sob fluxo de 5% H₂/Ar a uma taxa de 10°C/min até 1000°C.

Resultados e Discussão

Área Específica (BET) e Volume de Poros

Por meio da tabela 1, pode-se observar que a sílica e a alumina apresentam uma grande área específica, enquanto a nióbia apresenta uma pequena área. Na distribuição de volume de poros da sílica e da alumina detectamos uma estrutura mais microporosa, enquanto a nióbia apresenta uma estrutura mais macroporosa. Após a impregnação do metal nos suportes houve uma pequena diminuição nas áreas específicas dos catalisadores.

Tabela 1. Área BET e Volume de poros dos suportes e catalisadores 10%Co/SiO₂, 10%Co/γ-Al₂O₃ e 10%Co/Nb₂O₅.

Suportes e Catalisadores	Área BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)
SiO ₂ calc. a 550°C	417	1,518
γ-Al ₂ O ₃ calc. a 550°C	271	0,606
Nb ₂ O ₅ calc. a 550°C	32,5	0,186
10%Co/SiO ₂	351,3	1,258
10%Co/Al ₂ O ₃	226,6	0,477
10%Co/Nb ₂ O ₅	27,4	0,137

Redução a Temperatura Programada

Os perfis de TPR obtidos para suportes não apresentaram picos de redução, enquanto para os catalisadores Co/SiO₂, Co/Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅, calcinados a 400 °C, apresentam dois picos devido a redução Co₃O₄ para CoO e deste para Co (2). Tais perfis estão apresentados na Figura 1.

A redutibilidade dos catalisadores foi calculada a partir do consumo de H₂ medido durante o TPR e da redução estequiométrica Co₃O₄ + 4H₂ → 3Co + 4H₂O. Após o TPR, os resultados apresentados para os catalisadores 10% Co/SiO₂ e 10% Co/Al₂O₃ indicam a redução completa e estão de acordo com Lapidus et al. (9). O perfil de TPR do catalisador 10% Co/Nb₂O₅, com pico a 525 °C, é semelhante ao apresentado por Silva (8).

Quimissorção de H₂

Os resultados de quimissorção de H₂ estão apresentados na Tabela 2, que apresenta os o número de mols de H₂ adsorvido considerando as isotermas total, reversível e irreversível. As figuras 2 e 3 apresentam os gráficos contendo as isotermas.

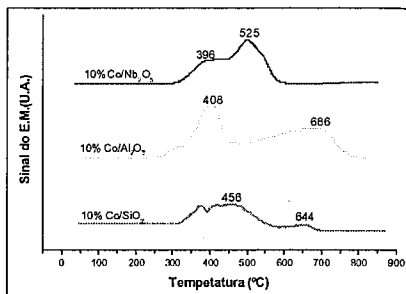


Figura 1 - Perfis de TPR para os catalisadores 10% Co/SiO₂, 10% Co/γ-Al₂O₃ e 10% Co/Nb₂O₅.

Tabela 2. Quimissorção dos catalisadores de Co/SiO₂, Co/Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅ reduzidos a 300°C e a 500°C.

Catalisadores	T _{red} (°C)	mols de H ₂ adsorvido (μmols/g _{cat})		
		Total	Rev.	Irrev.
10%Co/Al ₂ O ₃	300	14,7	10,7	3,6
10%Co/Nb ₂ O ₅	300	17,9	13,4	4,5
	500	-	-	-
10%Co/SiO ₂	300	35,7	17,0	18,7
	500	21,9	17,9	4,0

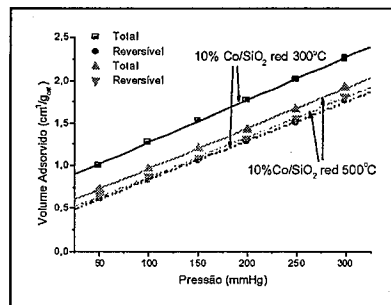


Figura 2 - Quimissorção de H₂ para o catalisador 10% Co/Nb₂O₅ reduzido a 300°C e a 500°C.

Observa-se que após redução a 300°C todos os catalisadores adsorvem H₂, apresentando isotermas de adsorção total e reversível. No entanto, após redução a 500°C o catalisador 10%Co/Nb₂O₅ não apresentou quimissorção de H₂ mensurável, enquanto que para os outros catalisadores observou-se apenas uma queda, compatível com uma sinterização.

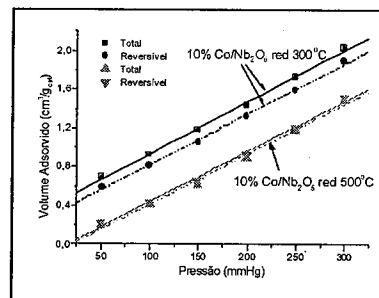


Figura 3 - Quimissorção de H₂ para o catalisador 10% Co/SiO₂ reduzido a 300°C e a 500°C.

Isto pode ser explicado devido ao efeito SMSI, que ocorre nos catalisadores suportados em Nb₂O₅, após redução à alta temperatura, onde espécies reduzidas do suporte podem migrar para a superfície do metal, recobrando-o, e impedindo-o de quimissorver hidrogênio.

Teste Catalítico

Reação Isotérmica com CH₄ a 450 °C

As figuras 4 e 5 apresentam a produção de CO e de H₂ durante a reação isotérmica a 450 °C sob fluxo de 20% CH₄/He com objetivo de formar o carbono filamental. Pela figura 4 observa-se que os resultados são semelhantes para os catalisadores de cobalto suportados em sílica e alumina. Os mesmos apresentam picos de produção de CO, nos minutos iniciais da reação isotérmica, sendo que posteriormente, a produção decresce, permanecendo estável durante os 30 min de reação. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por Ferreira-Aparicio (10) e por Zhang (11) que, também, observaram a produção de CO e creditaram o decréscimo a um período inicial de desativação catalítica.

De acordo com esses autores, a evolução de CO está associada à presença de grupos OH na superfície do suporte, que reagiriam com espécies adsorvidas, contendo carbono, geradas do metano. A maior concentração de grupos OH na Al₂O₃, em comparação com a SiO₂, poderia explicar as diferenças induzidas pelos suportes, para os catalisadores Co/Al₂O₃ e Co/SiO₂ após redução a 500°C.

Em relação ao catalisador Co/Nb₂O₅, comportamentos distintos foram observados. Para o catalisador reduzido a 500 °C, não se observou o pico de CO, apenas um leve deslocamento da linha de base indicando uma ligeira produção de CO que permaneceu estável por todo o tempo. Por outro lado, para o catalisador reduzido a 300°C, houve um período de indução inicial, onde houve um aumento gradativo da produção de CO, que atingiu um

máximo após 4 min de reação, com posterior queda, permanecendo então constante.

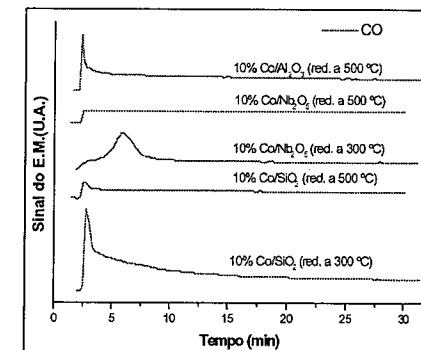


Figura 4 - Produção de CO durante a Reação Isotérmica para os catalisadores 10% Co/SiO₂, 10% Co/Al₂O₃ e 10% Co/Nb₂O₅ reduzidos a 300°C e 500°C.

Observando-se a produção de H₂, pela figura 5, verifica-se um comportamento semelhante para os catalisadores Co/Al₂O₃ e Co/SiO₂ reduzidos a 500 °C, com diferenças nas intensidades, apresentando um pico inicial e posterior queda, e seguida estabilização, indicativo de desativação. No entanto, o catalisador Co/SiO₂, reduzido a 300 °C, não apresentou pico e sim uma evolução crescente e gradativa de H₂. Este resultado pode estar relacionado ao fato de que este catalisador não estava totalmente reduzido nas condições de ativação. Realmente, testes para se verificar a redutibilidade do catalisador de Co/SiO₂ reduzido a 300°C, seguido de TPR, indicaram 65% de redução. Provavelmente, a formação inicial de CO seria devido a redução do Co₃O₄, indicando a existência de dois mecanismos reacionais simultâneos. O CH₄ estaria numa primeira etapa adsorvendo no Co metálico produzindo H₂ e CO com a participação dos grupos hidroxilas do suporte. O H₂ gerado por sua vez estaria sendo consumido para reduzir o óxido de cobalto presente. Isto explicaria o aumento gradativo da produção de H₂ à medida que o catalisador não estivesse mais sendo reduzido.

Em relação ao catalisador Co/Nb₂O₅ reduzido a 300°C, a evolução de H₂ se apresentou de forma semelhante ao observado para a produção de CO, nas respectivas temperaturas de redução, apesar de não estar totalmente reduzido. Testes indicaram 66% de redução. De qualquer forma, o período de indução inicial indica uma redução do catalisador nos primeiros minutos da reação, diferente do que ocorreu com o Co/SiO₂.

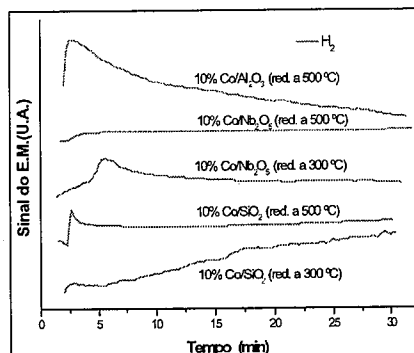


Figura 5 - Produção de H₂ durante a Reação Isotérmica para os catalisadores 10% Co/SiO₂, 10% Co/Al₂O₃ e 10% Co/Nb₂O₅ reduzidos a 300°C e 500°C

Hidrogenação dos Depósitos Carboníferos

As figuras 6, 7 e 8 apresentam o consumo de H₂ e a produção de CH₄ e CO durante o TPH.

Para os catalisadores Co/Al₂O₃ e Co/SiO₂, observa-se que os resultados para produção de H₂ e de CH₄ são semelhantes, apresentando picos de consumo de H₂, com máximos na faixa de 521°C a 565°C, e picos de produção de CH₄, com máximos nas faixas de temperaturas próximas às anteriores, de 535°C a 586°C. A única diferença ocorre com o catalisador Co/SiO₂ reduzido a 300°C, que apresenta um pequeno pico a 140°C, ainda não totalmente entendido, mas que certamente está relacionado a temperatura de redução. Estes resultados poderiam sugerir uma certa semelhança entre os depósitos carboníferos formados nos catalisadores de Co/Al₂O₃ e Co/SiO₂. No entanto, em relação a evolução de CO, observa-se que esta foi muito maior para o catalisador Co/SiO₂ reduzido a 300°C, não retornando a linha de base mesmo a temperatura alta. Futuros testes de microscopia eletrônica poderão identificar os depósitos carboníferos formados.

Por outro lado, para o catalisador Co/Nb₂O₅, a temperatura de redução exerce uma maior influência. Para o catalisador reduzido a 300°C, observa-se pela figura 6 um grande consumo de H₂ a 212°C e, posteriormente, um contínuo e progressivo consumo com o aumento da temperatura. Quanto à produção de metano, pela figura 8, não se observa nenhum pico na temperatura correspondente a 212°C, apenas um pequeno pico na temperatura de 492°C, que tem seu correspondente no gráfico de consumo de H₂, observado na figura 6.

Todavia, para o Co/Nb₂O₅, reduzido a 500°C, houve uma diminuição drástica no consumo de H₂, somente passando a ocorrer a temperaturas superiores a 750°C e que, tal como no catalisador reduzido a 300°C, pode significar a

redução do suporte. Quanto à produção de CH₄, esta foi praticamente nula. Isto pode ser explicado devido ao efeito SMSI, que ocorre nos catalisadores suportados em Nb₂O₅, após redução à alta temperatura, onde espécies reduzidas do suporte podem migrar para a superfície do metal, recobrando-o, e impedindo-o de participar da decomposição do metano com vista à formação dos depósitos carboníferos.

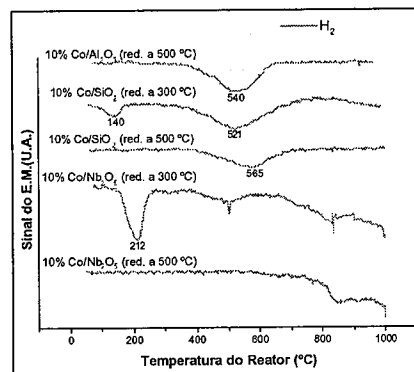


Figura 6 - Consumo de H₂ durante o TPH para os catalisadores 10%Co/SiO₂, 10%Co/Al₂O₃ e 10%Co/Nb₂O₅ reduzidos a 300°C e 500°C.

O efeito SMSI provoca também fortes alterações na produção de CO, como se pode observar na figura 8. O catalisador reduzido a 300°C formou um enorme pico de CO com máximo em 692°C enquanto o reduzido a 500°C não apresenta nenhum consumo nesta faixa de temperatura, apenas uma leve evolução acima de 700°C.

Pode-se especular que dependendo da extensão desta interação, é possível ocorrer um maior ou menor contato das espécies adsorvidas contendo carbono nas partículas metálicas ainda acessíveis com os grupos OH da superfície do suporte, o que poderia justificar a evolução do CO. Após redução a 500°C praticamente não há partículas de cobalto acessíveis estando as mesmas encobertas pelas espécies de NbO_x.

De qualquer forma, de acordo com o trabalho apresentado por Ferreira-Aparício et al. (10), o único hidrocarboneto detectado da hidrogenação dos depósitos carboníferos durante o TPH, em diversos catalisadores formados por metais do VIII grupo, suportados em SiO₂ e Al₂O₃, foi o metano. Segundo esses autores, devido ao aumento crescente na temperatura, a reação de hidrogenólise está continuamente sendo favorecida, impossibilitando a formação de hidrocarbonetos de cadeias moleculares maiores.

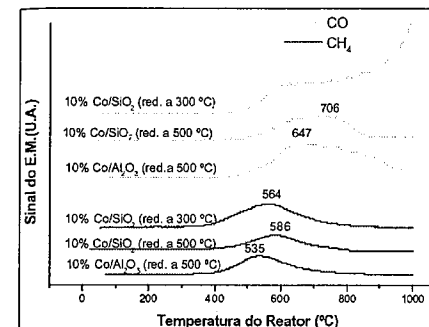


Figura 7 - Perfis de TPH (Produção de CH₄ e CO) para os catalisadores 10% Co/SiO₂, 10% Co/Al₂O₃ e 10% Co/Nb₂O₅ reduzidos a 300°C e 500°C

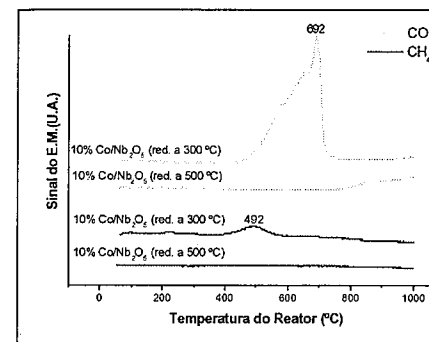


Figura 8 - Perfis de TPH (Produção de CH₄ e CO) para os catalisadores 10% Co/Nb₂O₅ reduzidos a 300°C e 500°C

Além disso, comparando-se os resultados, verifica-se, pela faixa de temperatura, que os depósitos carboníferos obtidos no presente trabalho para os catalisadores suportados em SiO₂ e Al₂O₃ são característicos de espécies de Co, somente hidrogenáveis a temperaturas superiores a 500°C. Apesar desses depósitos serem mais dificilmente hidrogenáveis do que os formados com outros metais do VIII grupo, de acordo com Ferreira-Aparício et al. (10), em catalisadores de Co e Ni, há formação de elevadas quantidades de carbono, que poderiam ser justificadas pela difusão dos átomos de carbono da superfície do metal para o suporte. Neste contexto, o suporte exerce um papel fundamental.

Conclusões

Os resultados da reação isotérmica com CH₄ indicaram evolução de H₂ e de CO, sendo este último gerado por

reação das espécies adsorvidas contendo carbono, da decomposição do metano, com grupos OH da superfície do suporte. Uma queda na atividade nos primeiros minutos de reação foi atribuída a uma desativação inicial.

Os resultados do TPH, teste usado para avaliar a reatividade dos depósitos carboníferos, indicaram picos de consumo de H₂ e de produção de CH₄ semelhantes, para os catalisadores Co/SiO₂ e Co/Al₂O₃, independentemente da temperatura de redução. Observou-se também produção de CO que no caso do catalisador Co/SiO₂ reduzido a 300°C apresentou um perfil diferenciado, crescente.

Para os catalisadores de Co/Nb₂O₅, os resultados são distintos. Para o catalisador reduzido a 500°C, os resultados de TPH não apresentaram formação de CH₄ e o consumo de H₂ só ocorreu acima de 750°C. Tais resultados foram atribuídos ao efeito SMSI que ocorre em catalisadores suportados em Nb₂O₅ reduzidos a altas temperaturas. Para o catalisador reduzido a 300°C observou-se uma leve produção de metano e grande evolução de CO com máximo em 692°C.

Referências Bibliográficas

1. L.B Avdeeva, D.I Kochubey,, S.K. Shaikhtudinov, *Appl. Catal. A.*, 1999, 177, 43.
2. T. Koerts, M. J. G. Declen, R. V. Santen. *J. Catal.*, 1992, 138, 101.
3. F. Solymosi; A. Erdohelyi, J. Cserényi; A. Felvégi. *J. Catal.*, 1994, 147, 272.
4. M.C. Wu, D. W. J. Goodman, *Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 1364.
5. J.S.M. Zadeh, K.J. Smith, *J. Catal.*, 1998, 176, 115.
6. M.A. Ermakova, D.Y Ermakov; G.G. Kuvshinov, *Appl. Catal. A*, 2000, 201, 61.
7. J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R.T.K. Baker, K. J. Huttlinger, K.J. *Carbon Fibers Filaments and Composites*. Kluwer Academic Publishers, 1989.
8. R. R. C. M. Silva, M. Schmal; R. Frety; J. A. Dalmon. *Catalysis. J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1993, 89 (21), 3975.
9. A. Lapidus; A. Krylova; V. Kasanskii; V. Borovkov, A. Zaitsev. *Appl. Catal.*, 1991, 73, 65.
10. P. Ferreira-Aparício, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal. A: General*, 1997, 148, 343
11. Y. Zhang, K. C. H. Smith. *Catalysis Today*, 2002, 77, 257.



O envolvimento de nanopartículas metálicas em reações de hidrogenação através do uso de óxido de platina.

Carla Weber Scheeren^{1*}, Giovanna Machado², Jairton Dupont¹

*Autor para correspondência. E-mail: carlaws@iq.ufrgs.br Laboratório de Catálise Molecular- Instituto de Química¹, Departamento de Geociências², Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre CEP 91501-970 RS Brasil.

Resumo-Abstract

O uso de H₂ para redução de PtO₂ hidratado "dissolvido" no líquido iônico 1-*n*-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato (BMI.PF₆), e em ácido acético é um método simples e reprodutivo para a preparação de nanopartículas de platina com diâmetro entre 2-3 nm em uma estreita faixa de distribuição. As nanopartículas de platina foram caracterizadas por MET e DRX. As nanopartículas de Pt(0) isoladas podem ser redispersas em líquido iônico, em ácido acético ou usadas em condições sem solvente para a hidrogenação bifásica líquido-líquido, homogênea ou heterogênea de olefinas e arenos sob brandas condições reacionais (75°C and 4 atm H₂).

The H₂ use for reduction of PtO₂ hydrate "dissolved" in 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids hexafluorophosphate BMI.PF₆ and acetic acid, is a simple and reproducible method for the preparation of platinum nanoparticles with diameter between 2-3 nm in a narrow size distribution. The Pt nanoparticles were characterized by TEM and XRD. The isolated Pt(0) nanoparticles can be re-dispersed in the ionic liquid or used in solventless conditions for liquid-liquid biphasic, homogeneous or heterogeneous hydrogenation of olefins and arenos under mild reaction conditions (75°C and 4 atm H₂).

Introdução

Dentre os vários sistemas catalíticos empregados em reações de hidrogenação destaca-se do uso de óxido de platina como precursor catalítico, descrito por Adams no início do século passado [1]. O óxido de platina pode ser facilmente obtido através da reação entre H₂PtCl₆ e NaNO₃ a 450°C sendo geralmente empregado em solução de ácido acético glacial [2] para a hidrogenação de olefinas e arenos. Sauvege et al, estudaram a hidrogenação de ciclo-hexenos com óxido de platina usando ácido acético glacial como solvente [3]. Apesar de sua grande utilidade e popularidade em processos de hidrogenação, pouco se sabe sobre a natureza das espécies catalíticas geradas a partir do óxido de platina envolvidas no mecanismo reacional. Por outro lado, com o advento de técnicas espectroscópicas, assim como de sondas químicas que permitem a análise de sistemas em nível nanométrico, é possível obter informações mais abrangentes de como o catalisador atua. Assim a síntese

de nanopartículas metálicas preparadas a partir de vários precursores catalíticos de metais de transição tem sido foco de grande interesse nos últimos anos e em vários casos foi colocado em evidência que as espécies catalíticas ativas envolvidas em solução são constituídas de nanopartículas solúveis [4,5,6,7]. Neste sentido, o nosso grupo de pesquisa demonstrou que nanopartículas de Ru(0) são as principais espécies catalíticas ativas em processos de hidrogenação envolvendo RuO₂ disperso em líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio [8].

O objetivo deste trabalho foi estudar a preparação de nanopartículas de Pt(0) em líquido iônico BMI.PF₆ e em ácido acético a partir de óxido de PtO₂, caracterizar estas nanopartículas e avaliar sua possível atividade catalítica frente a reações de hidrogenação de olefinas e arenos.

Experimental

Todas as operações foram realizadas utilizando-se tubo Schlenk padrão ou Fischer Porter sob atmosfera inerte.

Os líquidos iônicos 1-*n*-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato (BMI.PF₆) e 1-*n*-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato (BMI.BF₄), utilizados na realização dos experimentos, foram preparados como descrito na literatura [9]. As difrações de raios X foram realizadas utilizando-se um difratômetro Philips X'Pert MRD em uma geometria Bragg-Brentano usando um cristal de grafite como monocromador.

As análises de MET foram realizadas utilizando-se um microscópio JEOL 2010 operando a 200 kV com uma resolução nominal de 0,25 nm.

A conversão dos substratos submetidos a hidrogenação foi acompanhada por CG [cromatógrafo Shimadzu GC-14b, coluna db1 (30 m x 0,25mm d.i. espessura do filme 0,25µm)], com os seguintes parâmetros: temperatura inicial: 50°C, tempo inicial: 5 min, rampa de aquecimento: 10°C/min, temperatura final: 250°C, volume de injeção: 2 µL.

Preparação das nanopartículas.

Para a preparação das nanopartículas de Pt(0), o precursor catalítico PtO₂ (5 mg, 0,022 mmol) foi adicionado a um reator Fischer-Porter contendo 1 mL de líquido iônico BMI.PF₆ (1 mL) ou 1 mL de ácido acético glacial. O meio reacional foi agitado a temperatura ambiente por 5 minutos resultando em uma dispersão de cor chumbo. O sistema foi aquecido a temperatura de 75°C e gás hidrogênio foi admitido ao sistema. Após a agitação da solução por 30 minutos, uma "solução" preta foi obtida. As nanopartículas de Pt(0) foram isoladas por centrifugação (3500 rpm) por 3 minutos e foram lavadas com acetona (3 x 15 mL) sendo posteriormente secadas sob vácuo.

Preparação das amostras para análises por Difração de raios-X (DRX).

Para as análises por DRX as nanopartículas foram isoladas como um pó fino e colocadas no suporte de amostra. Os experimentos de difração de raios X foram realizados em um difratômetro SIEMENS D500 equipado com um cristal de grafite usando radiação Cu K_α (λ=1,5406 Å). Os dados de difração foram coletados a temperatura ambiente com uma geometria Bragg-Brentano θ-2θ. O equipamento foi operado a 40 kV e 20 mA numa faixa entre 10° e 100°.

Preparação das amostras para análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Uma das técnicas mais utilizadas para caracterizar nanopartículas é microscopia eletrônica de transmissão.

Esta técnica provém informações sobre o tamanho, forma, dispersão, estrutura e morfologia das nanopartículas [10]. As amostras para MET foram preparadas por dispersão ultrasônica das nanopartículas de platina a temperatura ambiente. Depois a amostra foi colocada em um gride de cobre coberto com carbono. Os histogramas de distribuição de tamanho foram obtidos pela medida de 300-400 partículas de forma esférica analisadas em diferentes regiões do grid.

Experimentos de Hidrogenação

Reações usando PtO₂ hidratado.

Experimento "sem solvente": PtO₂ (5 mg, 0,022 mmol) e 15 mmol de substrato (1,26 g de 1-hexeno) foram adicionados ao reator sob atmosfera inerte.

Experimentos bifásicos: PtO₂ foi disperso em 1 mL de líquido iônico a temperatura ambiente (BMI.PF₆ ou BMI.BF₄) anteriormente à adição do substrato.

Experimentos homogêneos: PtO₂ foi disperso em 1 mL de ácido acético glacial e o substrato foi adicionado.

Reações usando nanopartículas de Pt(0).

Experimento "sem solvente": as nanopartículas de platina (5 mg, 0,025 mmol) e 15 mmol de substrato (1,26 g de 1-hexeno) foram adicionados ao reator sob atmosfera inerte.

Experimentos bifásicos: as nanopartículas de platina foram dispersas em 1 mL de líquido iônico (BMI.PF₆ ou BMI.BF₄) antes da adição do substrato.

Experimentos homogêneos: as nanopartículas de platina foram dispersas em 1 mL de ácido acético glacial e o substrato foi adicionado.

Em todas as reações o reator Fischer-Porter foi submetido à vácuo, e depois colocado em banho de óleo de silicone (a temperatura de 75°C, agitação 700 rpm) e conectado ao reservatório contendo H₂. A reação foi iniciada com a entrada de H₂ (4 atm), sendo monitorada pelo decréscimo da pressão de hidrogênio no reservatório em função do tempo. O decréscimo da pressão de hidrogênio no reservatório foi medido em intervalos de 1 min, com um transdutor de controle de pressão, tendo uma interface via Novus Field Logger, convertido para o computador. Os dados obtidos de decréscimo da pressão em função do tempo foram coletados utilizando-se um software Novus FieldChart, exportados para o MicroCal Origin 5.0 e realizados os cálculos de velocidade de hidrogenação. Os produtos foram separados por decantação e a fase orgânica foi analisada por CG.

Resultados e Discussão.

Neste trabalho procurou-se investigar a utilização de óxido de platina (PtO₂, catalisador de Adams) e nanopartículas de Pt(0), preparadas através da redução de óxido de platina com hidrogênio molecular, dissolvido em

líquido iônico BMI.PF₆ ou em ácido acético, em reações de hidrogenação catalítica. Técnicas de análise por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X, foram utilizadas para analisar a formação das nanopartículas de Pt(0).

Os difratogramas de raios X obtidos das nanopartículas de Pt(0) (figuras 1 e 2), são caracterizados pelas reflexões de Bragg em 39,8°; 46,3°; 67,5° e 81,3°; 2 θ relacionados pelos planos (111), (200), (220), (311) e (222), como cúbico de face centrada (cfc), mostrando claramente a presença exclusiva de Pt(0) [11].

Nas análises por MET (figuras 3 e 4) pode-se observar que as partículas apresentam forma esférica, com um diâmetro característico em uma distribuição monomodal (diâmetro médio de 2,4 nm para as nanopartículas preparadas em BMI.PF₆ e 2,8 nm para as nanopartículas preparadas em ácido acético).

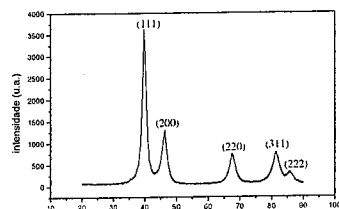


Figura 1. Difratograma de DRX, representativo das nanopartículas de Pt(0) preparadas em líquido iônico BMI.PF₆.

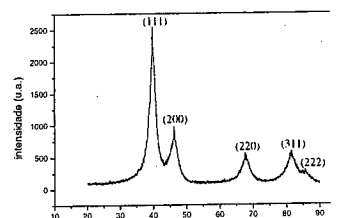


Figura 2. Difratograma de DRX, representativos das nanopartículas de Pt(0) preparadas em ácido acético.

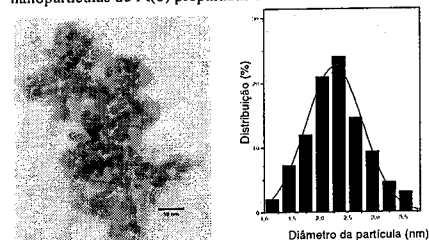


Figura 3. Nanopartículas de Pt(0) observadas por MET (esquerda) e histograma (direita) exibindo a distribuição de diâmetro das partículas de Pt(0) em BMI.PF₆.

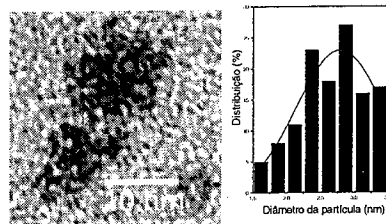


Figura 4. Nanopartículas de Pt(0) observadas por MET (esquerda) e histograma (direita) exibindo a distribuição de diâmetro das partículas de Pt(0) em ácido acético.

Os substratos 1-hexeno, ciclo-hexeno e benzeno foram utilizados como sonda química para avaliar possíveis diferenças na atividade catalítica, utilizando-se os catalisadores descritos. As reações de hidrogenação foram realizadas em dois sistemas: em meio sem solvente (catalisador e substrato), e em meio bifásico (catalisador, líquido iônico e substrato).

Na tabela 1 estão descritos os resultados obtidos na hidrogenação de 1-hexeno, ciclo-hexeno e benzeno, utilizando-se como catalisador óxido de platina em diferentes meios reacionais.

Tabela 1. Hidrogenação^a de olefinas e arenos por óxido de platina.

entrada	substrato	Produto	solvente	T (h)	Cv (%) ^b	FR (h ⁻¹) ^c
1	1-hexeno	hexano	Sem solvente	0,31	95	766
2	1-hexeno	hexano	BMI.PF ₆	0,46	10	543
3	1-hexeno	hexano	BMI.BF ₄	0,53	10	471
4	Ciclo-hexeno	Ciclo-hexano	Sem solvente	0,9	10	277
5	Ciclo-hexeno	Ciclo-hexano	BMI.PF ₆	1,95	10	128
6	Ciclo-hexeno	Ciclo-hexano	BMI.BF ₄	1,56	10	160
7	Benzeno	Ciclo-hexano	Sem solvente	6,8	88	32
8	Benzeno	Ciclo-hexano	BMI.PF ₆	18,8	95	12,6
9	Benzeno	Ciclo-hexano	BMI.BF ₄	21,8	85	9,74
10	Benzeno	Ciclo-hexano	Ácido acético	7	10	35

^aCondições: razão [catalisador/substrato]=250, Temperatura=75°C, pressão hidrogênio = 4 atm. ^bMedidas por GC. ^cFrequência de rotação: mols de substrato transformado por mol de catalisador por hora.

Como pode observar-se as reações de hidrogenação em meio sem solvente mostram maior frequência de rotação, comparadas com as realizadas em meio bifásico (compare entradas 1 e 2, 4 e 6 - tabela 1). Por outro lado, a hidrogenação do benzeno é relativamente muito mais lenta quando comparada a olefinas simples ou a nanopartículas de Rh, Ir ou Ru [5].

Na tabela 2 são descritos os resultados de hidrogenação obtidos com a utilização de nanopartículas de Pt(0). Os resultados exibem que as reações em meio "sem solvente" também apresentam maior frequência de rotação, comparadas com as realizadas em meio bifásico (compare reações 1 e 2 e 4 e 6, tabela 2). As nanopartículas de Pt(0) mostraram melhor desempenho na atividade catalítica na hidrogenação dos substratos 1-hexeno e ciclo-hexeno, comparado com o uso de óxido de platina. Na hidrogenação de 1-hexeno, por exemplo, utilizando-se PtO₂ em meio sem solvente obteve-se uma frequência de rotação de 766 h⁻¹ (entrada 1, tabela 1), quando utilizamos nanopartículas de Pt(0) preparadas em BMI.PF₆ em meio sem solvente, a frequência de rotação obtida foi de 1562 h⁻¹ (entrada 1, tabela 2).

Tabela 2. Hidrogenação^a de olefinas e arenos por nanopartículas de Pt(0) preparadas em líquido iônico BMI.PF₆.

entrada	substrato	produto	solvente	T (h)	cv (%) ^b	FR (h ⁻¹) ^c
1	Hexeno	Hexano	Sem solvente	0,16	100	1562
2	Hexeno	Hexano	BMI.PF ₆	0,5	100	500
3	Hexeno	Hexano	BMI.BF ₄	0,25	100	1000
4	Ciclo-hexeno	Ciclo-hexano	Sem solvente	0,38	100	657
5	Ciclo-hexeno	Ciclo-hexano	BMI.BF ₄	1,11	100	225
6	Ciclo-hexeno	Ciclo-hexano	BMI.PF ₆	0,65	100	385
7	Benzeno	Ciclo-hexano	Sem solvente	8	100	31
8	Benzeno	Ciclo-hexano	Ácido acético	7,2	90	31
9	Benzeno	Ciclo-hexano	BMI.PF ₆	12	92	19
10	Benzeno	Ciclo-hexano	BMI.BF ₄	18	96	13

^aCondições: razão [catalisador/substrato]=250, Temperatura=75°C, pressão hidrogênio = 4 atm. ^bMedidas por GC. ^cFrequência de rotação: mols de substrato transformado por mol de catalisador por hora.

Para as reações de hidrogenação do substrato benzeno, utilizando-se nanopartículas de Pt(0) preparadas em líquido iônico BMI.PF₆ ou óxido de platina, em meio sem solvente, as atividades foram similares para ambos catalisadores. Em meio bifásico com líquidos iônicos BMI.BF₄ e BMI.PF₆ as nanopartículas de Pt(0) preparadas em líquido iônico BMI.PF₆ mostraram maior frequência de rotação, quando comparado com o uso de óxido de platina. Por exemplo, quando utilizou-se nanopartículas de Pt(0) preparadas em líquido iônico BMI.PF₆ em meio

bifásico com líquido iônico BMI.PF₆ na hidrogenação do benzeno a frequência de rotação obtida foi 19 h⁻¹ (entrada 9, tabela 2), comparado a uma frequência de rotação de 12,6 h⁻¹ quando PtO₂ foi utilizado como catalisador em meio bifásico com líquido iônico BMI.PF₆ (entrada 8, tabela 1).

Tabela 3. Hidrogenação^a de olefinas e arenos por nanopartículas de Pt(0) preparadas em ácido acético.

entrada	substrato	produto	solvente	T (h) ^b	cv (%)	FR (h ⁻¹) ^c
1	Hexeno	Hexano	Sem solvente	0,24	100	862
2	Hexeno	Hexano	BMI.PF ₆	0,42	100	595
3	Hexeno	Hexano	BMI.BF ₄	0,29	100	510
4	Ciclo-hexeno	Ciclo-hexano	Sem solvente	0,54	100	31
5	Ciclo-hexeno	Ciclo-hexano	BMI.BF ₄	0,8	100	151
6	Ciclo-hexeno	Ciclo-hexano	BMI.PF ₆	1,2	100	176
7	Benzeno	Ciclo-hexano	Sem solvente	12	89,6	18,5
8	Benzeno	Ciclo-hexano	Ácido acético	12	49	10
9	Benzeno	Ciclo-hexano	BMI.PF ₆	14	81	8,8
10	Benzeno	Ciclo-hexano	BMI.BF ₄	19	96	12,6

^aCondições: razão [catalisador/substrato]=250, Temperatura=75°C, pressão hidrogênio = 4 atm. ^bMedidas por GC. ^cFrequência de rotação: mols de substrato transformado por mol de catalisador por hora.

A tabela 3 mostra os resultados de hidrogenação dos substratos 1-hexeno, ciclo-hexeno e benzeno por nanopartículas de Pt(0) reduzidas a partir de PtO₂ em ácido acético. Os resultados obtidos na hidrogenação de 1-hexeno e ciclo-hexeno são similares aos obtidos com as nanopartículas de Pt(0) reduzidas em líquido iônico BMI.PF₆ (compare entradas 1-3, e 4-6 tabela 1, com entradas 1-3, 4-6, tabela 2).

Na hidrogenação do benzeno observa-se que em meio sem solvente utilizando-se nanopartículas de Pt(0) preparadas em ácido acético obteve-se uma frequência de rotação de 18,5 h⁻¹ para 89% de conversão do substrato (entrada 7, tabela 3), comparando-se com a mesma reação utilizando-se nanopartículas de Pt(0) preparadas em BMI.PF₆ obteve-se uma frequência de rotação de 31 h⁻¹ para total conversão do benzeno (entrada 7, tabela 1).

Nas reações em meio bifásico as nanopartículas preparadas em BMI.PF₆ tiveram melhor atividade catalítica, a reação de hidrogenação do benzeno em líquido iônico BMI.PF₆ teve uma frequência de rotação de 19 h⁻¹ (entrada 9, tabela 2), comparado com uma frequência de rotação de 8,8 h⁻¹ em BMI.PF₆ para nanopartículas preparadas em ácido acético (entrada 9, tabela 2).

As diferenças nos tempos reacionais encontrados em experimentos bifásicos podem ser atribuídos aos

processos de transferência de massa envolvidos nas reações em líquidos iônicos, fato já observado em outros trabalhos [12].

O melhor desempenho na atividade catalítica através do uso de nanopartículas de Pt(0) evidencia o possível envolvimento destas espécies catalíticas no mecanismo reacional do uso de óxido de platina como catalisador em reações de hidrogenação. O melhor desempenho obtido com nanopartículas de Pt(0) preparadas em líquido iônico BMI.PF₆, evidencia a estabilização dessas nanopartículas pelo uso de líquido iônico.

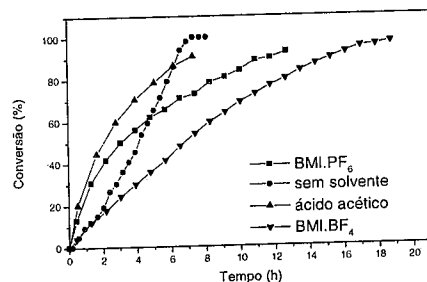


Figura 3. Curvas comparativas da conversão de benzeno frente a reações de hidrogenação por meio de nanopartículas de Pt(0), preparadas a partir de PtO₂ em BMI.PF₆, em diferentes meios reacionais.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que nanopartículas de Pt(0) com pequeno tamanho e estreita faixa de distribuição (2-3 nm) podem ser preparadas através da redução de PtO₂ hidratado com H₂ em líquido iônico BMI.PF₆ ou em ácido acético, sob brandas condições reacionais. Este fato evidencia que as espécies catalíticas ativas envolvidas no mecanismo reacional do uso de óxido de platina podem ser nanopartículas solúveis.

O melhor desempenho obtido com nanopartículas de Pt(0) preparadas em líquido iônico BMI.PF₆, evidencia a estabilização dessas nanopartículas através do uso de líquido iônico.

Agradecimentos

Agradecimento ao apoio financeiro da CAPES e CNPq.

Referências Bibliográficas

- [1]. (a) V. Voorhees; R. Adams J. Am. Chem. Soc. **1922**, 44, 1397. (b) R. Adams; R. L. Shriner J. Am. Chem. Soc. **1923**, 45, 2171.
- [2]. J. F. Sauvage; R. H. Baker; A. S. Hussey J. Am. Chem. Soc. **1960**, 82, 6090.
- [3]. V. L. Frampton; J. D. Jr. Edwards; H. R. Henze J. Am. Chem. Soc. **1951**, 73, 4432.
- [4]. R. G. Finke; J. D. Aiken III, J. Mol. Catal. A. **2002**, 145, 1.
- [5]. J. Dupont, G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fichtner and S.R. Teixeira. J. Am. Chem. Soc. **124** (2002) 4228.
- [6]. G.S.Fonseca, A.P. Umpierre, J. Dupont, P.F.P Fichtner and S.R.Teixeira, Chem. Eur. J. **14** (2003) 3263.
- [7]. C. W. Scheeren, G. Machado, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira Inorg. Chem. **2003**, 42, 4738.
- [8]. L. M. Rossi, G. Machado, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont Catal. Lett. **2004**, 92,3.
- [9]. (a) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. Polyhedron **1996**, 15, 1217. (b) Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F. Org. Synth. **2002**, 79, 236.
- [10]. D. B. WILLIAMS; C. B. Carter; Transmission Electron Microscopy, a textbook for Materials Science, Plenum, N.Y, **1996**.
- [11]. S. Mandal; PR. Selvakannan; D. Roy; R. V. Chaudhari; M. Sastry Chem. Commun. **2002**, 3002.
- [12]. R. G. Finke; J. A. Widegren J. Mol. Catal. A. **2003**, 191.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



OBTENCIÓN DE CANFENO A PARTIR DE α -PINENO SOBRE CIRCÓNIA SULFATADA

Nora A. Comelli, Esther N. Ponzi* y Marta I. Ponzi

INTEQUI (CONICET-UNSL), Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico Sociales

25 de Mayo 384. (5730) V. Mercedes, (San Luis), Argentina

*CINDECA, Calle 47, N° 257, 1900, La Plata, (Buenos Aires), Argentina.

Resumen

En este trabajo se estudió la reacción de isomerización de α -pineno utilizando los siguientes catalizadores, circonia pura, circonia sulfatada, circonia sulfatada rehidratada y esta última secada a distintas temperaturas (250, 350 y 500°C) además de ácido sulfúrico. La circonia pura así como la circonia sulfatada, que solo poseen sitios Lewis, resultaron inactivas para la reacción de isomerización, mientras que la reacción utilizando ácido sulfúrico, que solo posee sitios Brønsted resultó activa y con alta selectividad en productos monoterpénicos. El secado del catalizador hidratado, hace que se transformen sitios Brønsted en sitios Lewis, la reacción logra la máxima relación entre compuestos bicíclicos a monocíclicos cuando es tratada a 250°C, indicando que la reacción requiere de la presencia de ambos tipos de sitios ácidos y en una relación óptima, que se logra en estas condiciones experimentales. Cuando el secado es más riguroso disminuye la conversión, por pérdida en la acidez Brønsted. Se interpreta el rol de los sitios ácidos en la reacción de isomerización de α -pineno a partir de modelos para circonia sulfatada propuestos en la bibliografía

Introducción

La reacción de isomerización de α -pineno produce canfeno que es usado en la manufactura de alcanfor y compuestos relacionados con él.

Esta reacción en presencia de catalizadores ácidos transcurre a través de un mecanismo en paralelo. Se producen compuestos bicíclicos como canfeno, tricicleno, bornileno; causado por un reordenamiento del anillo y compuestos monocíclicos como limoneno, α y γ terpineno, terpinoleno por la apertura del anillo. La reacción de isomerización se desarrolla en presencia de catalizadores superácidos y la acidez tiene un pronunciado efecto sobre la actividad de la reacción y la producción de canfeno.

Se han publicado estudios de esta reacción usando zeolitas, óxidos tratados con ácidos y arcillas [1-14], nuestro grupo ha reportado previamente estudios de la reacción sobre catalizadores de circonia sulfatada, circonia sulfatada modificada con el agregado de Fe y Mn, así como circonia con el agregado de ácido

wolfrámico y molibdico [15-18]. La acidez del catalizador puede tener un efecto sobre las selectividades en compuestos bicíclicos y monocíclicos, como así también en la actividad del mismo.

Severino y col [1] estudiaron la reacción de isomerización de alfa pineno catalizada por zeolitas, y postulan que los sitios ácidos Lewis, más débiles que los Brønsted, son beneficiosos para la formación de compuestos bicíclicos, mientras que los sitios Brønsted son los responsables de la formación de compuestos monocíclicos.

Yadav y col. [2] estudiaron la reacción catalizada por una montmorilonita, tratada con ácido sulfúrico. Informan conversiones de α -pineno del 96% con selectividad en canfeno entre 39 y 49%. La producción de monoterpénos se encuentra vinculada con la concentración del ácido sulfúrico utilizado en la solución impregnante, así concentraciones entre 1 y 4N producen mayoritariamente limoneno, mientras que concentraciones entre 5 y 9N producen α -terpineno. La mayor conversión y selectividad en canfeno se obtuvo a 150 °C.

De Stefanis y col. [3] compararon la isomerización de α -pineno en diferentes sólidos mesoporosos y encuentran que la reacción está influenciada por la acidez del sólido mas que por la accesibilidad de los reactivos a los poros.

Encomier y col. [4] estudiaron la reacción catalizada con circonia sulfatada y encuentran que a bajas cargas de S los sitios ácidos débiles se forman desplazando la reacción hacia la obtención de canfeno mientras que a altas cargas de S los sitios ácidos fuertes formados favorecen la producción de limoneno.

La circonia sulfatada ha sido ampliamente estudiada, ya que es capaz de catalizar la isomerización de alcanos de cadena lineal corta a temperaturas relativamente bajas y es muy sensible a las condiciones de preparación y del procedimiento de activación usado antes de la reacción. La temperatura de activación juega un rol muy importante en determinar la acidez del catalizador debido a sus propiedades higroscópicas y ella influye en la selectividad de la reacción.

Estudios realizados por Hammachi and Goodwin Jr [19] y González y col. [20] sobre circonia sulfatada muestran que la relación entre sitios ácidos Brönsted/Lewis decrece con el aumento de la temperatura de pretratamiento debido a que los sitios ácidos Brönsted se convierten en sitios ácidos Lewis por la deshidratación.

Si bien se han publicado muchos trabajos usando circonia sulfatada en diferentes reacciones aun no queda claro el rol de los sitios activos. Se han realizado distintos intentos para tratar de establecer modelos que expliquen el comportamiento de estos catalizadores.

El modelo de Morterra y col. [21] describe la formación de sitios Lewis debido al carácter altamente covalente del ion sulfato y la formación de acidez Brönsted como consecuencia de la interacción de las moléculas de agua con esos sulfatos.

Arata y Hino [22] proponen una estructura donde el sulfato esta unido a dos átomos de circonio y suponen que la acidez Brönsted se debe al ataque de las moléculas de agua que se comportan como base débil, sobre los sitios ácidos de Lewis.

Clearfield y col. [23] proponen un modelo que se basa en la suposición de que la especie dominante es el ion bisulfato cuando el catalizador se prepara con ácido sulfúrico. Cuando se eleva la temperatura el ion bisulfato puede reaccionar con un grupo oxidrilo adyacente generando sitios ácidos Lewis, o bien el agua se libera desde dos oxidrilos vecinos manteniendo intacta la estructura del ion bisulfato, generándose entonces acidez Brönsted. Esta acidez se genera debido a que los sitios Lewis vecinos al grupo S-O-H atraen fuertemente los electrones, debilitando la unión y facilitando la pérdida de un H⁺.

Babour y col [24] suponen la existencia de tres tipos de sitios, L₁ asignados a átomos de Zr₄⁺ del soporte circonia, L₂ y B que están relacionados con las especies

sulfato adsorbidos sobre la superficie. Realizando experiencias de deshidratación con temperatura creciente encuentran que los sitios L₁ y B disminuyen con el incremento de temperatura, mientras que los L₂ sufren muy poca variación frente al mismo tratamiento, concluyendo que estos últimos son los mas fuertes. Estos autores proponen que existen distintas especies de sulfato adsorbidas sobre la superficie, generando diferentes tipos de sitios así (SO₃)_{ads} genera los sitios L₂ mientras que (H₂SO₄)_{ads}, (-HSO₄)_{ads} y (H₃O⁺)_{ads} generan los sitios Brönsted. Mediante el tratamiento térmico los dos primeros sitios Brönsted se convierten en sitios Lewis L₂.

Hammache y Goodwin Jr [19] y Comelli y col. [25], encuentran que la circonia sulfatada presenta un máximo de actividad en la reacción de isomerización de n-butano cuando el catalizador es pretratado.

Estudios previos que realizamos utilizando circonia sulfatada [17] dieron buenos resultados, por ello en este trabajo se estudia la influencia del pretratamiento de este catalizador, sobre la actividad y selectividad en la reacción de isomerización de α -pineno.

Experimental

Preparación de catalizadores

La circonia sulfatada se preparó tratando hidróxido de circonio con ácido sulfúrico.

El hidróxido de circonio se obtuvo agregando hidróxido de amonio (Tetrahedron 28%) al oxocloruro de circonio hexahidratado (Fluka), hasta un pH=10. El producto obtenido se filtró y lavó hasta reacción negativa de cloruros en el agua de lavado y se secó a 110°C por 12 h.

El precursor con 15% de ácido sulfúrico, se preparó impregnando hidróxido de circonio con la cantidad necesaria de una solución de H₂SO₄ (Merck, 1N) y metanol (Betsil) usando rotovapor. El catalizador se obtuvo calcinando el precursor a 600°C durante 4 horas que se indica SZ de ahora en mas. El catalizador así preparado, se rehidrató y luego secó durante 2 horas a distintas temperaturas (250 - 350 - 500°C) y se denominan (SZH - SZ250- SZ350- SZ500)

Test catalítico

La reacción se realizó en un reactor de vidrio con tres aberturas, en una se colocó un refrigerante para condensar el vapor, en otra se colocó una termocupla para medir la temperatura de la reacción y otra se usó para la extracción de la muestra mediante una micropipeta. El reactor se sumergió en un baño termostático que contiene glicera. La mezcla se mantuvo en suspensión con un agitador magnético. En una corrida se colocaron en el reactor, 5 ml de α -pineno 98,7% de pureza y se calentó hasta 120°C. luego se incorporó 75

mg de catalizador y desde ese momento se comenzó a registrar el tiempo de reacción. En períodos fijos de tiempos se extrajeron 100ml de muestras con una micropipeta y el análisis se realizó inmediatamente. Los componentes de la reacción se analizaron en un cromatógrafo equipado con una columna capilar DB1 de 60 m y la temperatura se incrementó desde 75 hasta 200°C a una velocidad de 3°C/min. La identificación de los componentes de reacción se realizó por comparación de los tiempos de retención con terpenos patrones y confirmados por espectroscopia de masa. Los resultados se expresan como % de conversión (%X), % de Selectividad (%S) y relación entre compuestos bicíclicos a monocíclicos que se definen como:

$$\%X = (1 - A_{\alpha\text{-pineno}} / \Sigma A_i) \times 100$$

donde A representa el área de la señal cromatográfica

$$\%S = (A_{\text{canfeno}} / (1 - A_{\alpha\text{-pineno}})) \times 100$$

$$Bi/monocíclicos = \Sigma A_{\text{bicíclicos}} / \Sigma A_{\text{monocíclicos}}$$

Resultados y Discusión

La reacción de isomerización procede en fase homogénea por el agregado de algún ácido inorgánico al medio de reacción o en fase heterogénea por la incorporación de un catalizador sólido ácido. En la reacción homogénea en el medio de reacción solo se encuentran presentes sitios ácidos Brönsted mientras que en la reacción heterogénea los catalizadores sólido ácidos contienen sitios Lewis y/o Brönsted.

La circonia pura presenta solamente sitios ácidos Lewis y cristaliza en el sistema monoclinico [26], usado como catalizador en la reacción de isomerización de α -pineno este catalizador resultó totalmente inactivo

La circonia sulfatada e hidratada (SZH) presenta en su superficie sitios ácidos Lewis y Brönsted y es muy susceptible al tratamiento térmico, con el aumento de temperatura pierde agua y se produce la transformación de sitios Brönsted en sitios Lewis.

Con el objeto de encontrar las condiciones de operación óptimas para la obtención de canfeno, el catalizador de circonia sulfatada se pretrató de diferentes modos: a) calcinado a 600°C (SZ) b) rehidratado durante 24 horas (SZH) y el catalizador resultante fue pretratado a distintas temperaturas 250, 350 y 500 °C (SZ250, SZ350 SZ500).

Cuando la reacción se realiza con el catalizador de circonia sulfatada calcinada a 600°C (SZ) no se obtuvo productos de reacción, resultando totalmente inactiva. Con este pretratamiento hay autores que opinan que se pierde totalmente la acidez Brönsted, mientras que Monterra [21] encuentra que con un tratamiento a 600°C queda un remanente de acidez Brönsted y ésta

alcanza para producir una pequeña conversión de la molécula de n-butano. Probablemente la acidez restante no alcanza para isomerizar la molécula de α -pineno.

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos utilizando el catalizador SZH, la concentración de α -pineno disminuye con el tiempo, y el mayor producto de reacción es el canfeno, logrando una concentración del orden del 50% a las dos horas de reacción. Le siguen en orden de producción aunque en mucho menor proporción, limoneno y tricicleno (8 y 5%) y el resto de los productos de reacción se obtienen en concentraciones inferiores al 4%.

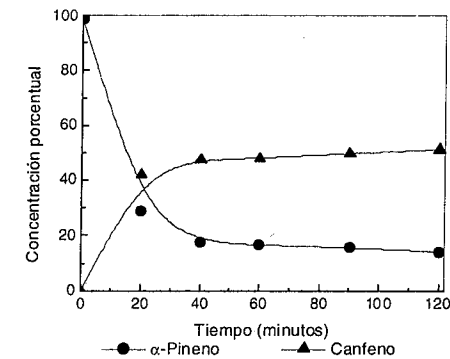


Fig 1: Distribución de productos en función del tiempo en la reacción de isomerización de α -pineno. Condiciones de reacción: 120°C, 1,5 % de SZH.

Los compuestos bicíclicos (canfeno, tricicleno, bornileno y fencheno) incrementan su concentración con el tiempo. La concentración de p-cimeno, productos de deshidrogenación, incrementa con el tiempo a expensas de la disminución en las concentraciones de terpinoleno, α -terpineno y γ -terpineno.

En la tabla 1 se presentan valores de conversión de α -pineno, selectividad en canfeno y relación entre compuestos bicíclicos y monocíclicos, para los diferentes tratamientos realizados. Para el catalizador SZH la conversión incrementa con el tiempo de reacción haciéndolo mas rápidamente al principio, a las 2 horas de reacción se logra una conversión del 86%. La selectividad en canfeno permanece prácticamente constante y oscila alrededor de 58%. La relación entre compuestos Bi/Monocíclico es de aproximadamente 3.

Con el catalizador SZ250 la conversión experimentó un leve incremento, la selectividad en canfeno aumentó

casi en un 10% y la relación de compuestos Bi/Monocíclico también incrementó, tomando un valor promedio de 4.3. La distribución del resto de los productos de reacción siguen la misma tendencia que la observada en la experiencia anterior. Cuando el catalizador es sometido a un pretratamiento mas riguroso, SZ350 y SZ500 la conversión disminuye, la selectividad en canfeno no experimenta cambio y la relación de compuestos Bi/Monocíclico disminuye a valores promedio de 3.2 y 3.5 respectivamente.

Tabla 1. Conversiones y selectividades en función del tiempo de reacción.

Catalizador	t (min)	%X	%Scanf	Bi/mono
SZH	20	70.8	58.4	3.0
	60	83.3	56.9	2.8
	120	85.8	58.9	3.0
SZ250	20	73.7	64.8	4.3
	60	86.7	65.5	4.3
	120	88.2	67.4	4.7
SZ350	20	56.4	58.8	3.5
	60	68.1	57.3	3.3
	120	78.4	56.8	3.0
SZ500	20	31.9	59.2	3.3
	60	46.9	58.1	3.5
	120	56.5	59.3	3.6
H ₂ SO ₄	60	5.9	16.8	0.4
	90	9.5	15.0	0.3
	120	1.4	12.0	0.2

Condiciones de reacción: 120°C y 1.5% de catalizador peso en volumen.

A pesar de ser menos activo el catalizador, se produce un incremento en la concentración de productos de alto peso molecular presumiblemente causados por la presencia de sitios ácidos fuertes.

Resultados de actividad en función de la temperatura de pretratamiento se muestran en la Figura 2 donde se observa un máximo de actividad alrededor de los 120°C.

Hammachi y Goodwin Jr [19] encuentran resultados similares para la reacción de isomerización de n-butano, con el máximo en 500°C, coincidente con el máximo en acidez Lewis. La reacción de isomerización α -pineno y de n-butano requieren tipos de sitios diferentes, así la isomerización de α -pineno requiere acidez Brønsted, mientras que la isomerización de n-butano requiere acidez Lewis [27]. Ha sido sugerido que sitios ácidos fuertes son los responsables de la alta actividad que presenta la SZH y que estos sitios ácidos fuertes corresponden a sitios Brønsted y Lewis requiriéndose un óptimo nivel de deshidratación para que la SZH exhiba su mas alta actividad. En la reacción de isomerización de α -pineno se obtiene un valor óptimo con temperaturas de pretratamiento alrededor de los 120°C según se observa en figura 2.

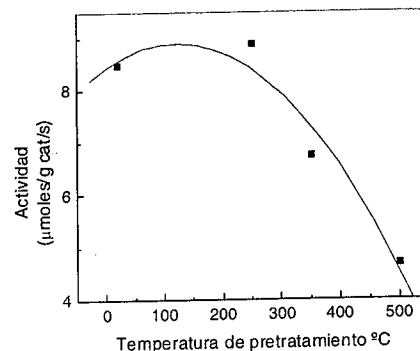


Figura 2. Efecto de la temperatura de pretratamiento sobre la actividad. Condiciones de reacción: 120°C, 1.5% de catalizador, 120 min.

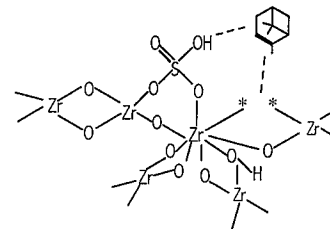
Aunque la temperatura de pretratamiento tiene un efecto importante sobre la actividad esta no tiene una consecuencia muy importante sobre la selectividad del catalizador hacia la producción de canfeno.

Se realizaron experiencias usando ácido sulfúrico como catalizador (Tabla 1), con la misma carga de ácido que posee el catalizador SZH con el objeto de percibir el comportamiento de la reacción cuando solo hay sitios ácidos Brønsted en el medio. En este caso se observa actividad catalítica, con una clara disminución en la relación de selectividades entre los compuestos bicíclicos a monocíclicos, en relación a los valores obtenidos con el catalizador SZH.

Si solo están presentes sitios ácidos Lewis (circonia pura o SZ) no hay actividad, mientras que en presencia de sitios ácidos Brønsted (catalizador H₂SO₄) hay poca

actividad mientras que cuando ambos sitios están presentes la actividad es mayor.

El modelo de Clarfield propone que en la circonia sulfata están presentes ambos sitios Lewis y Brønsted. La calcinación de la circonia sulfatada genera una especie que presenta sitios Lewis y sitios ácidos Brønsted fuertes, provenientes del debilitamiento de la unión S-O-H y otra especie que presenta sitios Lewis y sitios Brønsted débiles, provenientes de los grupos OH que unen dos átomos de zirconio. Con este modelo podemos suponer que la molécula de α -pineno coordina sobre los sitios ácido Lewis a través de la doble unión rica en electrones, de modo que la molécula se orienta con los grupos metilos lo mas alejado posible de la superficie, y a través del sitio Brønsted se produce una adición de H⁺ en el doble enlace. Esta orientación de la molécula interactuando con la superficie favorece la formación de canfeno Wystrach [28]. En ausencia de sitios Lewis la molécula no se orienta y puede llegar a la superficie con los grupos metilos hacia adelante y se produce el ataque del anillo de 4 carbonos produciéndose preferentemente limoneno. El esquema 1 es una representación de nuestra propuesta sobre el rol de los sitios Lewis y Brønsted en la reacción de isomerización de α -pineno.



Esquema 1. Mecanismo propuesto para la isomerización de α -pineno.

Según el modelo de Babour y col [24] a temperatura de tratamiento inferior a 200°C están presentes los sitios L₁ (Lewis débiles) y los sitios B que son asignados a las especies H₂SO₄, -HSO₄ y H₃O⁺, cuando el catalizador es tratado a mas de 200°C las especies H₂SO₄, -HSO₄ se transforman en SO₃ que coordinan con la superficie generando acidez Lewis fuerte sitios L₂. El incremento inicial en la actividad catalítica hasta temperaturas de pretratamiento del orden de 120°C podría ser causado por la presencia de sitios ácidos Brønsted y sitios ácidos Lewis, que a nuestro entender son los responsables de anclar la molécula cerca de la superficie para que luego sea atacada por un sitio Brønsted. Tratamientos a mayor temperatura van eliminando los sitios Brønsted y por ello

la actividad disminuye. Este modelo también podría explicar el máximo observado en la relación entre compuestos bicíclicos a monocíclicos cuando el catalizador es tratado a 250°C, ya que con este tratamiento se podría lograr una óptima relación entre sitios ácidos Brønsted y sitios ácidos Lewis como para orientar la molécula y producirse el ataque. A mayor temperatura de pretratamiento los sitios L₂ son fuertes y favorecen el ataque del anillo de cuatro carbonos generando limoneno y también compuestos de alto peso molecular, con tiempos de retención mayores a terpinoleno.

La acidez generada por el ácido sulfúrico en fase homogénea, acidez Brønsted fuerte, hace que la reacción transcurra formando compuestos bicíclicos y monocíclicos, pero al no haber una orientación en las moléculas de α -pineno ellas son atacadas preferentemente en el anillo de cuatro carbonos formando los compuestos monocíclicos.

Conclusiones

La temperatura de pretratamiento tiene un efecto importante sobre la actividad aunque no tiene una consecuencia muy importante sobre la selectividad del catalizador hacia la producción de canfeno, los sitios ácidos fuertes solo desplazan levemente la reacción hacia los compuestos monoterpénicos. Cuando solo están presentes sitios ácidos Lewis (circonia pura o SZ) no hay actividad, cuando solo están presentes los sitios ácidos Brønsted (catalizador H₂SO₄) hay poca actividad, mientras que cuando ambos sitios están presentes la actividad es mayor. El secado del catalizador hidratado, hace que se transformen sitios Brønsted en sitios Lewis, la reacción logra la máxima relación entre compuestos bicíclicos a monocíclicos cuando se seca a alrededor de los 250°C, indicando que la reacción requiere de la presencia de ambos tipos de sitios ácidos y en una relación óptima. Cuando el secado es mas riguroso disminuye la conversión, por pérdida de la acidez Brønsted.

Se interpreta el rol de los sitios ácidos en la reacción de isomerización de α -pineno a partir de modelos para circonia sulfatada propuestos en la bibliografía. El modelo de Clarfield propone que en la circonia sulfata están presentes ambos sitios Lewis y Brønsted con este modelo podemos suponer que la molécula de α -pineno coordina sobre los sitios ácido Lewis a través de la doble unión rica en electrones, de modo que la molécula se orienta con los grupos metilos lo mas alejado posible de la superficie, y a través del sitio Brønsted se produce una adición de H⁺ en el doble enlace.

La acidez generada por el ácido sulfúrico en fase homogénea, acidez Brønsted fuerte, hace que la reacción transcurra, pero al no haber una orientación en las moléculas de α -pineno ellas son atacadas preferentemente en el anillo de cuatro carbonos formando

los compuestos monocíclico. Esta orientación de la molécula interactuando con la superficie favorece la formación de carfeno. En ausencia de sitios Lewis la molécula no se orienta y puede llegar a la superficie con los grupos metilos hacia delante y se produce el ataque del anillo de 4 carbonos produciéndose preferentemente limoneno.

Agradecimientos

Agradecemos a ANPCyT Proyecto N° 14- 06398 por el aporte financiero.

Referencias Bibliográficas

1. A. Severino; Esculsa; J. Rocha; J. Vital; L.S. Lobo Appl. Catal. A. **1996**, 142, 255.
2. M. Yadav; Ch. Chudasama; R. Jasra J. Mol. Catal A: Chem. **2004**, 216 , 51.
3. A. De Stefanis; G. Perez; O. Ursini; A. A. G. Tomlinson Appl. Catal. A. **1995**, 132, 353.
4. M. Encormier; K. Wilson; A. Lee J. Catal. **2003**, 215, 57.
5. S. Findik; G. Gündüz JAOCS **1997**, 74, 1145.
6. A. Allahverdiev; G. Gündüz; D. Murzin Ind. Eng. Chem. Res. **1998**, 37, 2373.
7. C. Lopez; F. Machado; K. Rodríguez; B. Méndez; M. Hasegawa; S. Pekerar Appl. Catal. A. **1998**, 173, 75.
8. A. Allahverdiev; S. Irandoust; D.Y. Murzin J. Catal. **1999**, 185, 352.
9. C. Lopez; F. Machado; K. Rodríguez; D. Arias; B. Méndez; M. Hasegawa Catal. Lett. **1999**, 62, 221.
10. F. Özkan; G. Gündüz; O. Akpolat; N. Besün; D. Murzin Chem. Eng. J. **2003**, 91, 257.
11. N. Besün; F. Özkan; G. Gündüz Appl. Catal. A. **2002**, 224 , 285.
12. T. Yamamoto; T. Tanaka; T. Funabiki; S. Yoshida J. Phys. Chem. B. **1998**, 102, 5830.
13. O. Akpolat; G. Gündüz; F. Özkan; N. Besün Appl. Catal. A. **2004**, 265, 11.
14. O. Chimal-Valencia; A. Robau-Sánchez; V. Collins-Martínez; A. Aguilar-Elguézabal Bioresource Tech. **2004**, 93, 119.
15. E. Ponzi; O. Masini; N. Comelli; L. Grzona; A. Carrascull; M. Ponzi Bol. Soc. Chil. Quim. **1999**, 44, 271.
16. M. Ponzi; N. Comelli; L. Grzona; E. Ponzi Inf. Tec. **1999**, 10 (6), 159.
17. L. Grzona; N. Comelli; O. Masini; E. Ponzi; M. Ponzi React. Kinet. Catal. Lett. **2000**, 69 (2), 271.
18. C. Volzone; O. Masini; N. Comelli; L. Grzona; E. Ponzi; M. Ponzi Appl. Catal. A. **2001**, 214 , 213.
19. S. Hammache; J. Goodwin Jr J. Catal. **2003**, 218, 258.

20. M. Gonzalez; J. Kobe; K. Fogash; J. Dumesic J. Catal. **1996**, 160, 290.
21. C. Morterra; G. Cerrato; F. Pinna; M. Signoreto; G. Srukul J. Catal. **1994**, 149, 181.
22. K. Arata; M. Hino Appl. Catal. **1990**, 59, 197.
23. A. Clearfield; G. P. D. Serrette; A.H. Khazi-Syed Catal. Today **1994**, 20, 295.
24. F. Babou; G. Coudurier; J. C. Vedrine J. Catal. **1995**, 152, 341.
25. R. Comelli; V. Carlos; J. Parera J. Catal. **1995**, 151, 96.
26. C. Monterra y L. Marchese. Proceeding of International Symposium on Acid-Base Catalysis-Sapporo, november 28- december 1. **1998**, 197.
27. A. Corma, V. Fornes, M.I. Juan-Rajadell, J. M. Lopez Nieto Appl. Cat. A **1994**, 116,151.
28. V. Wystrach; L. Barnum; M. Garber Inorg. Chem. **1964**, 3, 146.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Obtención de Hidrógeno a partir de Etanol utilizando Catalizadores de Óxidos de Hierro.

Nicolás Fellenz*, Ana M. Alvarez, Jose F. Bengoa, Norma G. Gallegos, María V. Cagnoli y Sergio G. Marchetti.

CINDECA, Fac. Cs. Exactas, Fac. Ingeniería, U.N.L.P., CIC, CONICET Calle 47 No 257 (1900) La Plata, Argentina.
*nfellenz@dalton.quimica.unlp.edu.ar

Resumo-Abstract

Se sintetizaron $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 máxicos utilizando hidroxiacetato de Fe(III) como un compuesto intermedio en la etapa de preparación. Los catalizadores frescos y usados fueron caracterizados por DRX, BET y espectroscopia Mössbauer a 298 K. Los sólidos se utilizaron como catalizadores en el hidrot ratamiento de etanol en el rango de 573 a 758 K, lográndose una producción de H_2 comparable con otros catalizadores ampliamente difundidos en la bibliografía. Los resultados de actividad y selectividad fueron analizados en relación con las propiedades estructurales de los óxidos.

Bulk $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 were synthesized using Fe(III) hydroxacetate as an intermediate compound during the preparation step. The fresh and used catalysts were characterized by XRD, BET and Mössbauer spectroscopy at 298 K. The solids were used as catalysts in the ethanol hydrotreatment in the range of 573 to 758 K. The yield of H_2 obtained is comparable to other catalysts showed in the bibliography. The activity and selectivity results were analyzed in connection with the structural properties of the oxides.

Introducción

Los altos índices de contaminación atmosférica y el previsible agotamiento de los combustibles utilizados actualmente han encaminado a la comunidad científica hacia la búsqueda de fuentes alternativas de energía. El hidrógeno es considerado como una de las posibles respuestas a estas necesidades, ya que puede ser visto tanto como una forma de almacenar energía o como un combustible en sí mismo. Ejemplo de esto último es la utilización de hidrógeno para alimentar las celdas de combustible (1).

Es necesario plantear en una primera etapa el desarrollo de catalizadores que permitan la obtención de hidrógeno de manera eficiente. La producción de hidrógeno a partir del reformado de alcoholes puede ser una alternativa a este planteo, debido a la facilidad de almacenamiento y transporte que presentan algunos de estos (2). En particular, el etanol presenta una notoria ventaja frente a los demás alcoholes debido a su baja toxicidad y a que éste puede ser obtenido de materias primas renovables como por ejemplo la biomasa. Distintos investigadores han estudiado la utilización de diversos óxidos como catalizadores en el proceso de hidrot ratamiento de etanol.

Así, por ejemplo Llorca et al. (3) emplearon MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , La_2O_3 , CeO_2 y Sm_2O_3 encontrando resultados interesantes con el ZnO . Por otro lado, otros autores (4-6) han empleado óxidos de Cu y Co con esta misma finalidad.

Si bien muchos óxidos han sido ensayados en esta reacción no se encuentran en la bibliografía, a nuestro conocimiento, datos del empleo de óxidos de Fe. Considerando el bajo costo de estos sólidos, en este trabajo se analizará el comportamiento catalítico de los óxidos de hierro maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y magnetita (Fe_3O_4) en el hidrot ratamiento de etanol, en el rango de temperaturas 573-758 K manteniendo constante la relación agua/etanol. Se eligieron estos óxidos, ya que en un trabajo previo (7) fue demostrado que el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ muestra una actividad muy baja. Además, los sólidos frescos y usados fueron caracterizados con el propósito de vincular sus propiedades estructurales con los resultados de los tests catalíticos.

Experimental

Preparación de los Catalizadores.

Ambos óxidos fueron obtenidos mediante el método sol-gel (8): a una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se le adicionó hidróxido de amonio 30% hasta $\text{pH}=9.6$. Al precipitado obtenido se le realizaron cinco lavados con una solución de acetato de amonio al 5%. El sólido resultante, hidroxiacetato de hierro(III), denominado IHA, se dejó secar en estufa a 333 K hasta peso constante. El IHA se calcinó a 690 K en corriente de N_2 (100 ml/min) con una rampa de calentamiento de 10 K/min, obteniéndose el sólido denominado m(f). Una fracción de este óxido se utilizó como precursor para la obtención de un segundo catalizador calcinándolo a 573 K durante 2 h en corriente de aire (150 ml/min) con una velocidad de calentamiento de 2.3 K/min. El sólido resultante fue denominado g(f).

Caracterización de los Catalizadores.

Se midieron las propiedades texturales de los sólidos frescos y luego de ser utilizados en la reacción a 573, 673 y 758 K por adsorción de N_2 . Las fases presentes fueron identificadas por difracción de rayos-X y espectroscopia Mossbauer a 298 K. Los difractogramas se obtuvieron usando un difractor Phillips PW-170 con radiación $\text{CuK}\alpha$, con un intervalo de barrido 2 θ entre 20° y 70°, 0.02° por paso y tiempo de conteo de 2 s por paso.

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos con geometría de transmisión en un espectrómetro de 512 canales, de aceleración constante. Se utilizó una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh de 50 mCi. La calibración de la velocidad se llevó a cabo usando una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ de 6 μm de espesor. Todos los corrimientos isoméricos mencionados en este trabajo están referidos a ese standard. Los espectros fueron evaluados usando un programa de ajuste de cuadrados mínimos no-lineales, con restricciones. Todas las componentes fueron ajustadas con líneas lorentzianas.

Tests Catalíticos.

La actividad y selectividad de los catalizadores fue evaluada empleando un reactor de lecho fijo. La masa utilizada en todos los casos fue de 260 mg de catalizador fresco. Se alimentó una mezcla de etanol-agua (empleando una bomba peristáltica), con relación molar 1:9, un caudal de 0.020 cm^3/min y una velocidad espacial (LHSV) de 2h^{-1} . La mezcla fue pre-calentada-evaporada al ingresar al reactor, el cual fue operado a 573, 673 y 758 K durante 120 min previo desalojo del aire. Cuando el catalizador empleado fue m(f), el reactor fue previamente barrido con N_2 (10 cm^3/min) durante 18 h para evitar la posible oxidación del sólido durante la puesta en marcha del ensayo. Los productos condensados fueron analizados por cromatografía gaseosa utilizando una columna capilar DB-WAX con detector FID. Los productos gaseosos fueron recogidos en una bureta, midiéndose su volumen

total y posteriormente fueron analizados por cromatografía gaseosa utilizando una columna Chromosorb 102 con detector TCD.

Resultados y Discusión

Los diagramas de DRX resultaron idénticos para ambos sólidos correspondiéndose con Fe_3O_4 y/o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A modo de ejemplo se muestra el difractograma de g(f) (Figura 1).

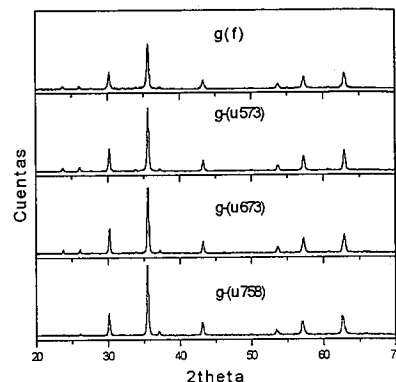


Figura 1. Difractogramas de las muestras g(f), g-(u573), g-(u673) y g-(u758).

Para discernir entre ambas fases se utilizó espectroscopia Mössbauer a 298 K. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 2. El sólido g(f) presenta un único sextuplete ligeramente asimétrico, mientras que m(f) muestra dos sextupletes parcialmente superpuestos. Del análisis de los parámetros hiperfinos obtenidos de los correspondientes ajustes (Tabla 1 a-b) es posible identificar la presencia de Fe_3O_4 en m(f) y de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en g(f) (9).

En la Tabla 2 se muestran los valores de las propiedades texturales de m(f) y g(f). Puede observarse una caída en el área superficial de g(f) con respecto a m(f) como consecuencia de la etapa de oxidación.

Los tests catalíticos fueron realizados con el objetivo de evaluar y comparar la actividad y selectividad promedio durante 120 min. de reacción, de los óxidos bajo las mismas condiciones. También se estudió la influencia de la temperatura de reacción en la estabilidad de los sólidos. En la Figura 3 se muestra la relación de moles de H_2 generado por cada mol de etanol consumido, llamada producción de H_2 (PH_2), para los dos catalizadores a las tres temperaturas de reacción. En la Figura 4 se muestran los diagramas de selectividad para

cada sólido utilizado en los tests catalíticos. En la Figura 5 se graficó la variación de la conversión de etanol con la temperatura para cada catalizador.

Tabla 2. Propiedades texturales de los sólidos frescos y usados a 573, 673 y 758 K.

Catalizador	S_g (m^2/g)	D_p (Å)
g(f)	19	24-73*
m(f)	29	352^
g-(u573)	17	200^
m-(u573)	30	368^
g-(u673)	13	300^
m-(u673)	22	540^
g-(u758)	6	18-25-300#
m-(u758)	25	494^

Sg: superficie específica.
Dp: diámetro medio de poro (^unimodal, *bimodal, #trimodal)

El análisis de la Figura 3 permite verificar que el sólido m(f) es capaz de producir mayor cantidad de H_2 que el g(f) en todo el rango de temperaturas estudiado. El valor de PH_2 para la m(f) es de 2.1 a 758 K. Por otro lado, la PH_2 del g(f) sufre un aumento significativo a partir de los 673 K, llegando a un valor máximo de 1.9 a la temperatura de 758 K.

Los diagramas de selectividad mostrados en la Figura 4 indican que el catalizador m(f) posee una selectividad hacia hidrógeno superior al 70% en todo el rango de temperaturas estudiado. La selectividad fue definida de la siguiente manera:

$$S_i = \frac{\text{moles de producto } i}{\text{moles totales de productos}}$$

Por otro lado, el catalizador g(f) presenta un diagrama de selectividades que varía con la temperatura, siendo más selectivo hacia acetaldehído a 573 K e incrementando la selectividad hacia hidrógeno con el aumento de la temperatura, logrando una marcada similitud con la fase m(f) a la temperatura 758 K. El catalizador m(f) mantiene prácticamente inalterada la relación de selectividades hacia los distintos productos en el rango de temperaturas a los que fue evaluado. La mayor productividad y selectividad de H_2 cuando se utiliza magnetita podría estar indicando la existencia de una reacción en paralelo que produzca H_2 por una vía distinta a la deshidrogenación de etanol. Teniendo en cuenta que la Fe_3O_4 dopada con Cr es el catalizador utilizado industrialmente para producir la

reacción de "water-gas shift" (10), es probable que la misma sea relevante cuando se emplea Fe_3O_4 (m(f)) en lugar de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (g(f)). Es importante mencionar que en ningún caso se detectó CO, siendo el límite de detección del cromatógrafo utilizado de aproximadamente 200 ppm. Por otro lado, se detectaron trazas de metano, etano y etileno a todas las temperaturas con ambos catalizadores.

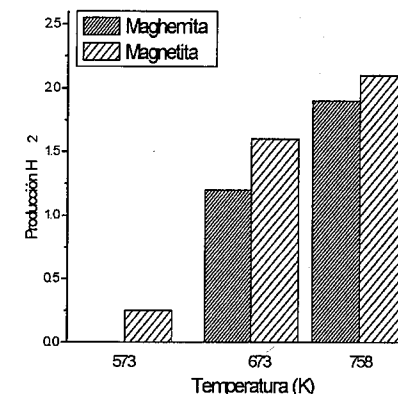


Figura 3. Producción de hidrógeno para los catalizadores a las tres temperaturas de reacción.

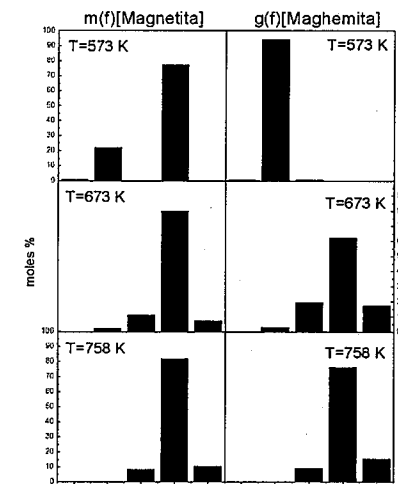


Figura 4. Diagramas de selectividad para magnetita y maghemita a las tres temperaturas. 1-acetato de etilo, 2-acetaldehído, 3-acetona, 4-hidrógeno, 5-dióxido de carbono.

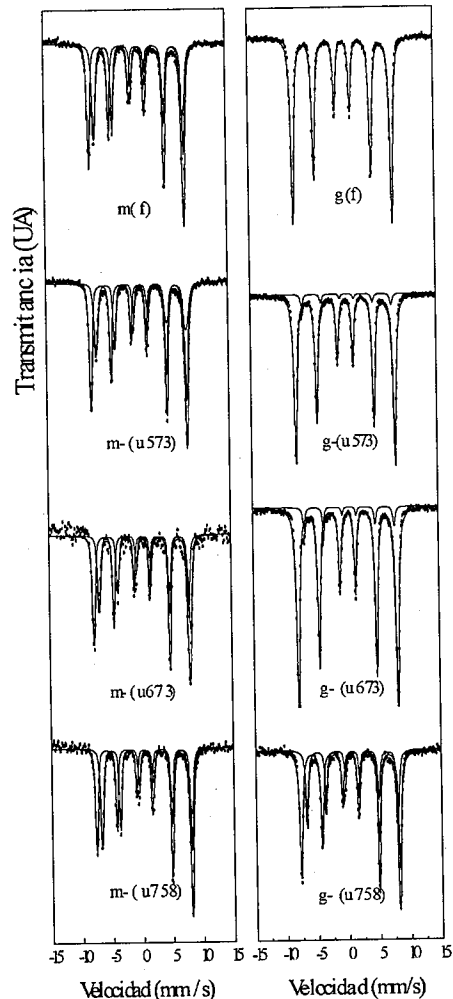


Figura 2. Espectros Mossbauer de los sólidos frescos y usados en la reacción.

Tabla 1 a. Parámetros Mossbauer a 298 K del catalizador g(f) fresco y usado a diferentes temperaturas.

Especies	Parámetro ^a	g-(f)	g-(u573)	g-(u673)	g-(u758)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	H(T)	49.7±0.1	49.8±0.1	50.0±0.1	49.7±0.1
	δ (mm/s)	0.32±0.01	0.38±0.01	0.38±0.01	0.38±0.01
	2 ϵ (mm/s)	0.01±0.01	-0.01±0.01	-0.01±0.01	-0.03±0.01
	%	100±1	95±1	93±3	68±3
Fe^{2+}	H(T)	-----	45.0±0.2	45.4±0.1	45.8±0.1
	δ (mm/s)	-----	0.68±0.03	0.70±0.02	0.72±0.01
	2 ϵ (mm/s)	-----	0.00*	0.00*	0.02±0.01
	%	-----	5±2	7±2	32±2

^aTodos los corrimientos isoméricos están referidos a $\alpha\text{-Fe}$ a 298 K. *Parámetro fijado durante el ajuste.

Tabla 1 b. Parámetros Mossbauer a 298 K del catalizador m(f) fresco y usado a diferentes temperaturas.

Especies	Parámetro ^a	m-(f)	m-(u573)	m-(u673)	m-(u758)
Fe_3O_4	H _A (T)	48.7±0.1	49.3±0.1	49.6±0.1	48.9±0.1
	Sitio tetraédrico δ_A (mm/s)	0.29±0.01	0.30±0.01	0.33±0.02	0.29±0.01
	octaédrico $2\epsilon_A$ (mm/s)	-0.02±0.01	-0.02±0.01	0.01±0.01	-0.03±0.01
	%	51±1	60±1	58±1	48±1
Fe_3O_4	H _B (T)	45.7±0.1	46.1±0.1	45.8±0.1	46.0±0.1
	Sitio octaédrico δ_B (mm/s)	0.66±0.01	0.67±0.01	0.64±0.02	0.68±0.01
	2 ϵ_B (mm/s)	0.01±0.01	0.01±0.01	0.00±0.01	0.02±0.01
	%	49±1	40±1	42±1	52±1

^aTodos los corrimientos isoméricos están referidos a $\alpha\text{-Fe}$ a 298 K.

La deposición de coque fue descartada de forma indirecta realizando el balance de C entre la masa de etanol consumido y la masa de productos carbonosos obtenidos. También se descartó de forma experimental mediante la realización de TGA (no mostrados) a los sólidos luego de ser utilizados en la reacción.

En el gráfico 5 puede verse la variación de la conversión con la temperatura para ambos catalizadores en el rango de temperaturas estudiado. La conversión fue definida de la siguiente manera:

$$C(\%) = \frac{\text{etanol consumido} \times 100}{\text{etanol alimentado}}$$

Observando este gráfico puede verse que ambos catalizadores presentan similitud en el grado de conversión de etanol a las tres temperaturas en que fueron utilizados, alcanzando un valor máximo de 97% para los dos sólidos a la temperatura de 758 K. La similitud de las conversiones permite descartar efectos de la misma sobre los diagramas de selectividad.

En la figura 2 se muestran los espectros Mossbauer de los sólidos luego de ser utilizados en los tests catalíticos. Según la temperatura del ensayo, los sólidos fueron denominados: m-(u573), m-(u673) y m-(u758) cuando se utilizó Fe_3O_4 y g-(u573), g-(u673) y g-(u758) cuando se utilizó $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cuando se emplea maghemita, a medida que se incrementa la temperatura de reacción comienza a observarse un hombro sobre el flanco derecho del pico mas negativo cuya intensidad crece a medida que aumenta la temperatura. Finalmente, a 758 K pueden distinguirse claramente dos sextupletes parcialmente superpuestos sobre el lado de las velocidades negativas y totalmente superpuestos en los picos correspondientes a las velocidades positivas. Estos espectros fueron ajustados con dos sextupletes: el de mayor campo hiperfino corresponder a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (9), mientras que el de menor campo corresponde a iones Fe^{2+} ubicados en sitios octaédricos. En el sólido g-(u758) la relación de áreas entre sextupletes alcanza un valor máximo, comparado con los sólidos usados a 573 y 673 K, debido a una mayor presencia de iones Fe^{2+} en este sólido. Esto indicaría que la cantidad creciente de H_2 (como lo demuestran las figuras 3 y 4) que se genera en la reacción y la mayor temperatura producen las condiciones adecuadas para reducir en mayor medida a los iones Fe^{3+} ubicados en los sitios octaédricos hasta obtener una magnetita no estequiométrica de fórmula $\text{Fe}_{2.87}\text{O}_4$. Los espectros Mossbauer del catalizador Fe_3O_4 usado en la reacción a las tres temperaturas mencionadas muestran dos sextupletes parcialmente superpuestos en la zona de las velocidades negativas y totalmente superpuestos en la región de las velocidades positivas. Según los parámetros hiperfinos de los ajustes que se muestran en la Tabla 1, se trata en todos los casos de la fase magnetita (9). La diferencia entre estos sólidos es la variación de la estequiometría de la magnetita resultante. Para el caso del

sólido fresco es $\text{Fe}_{2.91}\text{O}_4$ y varía para los usados a 573, 673 y 758 K según $\text{Fe}_{2.87}\text{O}_4$, $\text{Fe}_{2.87}\text{O}_4$ y $\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ respectivamente. Esto indicaría que a la menor temperatura el sólido sufre una oxidación que es revertida a medida que se va generando mayor cantidad de hidrógeno y además aumenta la temperatura. La semejanza en la estequiometría de los sólidos g-(u758) y m-(u758) explica la similitud en los diagramas de selectividad obtenidos, ya que a esta temperatura, finalmente, se estaría en presencia de un mismo catalizador.

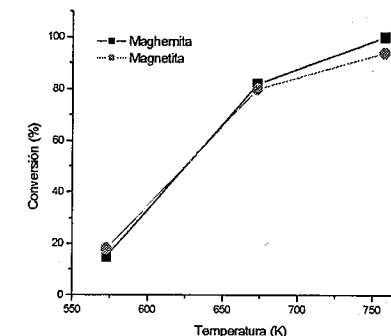


Figura 5. Conversión de etanol en función de la temperatura para cada catalizador.

Conclusiones

En el presente trabajo se ha demostrado que los dos óxidos de Fe empleados (Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) poseen una buena actividad en la reacción de hidrotartratamiento de etanol, alcanzándose conversión completa a 758 K. Además, la magnetita muestra la mas interesante producción de H_2 . Si bien la misma no alcanza los valores óptimos (2.1 vs. ≈ 5) se espera una mejoría con el agregado de dopantes.

El bajo nivel de CO obtenido probablemente se debe a la importancia de la reacción de "water-gas-shift" que disminuye la cantidad de CO y aumenta la producción de H_2 . El mismo proceso estaría ocurriendo cuando se usa $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ya que aún a la menor temperatura se produce Fe^{2+} que debe encontrarse en la superficie del sólido, de manera tal que, al menos, deben existir zonas superficiales con estructura de magnetita, capaces de producir esta reacción. Esto conduce a pensar que si se lograra aumentar la eficiencia de los sólidos en la

reacción de "Water-Gas-Shift" utilizando dopantes, sería posible obtener un H₂ "limpio" que potencialmente podría ser utilizado en celdas de combustible.

Referencias Bibliográficas

1. *Hidrógeno y la energía del futuro*, R.A. Dubois; R.P.J. Perazzo y W.E. Triacca, Ed.; Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Academia Nacional de Ingeniería, Buenos Aires, 2004.
2. L.F. Brown, *Int. J. Hydrogen Energy* 2001, 26, 381.
3. J. Llorca; P. Ramírez de la Piscina; J. Sales and N. Homs *Chem. Commun.*, 2001, 641-642.
4. F. Haga; T. Nakajima; H. Miya and S. Mishima *Catal. Lett.*, 1997, 48, 223.
5. N. Iwasa and N. Takezawa *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, 64, 2619.
6. J.C. Amphlett; S. Leclerc; R.F. Mann; B.A. Pepley and P.R. Roberge in *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. 33rd*, Colorado Springs, USA, 1998.
7. N. Fellenz; A.M. Alvarez; J.F. Bengoa; N.G. Gallegos; M.V. Cagnoli y S.G. Marchetti in *Proc. of XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Isla Margarita, Venezuela, 2002, CD p.2230.
8. M. do Carmo Rangel and F. Galembek *J. Catal.* 1994, 145, 364-371.
9. *Mössbauer Spectroscopy and Application in Geology*, R.E. Vandenberghe, International Training Center for Post-Graduate Soil Scientist, Belgium, 1991, 4-6.
10. *Investigacion on Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide Based Catalysts*, H. Bohlbro, Copenhagen, 1969, 6.



Perovskitas LaNiO₃ modificadas com adição de cério para oxidação parcial do metano

Sania Maria de Lima^{1*}, Miguel Antonio Peña², José Luis García Fierro², José Mansur Assaf¹

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Via Washington Luiz, Km 235 - São Carlos - SP, Brasil. CEP: 13565-905, Fax: (016) 3351-8266, e-mail: psania@iris.ufscar.br, mansur@power.ufscar.br.

²Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, Cantoblando, 28049, Madrid, Espanha.

Resumo-Abstract

Catalisadores com a estrutura perovskita La_{1-x}Ce_xNiO₃ (x = 0, 0.03, 0.05, 0.4 e 0.7) foram preparados pelo método de precipitação e testados frente a reação de oxidação parcial do metano. Os catalisadores foram modificados pela substituição parcial de La por Ce, visando a inclusão de um óxido com propriedades de mudança de estado de oxidação e útil como fonte de oxigênio durante o processo reacional, conduzindo a um aumento na atividade catalítica e resistência à deposição de carbono durante a reação. Foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), redução a temperatura programada (TPR), análise termogravimétrica com atmosfera redutora (TG) e oxidação a temperatura programada (TPO). Os perfis de DRX revelaram a presença da estrutura perovskita como única fase para substituições de 0 ≤ x ≤ 0.03, ao passo que uma mistura da fase perovskita, NiO, CeO₂ e La₂NiO₄ foi observada para substituições de x ≥ 0.05. Nos ensaios catalíticos, observou-se aumento de atividade com aumento do teor de Ce. Este comportamento deve-se à presença de CeO₂ segregado no catalisador, que atua como fonte de oxigênio, podendo estocar e fornecer reversivelmente O₂.

Perovskite structure catalysts La_{1-x}Ce_xNiO₃ (x = 0, 0.03, 0.05, 0.4 and 0.7) have been prepared by precipitation and applied on partial oxidation of methane. The catalysts were modified by partial substitution of La for Ce, in order to include an oxide that can change of oxidation state and supply oxygen during the reaction process, leading to reduction of the coke formation and increasing the catalytic activity. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), thermogravimetric analysis with H₂ atmosphere (TG) and temperature programmed oxidation (TPO). X-ray diffraction profiles revealed the presence of a single perovskite structure for 0 ≤ x ≤ 0.03, while a mixture of phases as perovskite, NiO, CeO₂ and La₂NiO₄ was observed for x ≥ 0.05. The observed activity increase with the Ce amount was due to the presence of segregated CeO₂ that can store and supply O₂ during the reaction, acting as source of the necessary oxygen for the oxidation reaction.

Introdução

O grande interesse na exploração de gás natural, junto com o aumento da demanda por energia e derivados químicos que podem ser gerados a partir de gás de síntese, tem incentivado o desenvolvimento de processos para produção de CO e H₂. A reforma a vapor do metano, que é a tecnologia mais desenvolvida, é altamente endotérmica e utiliza reatores em que somente 40% da energia fornecida é consumida pela reação (1). Um processo que se mostra promissor para substituir a reforma a vapor é a oxidação parcial do metano. Esta reação é suavemente exotérmica e produz gás de síntese com razão molar H₂/CO de 2:1, que pode ser diretamente usado na síntese do metanol ou na reação de Fischer-Tropsch (2).

Vários catalisadores de metais nobres suportados (Rh, Pt, Ru, Pd) ou de Ni têm mostrado alta conversão e alta seletividade para CO e H₂ (3-5). Embora, nestes estudos óxidos irredutíveis como Al₂O₃, SiO₂ e MgO tenham sido usados como suportes, sua substituição por óxidos redutíveis pode resultar em benefícios adicionais no processo. Dentre estes catalisadores, os metais nobres mostraram melhor desempenho quando comparado ao Ni, pois este último desativa-se rapidamente devido à volatilização do níquel metálico e à deposição de carbono. No entanto, o alto custo dos metais nobres torna atrativo o desenvolvimento de catalisadores de Ni para utilização industrial. Um dos desafios consiste em torná-lo mais resistente à deposição de carbono. Tem sido reportado que a adição de óxidos de metais alcalinos ou

alcalinos terrosos e de lantanídeos (6) ou a utilização de espécies metálicas altamente dispersas (7) sobre o suporte contribuem para a redução da formação de carbono, aumentando a estabilidade catalítica.

Nos anos recentes, grande atenção tem sido dada a sistemas com estrutura perovskita, com fórmula geral ABO_3 (onde A e B são usualmente cátions metálicos de terras raras e metais de transição, respectivamente), uma vez que o uso de precursores com estrutura perovskita não somente satisfaz as exigências de estabilidade, mas também, através da redução dos cátions do sítio B que estão distribuídos na estrutura, resultam na formação de catalisadores com partículas metálicas estáveis e bem dispersas (6). As maiores atividades catalíticas reportadas na literatura para a oxidação parcial do metano foram exibidas por perovskitas baseada nos metais de transição de Mn ou Co ($LaMnO_3$ e $LaCoO_3$) parcial ou totalmente substituídas com Ca, Fe, Mg ou Cr (8). Perovskitas contendo Ni e lantanídeos também têm sido utilizadas para a reação de oxidação parcial do metano, pois apresentam como vantagem uma alta dispersão do Ni na estrutura (9). Além disso, tem sido observado também que a substituição de La por Ce ($La_{1-x}Ce_xMO_3$, onde M é Co, Mn ou Fe) resulta em aumento da atividade em reações envolvendo oxigênio (10-11).

No presente trabalho, óxidos tipo perovskita, de fórmula geral $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ ($x=0, 0,03, 0,05, 0,4$ e $0,7$) foram preparados, caracterizados e testados como catalisadores para reação de oxidação parcial do metano, visando a inclusão de um óxido que apresente flexibilidade de mudança do estado de oxidação, propriedade apresentada pelo CeO_2 e útil como fonte de oxigênio durante o processo reacional, podendo estocar e fornecer reversivelmente grandes quantidades de oxigênio.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de precipitação. Uma solução aquosa contendo quantidades pré-determinadas de nitratos de La e Ni (com ou sem Ce, em quantidades necessárias) foi adicionada rapidamente sobre uma solução aquosa de carbonato de sódio, sob agitação vigorosa. O precipitado resultante foi submetido a um processo de lavagem por filtração a vácuo, para remoção de eventuais íons contaminantes que restaram da precipitação. Após a lavagem, o material foi seco em estufa a $60^\circ C$ por 20 horas, desaglomerado e, em seguida, submetido a duas etapas de calcinação: $550^\circ C$ por 3 horas, e $900^\circ C$ por 10 horas, para a obtenção da estrutura final.

Caracterização dos catalisadores

A estrutura do catalisador foi confirmada por difração de raios-X (DRX), pelo método do pó em um Difratômetro SIEMENS D5005 com radiação $CuK\alpha$. Os

espectros de raios-X foram comparados com os padrões JCPDS.

Informações sobre a redutibilidade das espécies oxidadas foram obtidas através de medidas de redução a temperatura programada (TPR). As análises de TPR e TPO foram realizadas em um equipamento Micromeritics TPD/TPR 2900 equipado com detector de condutividade térmica. Foram usadas 30 mg de amostra, a qual foi reduzida com 10% H_2/Ar com fluxo total de 50 $mLmin^{-1}$ a uma velocidade de aquecimento de $10^\circ Cmin^{-1}$ da temperatura ambiente até $900^\circ C$. A amostra reduzida foi resfriada até a temperatura ambiente sob fluxo de H_2/Ar e logo depois foi oxidada em uma mistura de 3% O_2/He ($50 mLmin^{-1}$) com a mesma velocidade de aquecimento ($10^\circ Cmin^{-1}$) da temperatura ambiente até $1000^\circ C$.

A análise termogravimétrica com atmosfera controlada foi realizada em uma termo-balança Mettler Toledo TGA/SDTA851e, usando 200 $mLmin^{-1}$ de N_2 como gás de arraste e 20 $mLmin^{-1}$ de oxigênio ou hidrogênio como gás reativo. As amostras foram previamente aquecidas em uma mistura de O_2/N_2 a uma velocidade de aquecimento de $10^\circ Cmin^{-1}$, desde temperatura ambiente até $900^\circ C$, para a remoção dos carbonatos. Após este tratamento foi resfriada a temperatura de $100^\circ C$ sob o fluxo do mesmo gás, sendo a mistura de gases trocada para H_2/N_2 para a realização da termogravimetria de H_2 . Nesta atmosfera redutora, a análise foi realizada com velocidade de aquecimento de $10^\circ Cmin^{-1}$ até a temperatura de $1000^\circ C$.

Testes de atividade catalítica

A reação foi realizada em micro-reator tubular de leito fixo de quartzo, sobre 100 mg de catalisador, reduzido in situ, a $5^\circ Cmin^{-1}$ em $700^\circ C$ por 5 h, sob fluxo de H_2 , com alimentação de metano (temperatura e pressão ambientes) a uma vazão de 40 $mLmin^{-1}$ e de ar sintético a uma vazão de 107,5 $mLmin^{-1}$. A razão de alimentação CH_4/O_2 adotada foi de 2:1. O ensaio de oxidação se deu resfriando o reator em intervalos de $50^\circ C$, de $700^\circ C$ até a mais baixa temperatura na qual o catalisador ainda se mostrava ativo para oxidação parcial. Os produtos da reação foram identificados em cromatógrafo a gás GC-3800-VARIAN, com dois TCDs e colunas de separação empacotadas Porapak N e Peneira Molecular 13X.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

As análises de DRX das perovskitas sintetizadas estão mostradas na Figura 1. Estas indicam, para amostra livre de cério, que a condição de calcinação utilizada foi suficiente para a formação da estrutura perovskita. No entanto, para valores de $x \geq 0,05$, aparecem, além dos picos referentes à estrutura perovskita, linhas de difração de NiO, CeO_2 e de uma fase adicional espinélica tipo La_2NiO_4 , com intensidades aumentando com x. Além

disso, em $x = 0,05$ são observados picos referentes à fase $La_2O_2CO_3$ e o principal pico da fase La_2NiO_4 , que aparece com maior intensidade do que nos outros compostos. Segundo García de La Cruz *et al.* (12), a presença da fase $La_2O_2CO_3$ é atribuída à exposição da perovskita ao ambiente por longos períodos de tempo, uma vez que o íon La^{3+} tende a ser carbonatado nestas condições.

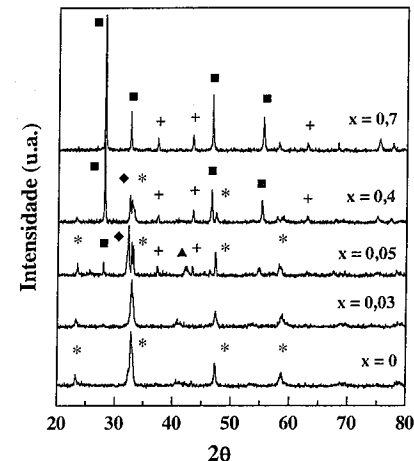


Figura 1. Difratomogramas para $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ sintetizadas pelo método citrato. $LaNiO_3$ (*), CeO_2 (■), NiO (+), La_2NiO_4 (♦) e $La_2O_2CO_3$ (▲).

Em $x = 0,4$, a intensidade das linhas de difração da perovskita diminui drasticamente, enquanto as linhas características da fase NiO tornam-se mais intensas e da fase La_2NiO_4 tornam-se menos intensas, quando comparadas com $x = 0,05$. Em adição, esta amostra exibe linhas de difração muito intensas referentes à fase óxido de cério, que pode ser indexada como estrutura tipo CeO_2 com simetria de face centrada (13). Nesta estrutura, os cátions formam uma face cúbica centrada, com os átomos de oxigênio localizados nos sítios tetraédricos. O pico de difração a $32,5^\circ$ que aparece na amostra com $x = 0,4$, que identifica a fase La_2NiO_4 , também é característico da fase CeO_2 . Pode-se constatar também que $x = 0,4$ é o máximo valor da série na qual a formação da estrutura perovskita é observada, uma vez que para valores de $x \geq 0,7$ somente as fases cristalinas de NiO e CeO_2 foram detectadas, não havendo mais a formação da estrutura perovskita.

Em trabalho prévio (14), foi mostrado que a solubilidade do cério na perovskita $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ é limitada para uma faixa de $x < 0,05$, provavelmente devido ao método de preparação utilizado e à alta temperatura de calcinação necessária para a formação da

estrutura. Segundo os resultados aqui apresentados, isto também é válido para perovskitas contendo níquel.

A presença da fase de La_2NiO_4 juntamente com a família dos óxidos tipo $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ em substituições tão baixas como $x = 0,05$ não é surpresa, pois os óxidos de La-Ni tendem a desenvolver perovskitas deficientes em oxigênio, formando uma superestrutura de fórmula geral $La_nNi_mO_{3n+1}$ (15). Apesar de muitos dos cátions 3d levarem à formação destas fases tipo $A_nB_mO_{3n+1}$, a família das perovskitas com níquel tem sido uma das menos estudadas devido a dificuldade para estabilizar este elemento com dois estados de oxidação.

Nos compostos do presente trabalho, como indicam os resultados das análises de DRX, a substituição de La^{3+} por Ce^{4+} gerou CeO_2 , NiO e La_2NiO_4 , pois, ao aumentar o conteúdo de Ce, este não consegue mais ser totalmente inserido na estrutura perovskita devido à sua baixa solubilidade, ficando uma parte segregada e interferindo na taxa de formação da fase perovskita.

Para obter informações sobre a redutibilidade das espécies e identificar a temperatura na qual deve ser feita a ativação dos catalisadores, foram realizadas análises de TPR (Figura 2). Segundo Provendier *et al.* (16), a perovskita $LaNiO_3$ ($x = 0$) apresenta dois picos de redução: o primeiro correspondente à formação de $La_2Ni_2O_5$, ou seja, resulta da redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} , e o segundo, da redução de Ni^{2+} para Ni^0 que se mantém suportado sobre óxido de lantânio.

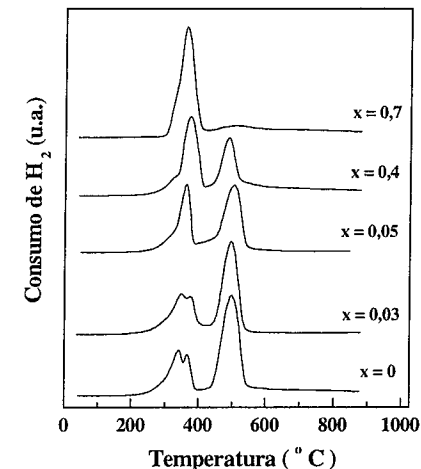


Figura 2. Perfis de Redução a Temperatura Programada para os catalisadores $La_{1-x}Ce_xNiO_3$.

Na Figura 2 observa-se para valores de $0 \leq x \leq 0,4$, três picos de consumo de hidrogênio ($300^\circ C-355^\circ C$, $360^\circ C-380^\circ C$ e $500^\circ C$). Observa-se também uma forte influência do grau de substituição sobre as áreas dos

picos de redução. O pico em baixa temperatura é devido à redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} e na temperatura mais alta está associado, de acordo com os dados reportados pela análise termogravimétrica a seguir, à redução de Ni^{2+} para Ni^0 . A intensidade do pico de redução intermediário e adicional (360-380°C) tende a aumentar com o aumento de x.

Quando a estrutura perovskita é a única fase, a relação da área do segundo pico com a área do primeiro da análise de TPR deve ser igual a 2.0. Se este valor está abaixo da razão estequiométrica, pode-se supor que juntamente com a estrutura houve a formação de óxido segregado, neste caso NiO, que ao se reduzir contribui para o aumento de área do primeiro pico. Portanto, baseando-se nesta relação de áreas e observando que o primeiro pico de redução diminui (desaparecendo em $x = 0,7$, onde não há estrutura perovskita) e o pico intermediário aumenta com o aumento de x, pode-se dizer que este pico intermediário está associado com a redução de uma pequena proporção da fase de NiO segregada, embora esta fase não tenha sido identificada por difração de raios-X nas amostras com $x = 0$ e 0,03. Esta interpretação também é suportada pelos difratogramas de DRX, que mostram a presença de pequenas quantidades de fase cristalina NiO para $x \geq 0,05$. Supostamente, uma fase cristalina de NiO altamente dispersa deve estar presente nas amostras com $x = 0$ e 0,03, porém a capacidade de detecção do DRX é limitado a cristais com tamanhos acima de 4 nm. García de La Cruz *et al.* (12) estudando perovskitas do tipo $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ observaram, para $x \geq 0,05$, a formação de óxidos segregados de Ni e Sr além da fase perovskita e notaram nas curvas de TPR que o primeiro pico de redução dividia-se em dois para $x \geq 0,02$, apresentando aumento de intensidade do segundo com aumento de x. Associaram este pico com a redução de uma pequena quantidade de NiO segregado, embora este não tenha sido identificado por DRX. A presença desta fase foi suportada por análise de XPS que mostrou a existência de íons Ni^{2+} em proporção significativa na superfície do catalisador junto com íons Ni^{3+} .

Em $x = 0,4$ é possível observar praticamente o desaparecimento do primeiro pico, um aumento na área do pico intermediário e um decréscimo de intensidade do segundo pico de redução. Nesta amostra, como indicado nas análises de DRX, a formação da estrutura perovskita ocorre em menor intensidade, pois juntamente com ela ocorre a formação dos óxidos segregados de Ni e Ce e da estrutura La_2NiO_4 . Na análise de TPR desta amostra não é possível separar os sinais de redução da perovskita e do NiO, pois estes podem estar se reduzindo na mesma faixa de temperatura. Assim, no primeiro pico de redução ocorre simultaneamente a redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} da estrutura perovskita, a redução de Ni^{2+} para Ni^0 do NiO e também a redução de Ni^{2+} para Ni^0 da estrutura espinélica. No segundo pico podem coexistir as reduções

de Ni^{2+} para Ni^0 , tanto da estrutura perovskita como da fase espinélica.

Análise termogravimétrica com fluxo de hidrogênio (Figura 3) foi utilizada para confirmar a análise de redução a temperatura programada e buscar informações sobre estrutura que não são possíveis de serem observadas no TPR. A amostra livre de cério ($x = 0$) mostra três passos de redução bem definidos a 260°C-340°C, 350°C-380°C e 445°C-540°C. Como no primeiro passo de redução ocorre um terço do total da perda de massa, este está associado com a redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} ($LaNiO_3 + 0,5 H_2 \rightarrow LaNiO_{2,5} + 0,5 H_2O$). Segundo García de la Cruz *et al.* (12), a estrutura perovskita continua preservada no final do primeiro passo de redução e só no segundo passo (445°C-540°C) formam-se Ni^0 e La_2O_3 ($LaNiO_{2,5} + H_2 \rightarrow La_2O_3 + Ni^0 + H_2O$).

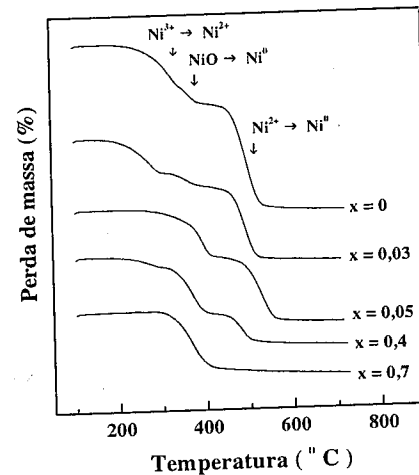


Figura 3. Perfis da Análise Termogravimétrica de H_2 para os catalisadores de $La_{1-x}Ce_xNiO_3$.

As curvas de perda de massa também apresentam um passo de redução intermediário, como já visto nas análises de TPR. Relacionando as perdas nas três etapas de redução e sabendo que, quando há a presença da estrutura perovskita esta perda de massa, relacionada com a redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} , tem que ser a metade da relacionada com a redução de Ni^{2+} para Ni^0 , é possível confirmar o que já foi observado com a análise de TPR, ou seja, que o passo de redução intermediário está relacionado com a redução de NiO.

A análise de oxidação a temperatura programada foi realizada com os catalisadores reduzidos para investigar a estabilidade destes sistemas em oxigênio (Figura 4). Os perfis de TPO mostram que a oxidação ocorre em dois passos ($x \leq 0,03$). O consumo de oxigênio relativo ao

primeiro pico (300°C) sugere que o níquel metálico é reoxidado para Ni^{2+} ($LaNiO_{2,5}$) e o segundo em 760°C sugere que o Ni^{2+} é reoxidado para Ni^{3+} simultaneamente com a reação de estado sólido para regenerar a estrutura perovskita. A medida que aumenta o teor de cério, aumenta a quantidade de óxidos segregados como NiO e CeO_2 com a estrutura perovskita. Portanto, em $x = 0,05$, o ombro observado junto com o primeiro pico pode ser associado com a oxidação de Ni^0 para Ni^{2+} para posterior formação da estrutura perovskita e o segundo pico do ombro com a oxidação de Ni^0 para Ni^{2+} tanto para a regeneração da fase de NiO como da fase espinélica de La_2NiO_4 . Observa-se também que a intensidade do primeiro pico de oxidação diminui com o aumento do teor de cério, indicando que este realmente está relacionado com a oxidação de Ni^0 para Ni^{2+} para posterior formação da estrutura perovskita e não com a formação de NiO.

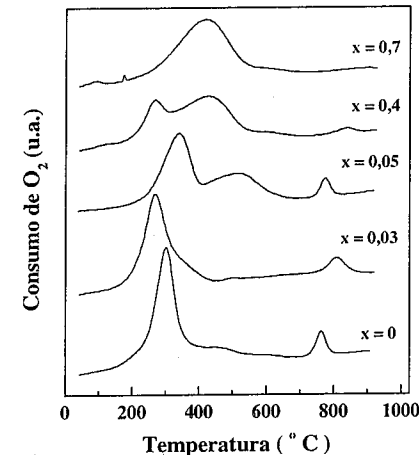


Figura 4. Perfis de Oxidação a Temperatura Programada para os catalisadores de $La_{1-x}Ce_xNiO_3$.

Em $x = 0,4$ observa-se a redução de intensidade do primeiro ombro e o aumento de intensidade do segundo ombro, juntamente com o deslocamento dos mesmos para a esquerda, indicando que a oxidação do níquel quando este está fora da estrutura perovskita ocorre em temperaturas mais baixas.

Testes de atividade catalítica

Os resultados dos ensaios de atividade catalítica, para a reação de oxidação parcial do metano, estão apresentados nas Figuras 5, 6 e 7. A Figura 5 mostra que o aumento da temperatura leva ao aumento da conversão de metano. Acima de 450°C-500°C, um aumento da temperatura leva também ao aumento do rendimento a

CO (Figura 6). Para $x = 0,7$, este aumento ocorre acima de 350°C. Esta é a temperatura de ignição das reformas a vapor e seca, o que aponta para o fato da oxidação parcial ser resultado da seqüência de etapas representadas pela oxidação total seguida das reformas seca e a vapor. Pode-se sugerir que a oxidação total, mesmo em baixas temperaturas, praticamente atinge seu equilíbrio, pois não foi observada variação significante na fração molar de oxigênio na saída do reator, sendo este totalmente consumido, em qualquer temperatura estudada.

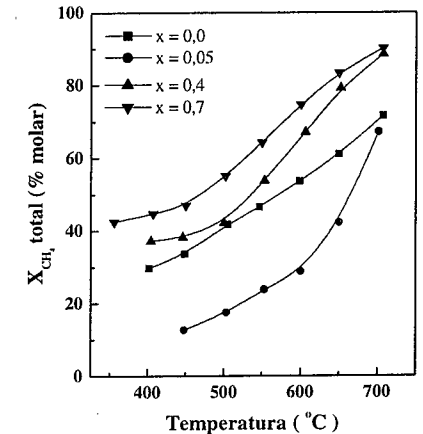


Figura 5. Conversão total de CH_4 versus temperatura de reação para os óxidos tipo $La_{1-x}Ce_xNiO_3$.

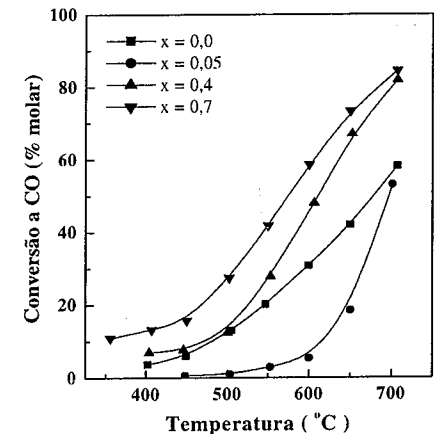


Figura 6. Conversão de CH_4 a CO versus temperatura de reação para os óxidos tipo $La_{1-x}Ce_xNiO_3$.

É possível observar que a substituição parcial de La por Ce (exceto para $x=0.05$) levou ao aumento de conversão. Como foi observado, com o aumento do teor de Ce, devido à sua baixa solubilidade, obtém-se a formação de óxidos segregados, não se observando mais a presença da estrutura perovskita em $x = 0,7$. O aumento de conversão pode ser devido à presença de CeO_2 na forma segregada, atuando como fonte de oxigênio durante o processo reacional. O desvio de comportamento no valor de conversão para $x = 0,05$ pode ser explicado pela presença da fase La_2NiO_4 em maior quantidade que nos outros catalisadores, uma vez que esta é mais estável que a fase LaNiO_3 , resultando em decréscimo na quantidade de Ni reduzido.

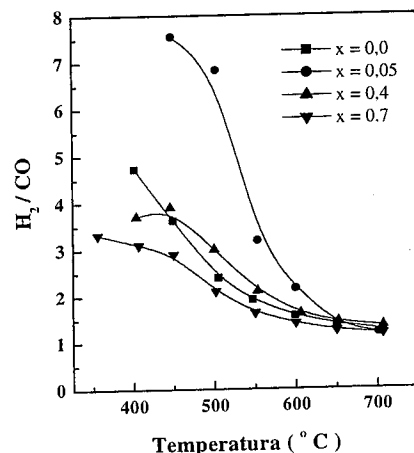


Figura 7. Razão H_2/CO versus temperatura de reação para os óxidos tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$.

Da Figura 7 é possível observar que a razão H_2/CO diminuiu com o aumento da temperatura. Como a reação de oxidação parcial deve estar se processando via mecanismo de dois passos, pode estar ocorrendo a combustão de uma parte do metano, seguida pelas reações de reforma seca e a vapor e, provavelmente, ocorrendo também a reação de deslocamento gás-água. Esta última é exotérmica, sendo favorecida a baixas temperaturas. Como ocorre primeiro a combustão do metano, a água produzida pode ser consumida pela reforma a vapor e pela reação deslocamento gás-água, que tem H_2 como produto e consome CO . Isto pode explicar a alta razão H_2/CO em baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura a reversa da reação de deslocamento é favorecida, com consumo de H_2 e formação de CO , resultando em queda da razão H_2/CO .

Conclusões

Segundo os resultados de DRX, os óxidos tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ apresentaram estrutura perovskita como única fase para substituições com $0 \leq x \leq 0,03$, ao passo que uma mistura da fase perovskita, NiO , CeO_2 e La_2NiO_4 foi detectada para substituições $x \geq 0,05$. No entanto, a presença de NiO juntamente com a estrutura perovskita foi observada já em $x = 0$ através das análises de TPR e TG-H_2 . A substituição parcial de La por Ce (exceto para $x = 0.05$) levou ao aumento da atividade catalítica. Isto ocorre devido a presença de CeO_2 segregado, que pode estar reduzindo a Ce_2O_3 e oxidando parcialmente o metano para gás de síntese, na ausência do oxigênio.

Agradecimentos

S. M. Lima agradece ao suporte financeiro do CNPq pela bolsa de Doutorado cedida.

Referências Bibliográficas

- P. Viparelli; P. Villa; F. Basile; F. Trifirò; A. Vaccari; P. Nanni; M. Viviani *Appl. Catal. A* **2005**, 280, 225.
- R. Jin; Y. Chen; W. Li; W. Cui; Y. Ji; C. Yu; Y. Jiang *Appl. Catal. A* **2000**, 201, 71-72.
- V.R. Choudhary; A.M. Rajput; B. Prabhakar *J. Catal.* **1993**, 139, 326.
- D. Dissanayake; M.P. Rosynek; K.C.C. Kharas; J.H. Lunsford *J. Catal.* **1991**, 132, 117.
- D.A. Hickman; L.D. Schimidt *J. Catal.* **1992**, 138, 267.
- L. Cao; Y. Chen; W. Li *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 107, 467.
- C.H. Bartholomew; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1982**, 24, 67.
- S.C. Tsang; J.B. Claridge; M.L.H. Green *Catal. Today* **1995**, 23, 3-15.
- J.W. Nam; H. Chae; S.H. Lee; H. Jung; K.Y. Lee. in: A. Parmaliana (Eds), *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam. **1998**, 119, 843.
- T. Nitadori; S. Kurihara; M. Misono *J. Catal.* **1986**, 98, 221.
- K. Tabata; I. Matsumoto; S. Kohiki; M. Misono *J. Mater. Sci.* **1987**, 22, 4031.
- R.M. García de la Cruz; H. Falcón; M.A. Peña; J.L.G. Fierro *Appl. Catal. B* **2001**, 33, 52.
- J.S. Bae; W.K. Choo; C.H. Lee *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 1291.
- L. Forni; C. Oliva; F.P. Vatti; M.A. Kandala; A.M. Ezerets; A.V. Vishniakov *Appl. Catal. B* **1996**, 7, 269.
- M.T. Anderson; J.T. Vaughney; K.R. Poepelmeier *Chem. Mat.* **1993**, 5, 151.
- H. Provendier; C. Petit; C. Estournès; S. Libs; A. Kiennemann *Appl. Catal. A* **1999**, 180, 163-173.



Preparação de Catalisadores de Pd/ZrO₂. Obtenção do Suporte e Avaliação Catalítica na Reação de Desidrogenação do Cicloexano.

Renata de Almeida Lima, Cramer Vieira Gomes, Marivone Nunho Sousa de Camargo Roma*

Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Departamento de Engenharia Química Rodovia Itajubá-Lorena, Km 74,5 Campinho – Lorena/SP, e-mail:marivone@dequi.com.br

Resumo-Abstract

O suporte óxido de zircônio (ZrO_2) foi obtido por precipitação gel a partir de solução aquosa de oxicloreto de zircônio em hidróxido de amônia, em pH constante igual a 10. O óxido de zircônio após calcinação a 573K por 6h apresentou elevada área específica superficial ($207\text{m}^2/\text{g}$). Catalisadores de paládio com teores metálicos variáveis entre 0,5 e 3%, em massa, suportado em óxido de zircônio foram preparados empregando-se o método de impregnação incipiente e cloreto de paládio como precursor. Após secagem a 373K por 2h e redução a 573K por 3h os catalisadores foram caracterizados quanto a descloração por condutivimetria do íon cloreto removido. A dispersão metálica do paládio nos catalisadores foi obtida empregando-se a quimissorção de monóxido de carbono a temperatura ambiente. Os catalisadores foram avaliados na reação de desidrogenação do cicloexano (C_6H_{12}) em fase gasosa a 573K. A desidrogenação do C_6H_{12} , uma reação insensível à estrutura, revelou que o emprego do óxido de zircônio como suporte promoveu materiais mais ativos quando comparados com catalisadores de Pd suportado em sílica.

Zirconium oxide was prepared by gel precipitation using zirconium oxychloride aqueous solution and ammonium hydroxide, on pH constant of 10. The zirconium oxide was calcined at 573K by 6h and showed high BET surface area ($207\text{m}^2/\text{g}$). Palladium catalysts with weight contents between 0.5 and 3% of Pd, was supported on zirconium oxide using palladium chloride and the impregnation method were incipient wetness. After drying at 373K during 2h and reduction at 573K by 3h the catalysts were characterized using conductivimetric analysis to obtain results about dechlorination. Palladium metallic dispersion was obtained by carbon monoxide at ambient temperature. The catalysts were available in the C_6H_{12} dehydrogenation reaction, in gas phase at 573K. The C_6H_{12} dehydrogenation, a reaction recognized like structure insensitive, revealed that the use of the zirconium oxide promoted materials more actives when compared with the performance of the Pd catalysts on silica.

Introdução

Catalisadores à base de paládio têm sido apontados como os materiais mais ativos em diversas reações industriais e em conversores catalíticos automotivos⁽¹⁻³⁾.

Uma das formas de melhorar a atividade dos catalisadores tem sido o emprego de óxidos com elevada área específica como suporte, o que proporciona melhor desempenho catalítico pelo aumento da área metálica superficial. Estudos recentes mostram que escolha de um suporte adequado pode ser um fator importante na atividade catalítica, já que o óxido pode tanto ser ativo nas reações como também pode interagir

com o metal ativo, proporcionando uma atividade diferenciada⁽⁴⁾. Vários são os trabalhos que têm abordado a influência do suporte sobre a atividade do catalisador.

Omar et al.⁽⁵⁾ estudaram catalisadores de paládio suportados em sílica, alumina ou titânia, preparados por impregnação incipiente e empregados na reação de oxidação do etileno. No caso dos catalisadores 10%Pd/SiO₂, preparados a partir de três diferentes precursores, PdCl₂, Pd(NO₃)₂ e Pd(NH₃)₄Cl₂, os diâmetros de partícula médio obtidos foram 13,0, 12,5 e 12,0 nm, respectivamente. Os autores observaram que a

dispersão não depende da natureza do sal precursor utilizado quando o suporte utilizado foi a sílica. Já quando do uso de alumina como suporte, a dispersão mostrou ser dependente da natureza do precursor metálico. Os autores observaram que a existência da influência do precursor sobre a dispersão está relacionada ao óxido utilizado como suporte. Os melhores resultados de atividade para a reação de oxidação do etileno foram obtidos com catalisadores de paládio suportado em sílica.

Burch & Ramli⁽⁶⁾ prepararam catalisadores 1%Pd/SiO₂ e 1%Pd/Al₂O₃ e os empregaram na redução de monóxido de nitrogênio por metano, em diferentes temperaturas de reação. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação incipiente, utilizando como precursor metálico soluções de nitrato de paládio. Os óxidos impregnados foram secados a 120°C por 4h e calcinados a 500°C por 16h. Os sistemas foram reduzidos à temperatura de 350°C por 1 hora para a análise por volumetria de hidrogênio, realizada em um aparelho estático convencional a temperatura ambiente e pressões de hidrogênio de até 10 mmHg. Resultados da técnica de quimissorção de hidrogênio mostraram ser as dispersões dos catalisadores suportados sobre alumina e sílica iguais a 28% e 19%, respectivamente. Os resultados obtidos na reação de redução do NO por CH₄ mostraram ser os catalisadores suportados sobre alumina muito mais ativos quando comparados aos catalisadores suportados sobre sílica, chegando até à conversão total em N₂ quando a temperaturas de reação foram superiores a 400°C. Considerando que os diâmetros de partícula dos materiais sugeriram a não existência de um efeito do tamanho de partícula (4,0 nm para Pd/Al₂O₃ e 5,9 nm para Pd/SiO₂), os autores propuseram que as partículas metálicas suportadas sobre óxido de alumínio seriam mais facilmente reduzidas que as suportadas sobre óxido de silício, o que estaria de acordo com a maior atividade na decomposição de NO.

Bracey & Burch⁽⁷⁾ apresentaram diversos estudos relatando a influência dos óxidos redutíveis utilizados como suporte nas propriedades catalíticas e de quimissorção dos catalisadores. Para estudar este fenômeno, os autores prepararam catalisadores contendo teor metálico 2%, em massa, de paládio suportado sobre sílica e titânia, pelo método de impregnação úmida. O precursor metálico empregado foi o PdCl₂ e os materiais foram reduzidos em diferentes temperaturas. Análises por quimissorção de hidrogênio e monóxido de carbono dos catalisadores Pd/SiO₂, reduzidos entre 200 e 500°C, apresentaram dispersão metálica em torno de 12%. Já os catalisadores suportados sobre titânia reduzidos a partir de 400°C mostraram uma diminuição da capacidade de adsorver hidrogênio e CO, o que foi explicado pela hipótese de presença de interação metal-suporte forte.

Chang et al.⁽⁸⁾ desenvolveram estudos de redução a temperatura programada sobre catalisadores com teores

de paládio de 1 a 5% suportados sobre sílica, titânia e alumina, empregando Pd(NH₃)₄Cl₂ e H₂PdCl₄ como precursores metálicos. Os métodos de impregnação utilizados foram troca iônica, para Pd/SiO₂ e Pd/Al₂O₃, e incipiente, para os catalisadores suportados em titânia. Os autores observaram que o paládio se reduz a temperaturas menores que 200°C, sendo que para temperaturas superiores a 300°C ocorre sinterização, no caso dos catalisadores suportados sobre sílica e alumina, e uma interação metal-suporte forte (IMSF), para os sistemas no qual o suporte é a titânia. Sob as mesmas condições de redução, tanto a sinterização dos catalisadores suportados quanto a de formação de IMSF seguiram a tendência: Pd/TiO₂ > Pd/Al₂O₃ > Pd/SiO₂.

Roma^(9,10) e Gomes et al.⁽¹¹⁾ prepararam catalisadores Pd/SiO₂ e Pd/Nb₂O₅ e os empregaram na reação de desidrogenação do cicloexano, realizada a 300°C. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação incipiente, utilizando como precursor metálico soluções de cloreto de paládio. Os autores observaram que o emprego da níobia como suporte levou a um aumento de cerca de 40% da frequência de rotação inicial, quando comparado aos valores obtidos com os sistemas sobre sílica.

Tradicionalmente, os catalisadores de paládio são suportados em óxidos como a alumina ou sílica, entretanto a literatura recente mostra o interesse se conhecer novos sistemas catalíticos contendo o óxido de zircônio ou zircônia.

Gandhi et al.⁽¹²⁾ apresentaram recentemente uma revisão sobre catalisadores empregados no controle de exaustão de automóveis, mostrando o evolução dos materiais estudados nos últimos 40 anos. As formulações mais avançadas destes catalisadores, visam atender a legislação que exige limites cada vez mais baixos de poluentes emitidos e maior durabilidade destes materiais. Tais necessidades têm levado ao desenvolvimento de suportes catalíticos contendo óxidos mistos de céria-zircônia que se mostraram mais estáveis termicamente⁽¹³⁾.

A zircônia é mais conhecida como um óxido que possui baixa área superficial específica e é mais cara do que os outros óxidos comumente utilizados como suporte catalítico, no entanto esta tem despertado interesse devido às suas propriedades ácidas e básicas.

Observa-se que a escolha do suporte adequado influencia nas propriedades físico-químicas do catalisador, seja devido a existência de uma interação metal-suporte, seja pela influência que este óxido possa causar sobre o precursor metálico e, por consequência, na dispersão metálica do catalisador. O objetivo deste trabalho é o de aprofundar o conhecimento de catalisadores Pd/ZrO₂ empregando uma reação insensível à estrutura, a de desidrogenação do cicloexano.

Experimental

Preparação do óxido de zircônio.

O óxido de zircônio foi preparado pelo método de precipitação gel⁽¹⁴⁾, a partir de soluções aquosas de oxicleto de zircônio 0,2N e hidróxido de amônia 6M. A precipitação foi realizada sob agitação em pH constante igual a 10. Após a precipitação o gel foi envelhecido por 16h e lavado com água destilada até a completa remoção do cloro (teste da água de lavagem com AgNO₃). O material foi secado em estufa sob vácuo a 343K e calcinado a 573K por 6h. A análise para a determinação da área superficial específica, com nitrogênio segundo o Método de BET, revelou uma zircônia com 207 m²/g.

Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores com teores iguais a 0,5%, 1%, 2% e 3% massa de Pd foram preparados pelo método de impregnação incipiente da zircônia, empregando-se soluções aquosas de cloreto de paládio (PdCl₂, Aldrich, 99%). Após a impregnação, os materiais foram secados em fluxo de oxigênio (50cm³/min) a 373K por 2h e em seguida foram aquecidos até 573K sob fluxo de nitrogênio. Nesta temperatura, os materiais foram reduzidos em fluxo de hidrogênio por 3h. Após a redução, os catalisadores foram resfriados até a temperatura ambiente em fluxo de N₂ e então apassivados por 0,5h com uma mistura gasosa contendo 2% de O₂ em N₂.

Caracterização dos Catalisadores

A quantidade de cloro residual foi determinada pela técnica de condutivimetria, realizada pela medição da condutância de um vaso coletor contendo água, na qual os gases emanados durante o tratamento térmico foram borbulhados. Para esta técnica foi utilizado um condutivímetro de marca Micronal, modelo B330.

A quantificação dos teores de paládio foram realizadas por espectrometria de absorção atômica em um espectrômetro de modelo Analyst 800 da PerkinElmer.

A área metálica de Pd superficial foi determinada por quimissorção de monóxido de carbono a temperatura ambiente. Para esta técnica foi utilizado o aparelho CHEMBET 3000.

Avaliação Catalítica

A reação de desidrogenação do cicloexano, conhecida como insensível à estrutura, foi conduzida em fase gasosa, à temperatura de 573K, a pressão atmosférica local (720mmHg) em um microreator dinâmico diferencial empregando-se uma mistura reacional com

7,3%vol C₆H₁₂ em H₂ (temperatura de saturação de 285K). As condições de operação utilizadas foram aquelas que permitiram manter os resultados das conversões do cicloexano em até 15%, de forma que a reação fosse conduzida na ausência de problemas difusionais. Antes da reação, os catalisadores foram submetidos a ativação sob fluxo de H₂ a 573K durante duas horas. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa.

Os catalisadores de Pd/ZrO₂ apresentaram atividade elevada de desidrogenação, tendo sido difícil manter as taxas de conversão menores do que 10%. Para contornar este problema a massa empregada nos testes catalíticos foi de aproximadamente 10mg de catalisador e a vazão da mistura reacional de 200 a 300 cm³/min. Para manter o leito catalítico recoberto homogeneamente foi necessário misturar zircônia ao catalisador, a fim de completar 20mg de material. Foi realizado "teste em branco" do suporte puro nas condições de reação e não foi observado produto de desidrogenação do cicloexano.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos pela condutivimetria de íon cloreto, ou seja, do cloro removido durante o tratamento de redução dos catalisadores mostraram baixas taxas de descloração, tendo sido a remoção máxima de 3,5% de cloro para o catalisador 3%Pd/ZrO₂. É conhecido o fato de que alguns suportes dificultam a remoção do cloro como a alumina e a sílica⁽¹⁵⁾, mas ainda não se tem tal informação para sistemas contendo zircônia.

Os resultados obtidos por quimissorção de monóxido de carbono são apresentados na Tabela 1, sendo a porcentagem exposta de átomos de Pd superficiais ou dispersão metálica (D) e o diâmetro médio das partículas metálicas (d_p).

Tabela 1 – Quimissorção de CO em catalisadores de Pd suportado em zircônia.

Catalisador	Y.10 ⁻¹⁸	D (%)	d _p (Å)
0,5%Pd/ZrO ₂	15,1	53	21
1%Pd/ZrO ₂	22,7	40	28
2%Pd/ZrO ₂	35,0	31	36
3%Pd/ZrO ₂	59,0	34,7	32

Y = número de átomos de Pd expostos por grama de catalisador; D = dispersão metálica; d_p = diâmetro médio das partículas metálicas, em Angstroms.

Como pode ser observado na Tabela 1, dentre os quatro catalisadores estudados o de 0,5%Pd/ZrO₂ mostrou a melhor dispersão metálica, de 53%, enquanto o aumento do teor metálico levou a uma diminuição da dispersão e conseqüente aumento do diâmetro médio das

partículas metálicas. Pode-se observar que o método empregado na deposição do paládio sobre o suporte, o de impregnação incipiente mostrou valores de dispersão maiores do que 30%, sendo este um método tradicionalmente usado pela facilidade em se alcançar os teores metálicos desejados. O diâmetro médio das partículas de paládio variou de 21 a 32 Å, tendo sido utilizado para este cálculo os dados de quimissorção de CO e a metodologia de cálculo do software TPRWin.

A Tabela 2 apresenta os resultados da reação de desidrogenação do cicloexano, em fase gasosa, realizada a 573K. Os parâmetros analisados foram a velocidade específica inicial (V_0) e a frequência de rotação inicial (FR_0), calculada pela relação V_0/Y .

Tabela 2 – Desempenho dos catalisadores suportados na reação de desidrogenação do cicloexano, a 573K.

Catalisador	$V_0 \times (10^{-18})$ (moléculas $C_6H_6/s.g_{cat}$)	FR_0 (s^{-1})
0,5%Pd/ZrO ₂	36	2,4
1%Pd/ZrO ₂	49	2,1
2%Pd/ZrO ₂	72	2,1
3%Pd/ZrO ₂	70	1,2

V_0 = velocidade específica inicial; FR_0 = frequência de rotação inicial.

Pode-se observar que os valores de frequência de rotação foram praticamente constantes, confirmando a insensibilidade da reação à estrutura da catalisador.

Em trabalho anterior já publicado⁽¹¹⁾ na avaliação de sistemas Pd/Nb₂O₅ e Pd/SiO₂ foram empregadas as mesmas condições de reação de desidrogenação do cicloexano, o que possibilita a comparação dos resultados transcritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Desempenho dos catalisadores suportados na reação de desidrogenação do cicloexano, a 573K⁽¹¹⁾.

Catalisador	$V_0 \times (10^{-18})$ (moléculas $C_6H_6/s.g_{cat}$)	FR_0 (s^{-1})
0,5%Pd/SiO ₂	5,85	0,77
2,0%Pd/SiO ₂	14,49	0,74
0,5%Pd/Nb ₂ O ₅	10,62	1,40
3,0%Pd/Nb ₂ O ₅	11,40	1,39

V_0 = velocidade específica inicial; FR_0 = frequência de rotação inicial.

Os resultados de FR_0 mostrados na Tabela 3 mostram que quando o paládio está suportado sobre sílica a atividade desidrogenante é a metade do valor de quando o suporte utilizado é a nióbia. Para explicar tal comportamento os autores sugeriram a existência de interação metal-suporte. Os resultados agora obtidos com os sistemas Pd/ZrO₂ mostrados na Tabela 2,

indicam claramente que a atividade desidrogenante do paládio foi três vezes maior se comparados os valores de FR_0 com sistemas suportados em sílica, o que leva também a hipótese de que o aumento da atividade dos catalisadores está relacionada a existência de interação metal-suporte e que a interação se dá na seguinte ordem: Pd/Nb₂O₅ > Pd/ZrO₂

Conclusões

O aumento dos valores de frequência de rotação obtidos com os catalisadores Pd/Nb₂O₅ e Pd/ZrO₂ na reação de desidrogenação do cicloexano sugere a existência de interação metal-suporte, entre o paládio e o suporte, visto que a sílica é considerada um suporte que não interage com o metal.

Agradecimentos

A FAPESP pela bolsa de iniciação científica da aluna Renata de Almeida Lima.

Referências Bibliográficas

- Brayner, R.; Viau, G.; Cruz, G. M.; Fiévet-Vincent, F.; Fiévet, F.; Bozon-Verduraz, F.; *Cat. Today*, **57**, p. 187, 2000.
- Reyes, P.; Figueroa, A.; Pecchi, G.; Fierro, J. L. G.; *Cat. Today*, **62**, p. 209, 2000.
- Intarajang, K.; Richardson, J. T.; *Appl. Catal. B*, **22**, p. 27, 1999.
- Ross, J. R. H.; Smits, R. H. H.; Seshan, K.; *Cat. Today*, **16**, p. 503, 1993.
- Omar, A.; Djega-Mariadassou, G.; Bozon Verduraz, F.; *J. of Cat.*, **60**, p. 295, 1979.
- Burch, R.; Ramli, A.; *Appl. Catal. B*, **15**, p. 49, 1998.
- Bracey, J. D.; Burch, R.; *J. of Cat.*, **86**, p. 384, 1984.
- Chang, T.-C.; Chen, J.-J.; Yeh, C.-T.; *J. of Cat.*, **96**, p. 51, 1985.
- Roma, M. N. S. C., Tese de Doutorado, UNICAMP, 1999.
- Roma, M. N. S. C.; Cunha, D. S.; Cruz, G. M.; Cobo, A. J. G.; *Braz. J. of Chem. Eng.*, **17**, p. 937, 2000.
- Gomes, C. V.; Cunha, D. S.; Roma, M. N. S. C.; Cruz, G. M. *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, p.522-527. V.1, 2003.
- Gandhi, H. S.; Graham, G.W.; McCabe, R.W. *J. of Cat.*, **216**, p. 433, 2003.
- Shelf, M.; Graham, G. W.; McCabe, R.W. in: A. Trovarelli (Ed.). *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College press, London, 2002, p.343
- Lima, R. A.; Roma, M. N. S. C. *Anais do 10º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP*, São Carlos, 2002



Preparação de membranas catalíticas - Interação da platina com grupos oxigenados das fibras de carbono

Gabriela F. Moreira^{1*}; Carlos A. Pérez¹; Cristiano P. Borges¹ e Vera Maria M. Salim¹

NUCAT/PEQ/COPPE/UF RJ; Caixa Postal 68502 – Ilha do Fundão, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.
E-Mail: gabriela@peq.coppe.ufrj.br

Resumo-Abstract

O trabalho discute o preparo de membranas catalíticas de platina suportada em fibras de carbono, adequadas para as reações de geração de hidrogênio. As fibras de carbono foram obtidas por pirólise controlada de fibras ocas poliméricas e a platina suportada pela técnica de metalização a frio. Posteriormente as fibras sofreram diferentes tratamentos químicos objetivando a inserção de grupos oxigenados para propiciar uma maior interação entre Pt/C. A estabilidade térmica das fibras foi determinada por TPO. Os grupos oxigenados presentes foram caracterizados por TPD e XPS, antes e após os tratamentos químicos. A membrana catalítica foi caracterizada por FRX, DRX e XPS. Os resultados mostraram que a fibra de carbono é termicamente estável em atmosferas de CO₂ e que na presença de O₂ a temperatura de reação não pode exceder a 550 °C. A técnica de metalização propiciou uma alta dispersão, da fase metálica mas, após tratamentos térmicos, foi observada a sinterização da platina para todas as amostras estudadas.

This work studies the preparation of platinum - carbon membrane for hydrogen generation. The carbon fibers has been produced by controlled pyrolysis of polymer hollow fiber, while Pt deposition was carried out by sputtering. By using of oxidative agents, modifications were promoted in the fibers surface seeking the insertion of oxygenated groups and an increase in the interaction between Pt and the carbon membrane. The stability of the catalyst were evaluated by applying thermal treatments. The thermal stability of the support was characterized by TPO. The oxygenated groups present on the support were identified by TPD and XPS, before and after the chemical treatments. The carbon membrane coated with platinum was characterized by FRX, DRX and XPS. The results indicated that the carbon membrane is stable in CO₂ atmosphere at high temperatures (800 °C), however in O₂ atmosphere the stability is only kept up to 550 °C. The catalysts presented high metal dispersion, however it was observed the sintering of the platinum at high temperatures. The oxidation of the membrane does not change this behavior.

Introdução

O hidrogênio é comumente citado como umas das principais fontes de energia alternativa aos combustíveis fósseis. Neste sentido o interesse no desenvolvimento de processos de geração economicamente competitivos, especialmente através da diminuição dos custos energéticos e no aumento da qualidade do produto obtido, é plenamente justificado (1).

Dentre as várias concepções alternativas para a produção de H₂ está o uso de reatores assistidos à membrana ou com membranas catalíticas, onde as membranas podem ser utilizadas conjugadas a leito catalítico ou atuarem diretamente como suporte do catalisador (membrana catalítica). Estas concepções permitem a separação do produto, o deslocamento do equilíbrio da reação, já que a membrana será seletiva somente a uns dos produtos, e a consequente utilização de temperaturas menores, aumentando o desempenho do processo.

O desenvolvimento das membranas catalíticas para a geração de H₂ apresenta diversos desafios científicos e tecnológicos. As membranas devem apresentar resistência térmica, química e mecânica, assim como uma boa interação com o metal, para conferir ao sistema as características de atividade e estabilidade necessárias (2-7) uma vez que as reações heterogêneas para geração de H₂, ocorrem em temperaturas superiores a 300 °C e em ambiente oxidante.

As membranas de carbono apresentam algumas vantagens quando comparadas com as membranas metálicas; menor custo, método versátil de preparação e inércia química.

Membranas de carbono podem ser obtidas pela pirólise controlada de polímeros orgânicos. Neste sentido desenvolveu-se, em trabalhos anteriores, uma metodologia de preparo através da variação das suas composições, dos aditivos utilizados e das condições de pirólise (5-7).

Para incorporação da fase metálica, necessária ao desenvolvimento das membranas catalíticas, as técnicas convencionais de preparo de catalisadores não são adequadas, uma vez que apenas a superfície externa das membranas deve ser recoberta pelo metal. Assim, a técnica de deposição física de metais por plasma a frio, "sputtering", mostra-se apropriada, pois permite a deposição controlada do metal com alta dispersão além de reduzir as etapas de preparação (8). Um dos desafios encontrados na confecção de membranas catalíticas de Pt/carbono é a estabilidade térmica da fase metálica. A estabilidade da fase exige uma boa interação carbono e metais nobres e, portanto, o ajuste das propriedades físico-químicas da superfície das fibras para promover esta interação.

Os registros de literatura apontam para uma baixa interação carbono-metal mostrando a baixa estabilidade térmica e a presença de fenômenos de sinterização (9-13). De acordo com a literatura, o aumento da interação de metais nobres/ suportes a base de carbono pode ser obtido com a inserção de grupos oxigenados na superfície carbonácea (9-15). Assim é necessário o desenvolvimento de técnicas para a inserção e identificação dos grupos oxigenados de ancoragem na superfície das fibras de carbono a caracterização dos grupos inseridos, a determinação específica da estabilidade térmica e da capacidade de ancoragem de cada espécie oxigenada inserida.

Uma vez que membranas de carbono diferem do carvão ativo, pela sua origem, pela sua composição mássica e de sua superfície, propriedades extremamente dependentes do processo de confecção das membranas poliméricas (polímeros, aditivos e condições de fiação) além das condições usadas nas diferentes etapas da pirólise (estabilização, carbonização e grafitação), é importante que se realize um estudo da inserção dos grupos oxigenados nestes materiais.

Em trabalhos anteriores estudamos o preparo das fibras poliméricas e de carbono (5-7) e a aplicação da técnica de metalização a frio para preparação de catalisadores Pt/Al₂O₃ (8). Realizamos também um estudo preliminar da atividade catalítica do sistema Pt/fibras de carbono, para reação de oxidação parcial de etanol onde resultados satisfatórios foram obtidos (16).

O presente trabalho focaliza o desenvolvimento de membranas catalíticas Pt/carbono, preparadas por pirólise das fibras poliméricas e pela técnica de deposição do metal por plasma, discutindo a inserção de grupos oxigenados na superfície das fibras através de tratamentos químicos. As modificações químicas da fibra são discutidas assim como a caracterização e avaliação da estabilidade do sistema Pt/membrana de carbono.

Experimental

Preparação da membrana de carbono

As membranas de carbono (suporte - MC) são preparadas a partir da pirólise controlada de fibras ocas poliméricas, a base de poli(éter imida), poli(vinil pirrolidona) e N-metil-2-pirrolidona. A metodologia de

obtenção da membrana foi estabelecida em (6). O tratamento térmico envolve a estabilização da fibra em atmosfera oxidante e a etapa de carbonização em atmosfera inerte, esquematizada na Figura 1.

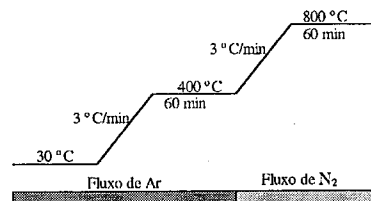


Figura 1. Desenho ilustrativo das etapas envolvidas na pirólise

Após a pirólise as fibras de carbono - preparadas com a geometria de fibras ocas -, foram submetidas a uma etapa de moagem. A opção por trabalhar com o material na forma de pó deve-se a maior facilidade para a caracterização do sistema Pt/C por DRX, usando o método de pó. Esta técnica aplicada em trabalho anterior mostrou-se adequada para acompanhamento da estabilidade térmica e processos de sinterização da fase metálica (8).

Funcionalização da membrana de carbono (suporte)

Para a inserção de grupos oxigenados na superfície da membrana de carbono, utilizou-se dois agentes oxidantes diferentes. O suporte moído (1 g) foi imerso sob agitação (25 °C) em 50 mL de diferentes soluções de H₂O₂ (10 e 30 p/p%) por 48 h (9). Como agente oxidante mais forte adotou-se HNO₃ (5 N); 0,5 g do suporte moído foi imersa em 25 mL da solução em refluxo por 3 h (10).

Preparação do catalisador

Metalizou-se aproximadamente 1 g do pó de fibra oca de carbono no Quick Auto Coater JEOL, modelo JFC-1500, pela ejeção de átomos do alvo de platina, causado pelo impacto de íons de argônio acelerados pela diferença de potencial (1kV, 0-20mA) entre o alvo e a base, sendo que a deposição sobre a superfície da amostra é homogeneizada em intervalos regulares (8).

Caracterização da membrana de carbono

As amostras da fibra de carbono pulverizadas foram caracterizadas por CHN, TPO, TPD e XPS.

A quantificação mássica de C, H e N presentes na membrana de carbono foi realizada pela técnica de Análise Elemental, empregando o equipamento Perkin Elmer 2400.

A estabilidade térmica da membrana foi avaliada por análises de oxidação à temperatura programada (TPO) acoplada à espectroscopia de massa, nas seguintes atmosferas (p/p): 5/95 O₂/He, 10/90 CO₂/He e 2,5/5/92,5 O₂/CO₂/He. As análises foram realizadas em uma unidade de testes acopladas a um Espectômetro de Massa Balzers, sendo acompanhadas as massas características da oxidação.

A caracterização dos grupos funcionais existentes na superfície dos suportes de carbono foi efetuada pela termodecomposição programada (TPd), em atmosfera inerte, acoplada à espectroscopia de massa. Os grupos oxigenados superficiais se decompõem como CO₂ e CO, assim são monitoradas as massas m/e = 44 e m/e = 28.

A técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) foi aplicada para a identificação das espécies superficiais dos diferentes suportes de carbono, assim como a composição química elementar da superfície. As análises de XPS foram realizadas no equipamento Perkin-Elmer 1257, com um tubo de Raios-X de ALKα. Os espectros foram analisados em termos de intensidades relativas e energia de ligação dos elementos C 1s (entre 299 e 279 eV) e O 1s (entre 546 e 526 eV).

Caracterização do sistema Pt/C

O teor metálico da amostra foi determinado pelo método de parâmetros fundamentais de cálculo das intensidades de Fluorescência de Raios-X (FRX), utilizando o Espectrômetro Sequencial Rigaku RIX 3100.

A análise das fases e a determinação do tamanho médio dos cristaltos de platina foi realizado através da Difração de Raios-X (DRX) usando Difractômetro Rigaku modelo Miniflex e a faixa angular analisada foi de 2° • 2° • 90°. Para avaliar a estabilidade térmica do metal as amostras foram submetidas a um aquecimento até 600 °C por 4 h e uma nova medida de DRX foi efetuada.

Foram efetuadas análises "in situ" de DRX dos catalisadores, visando-se caracterizar a interação da Pt com os diferentes suportes, tanto com o original como com os modificados. Cada amostra foi submetida a um aquecimento em etapas, da temperatura ambiente até 600 °C, na taxa de 10 °C/min sob atmosfera inerte. A amostra foi mantida nas temperaturas de 25, 100, 200, 300, 400, 500 e 600 °C no tempo de 30 min para a determinação do difratograma, na faixa angular de 10° • 2° • 80°. O equipamento usado foi um Rigaku D Max Ultima

A técnica de XPS foi aplicada para a identificação das espécies superficiais presentes nos catalisadores. Os espectros foram analisados em termos de intensidades relativas e energia de ligação dos elementos C 1s (entre 299 e 279 eV), O 1s (entre 546 e 526 eV) e Pt 4f (entre 86 e 66 eV).

Resultados e Discussão

Caracterização da membrana de carbono

A Tabela 1 apresenta os valores teóricos, com base na estrutura monomérica, e a quantificação por análise elemental dos elementos presentes na membrana de carbono, sendo que o teor de oxigênio foi calculado por diferença (17).

Comparando os teores antes e após a pirólise, observa-se um aumento no teor de oxigênio devido à primeira etapa da pirólise (atmosfera oxidante). Na segunda etapa do processo (atmosfera inerte) com as reações de desidrogenação e reticulação há um aumento do teor de C e uma diminuição do teor de H na fibra e consequente formação da fibra de carbono.

Tabela 1. Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio presentes na fibra polimérica e na fibra de carbono.

Elemento	Fibra Polimérica	Fibra de Carbono
	Teor Teórico (%)	Teor Real (%)
C	53,5	79,2
H	34,9	0,8
N	2,9	4,4
O	8,7	15,6*

*o teor de oxigênio foi calculado por diferença

Os resultados dos testes de TPO indicaram que a fibra de carbono preparada é estável termicamente, tanto em atmosferas inerte, como na presença de CO₂. A estabilidade térmica mantém-se até aproximadamente 550 °C, mesmo na presença de O₂ (16-17).

A análise por TPD dos grupos oxigenados presentes em fibra de carbono é baseada no fato de que estes grupos, quando submetidos a temperaturas elevadas, se decompõem em CO e CO₂. A liberação de CO₂ é atribuída aos grupos ácidos, que são geralmente instáveis e ligados fracamente à superfície. Para os grupos oxigenados que estão mais fortemente ligados à superfície é atribuída uma decomposição com liberação de CO; este grupo tem uma natureza menos ácida e uma maior estabilidade (9-15).

As Figuras 2 e 3 apresentam a evolução da massa de CO₂ obtida em experimentos de TPD até 800 °C, da fibra de carbono em pó, antes e após o tratamento com soluções de H₂O₂, 10 e 30% (p/p).

Os resultados apresentados na Fig. 2, mostram que o perfil do CO₂, para a amostra após a oxigenação com H₂O₂, 10% (p/p), apresenta dois picos de decomposição, e indicando a inserção de novos grupos oxigenados. Porém, a comparação com a amostra original mostra que não ocorreu um aumento substancial, em massa (quantificação das áreas), de grupos ácidos.

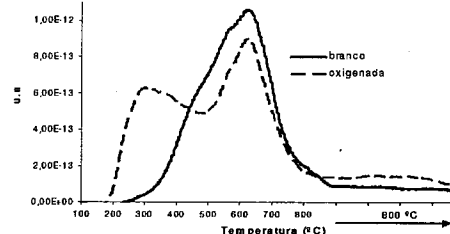


Figura 2. Evolução da massa do CO₂ em experimentos de TPD da amostra antes (branco) e após o tratamento com H₂O₂, 10% (p/p). Atmosfera inerte.

Os resultados obtidos mostraram que houve apenas a inserção de grupos funcionais com ligações fracas, liberados a partir de 200 °C, do tratamento com H₂O₂, 10%

(p/p). Na evolução da massa de CO observou-se que o tratamento com o mesmo oxidante não promoveu alterações significativas após a oxidação, não ocorrendo inserção de grupos estáveis.

Na análise do gráfico da Figura 3, nota-se a modificação na evolução do CO₂ após o tratamento, indicando inserção de grupos oxigenados. Porém, neste caso, a inserção destes novos grupos é mais efetiva, como observado pelo grande aumento da área sob a curva. A natureza química dos grupos inseridos é a mesma do tratamento com a solução mais fraca.

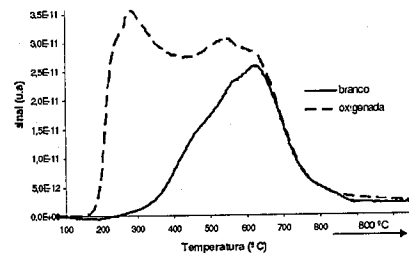


Figura 3. Evolução da massa do CO₂ em experimentos de TPD da amostra antes (branco) e após o tratamento com H₂O₂ 30% (p/p). Atmosfera inerte.

Como as reações para geração de H₂ são mais efetivas em temperaturas superiores a 400 °C, a funcionalização da superfície através de reações de oxidação com peróxido não se mostram adequadas.

As Figuras 4 e 5 apresentam, respectivamente, a evolução da massa de CO₂ e de CO, em atmosfera inerte, até 800 °C; perfis relativos ao suporte de carbono antes e após a reação de funcionalização com HNO₃ 5N. Analisando a evolução de CO₂, observa-se que ocorre uma grande inserção de grupos oxigenados, confirmando o maior poder oxidante do ácido nítrico e a modificação efetiva da superfície.

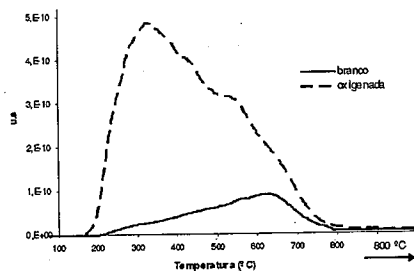


Figura 4. Evolução da massa do CO₂ em experimentos de TPD da amostra antes (branco) e após o tratamento com HNO₃ 5N. Atmosfera inerte.

Para este agente oxidante há também a inserção de grupos funcionais com ligação mais forte, como pode ser observado na Figura 5 pelo aumento da área sob a curva de CO. Com os resultados obtidos pode-se afirmar que a

funcionalização com HNO₃ é mais eficiente, pois além da maior inserção de grupos ácidos, ocorre também uma inserção elevada de grupos mais estáveis, cuja temperatura inicial de decomposição é de 400 °C.

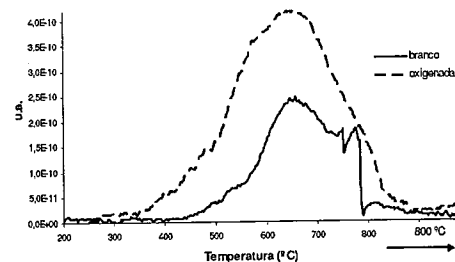


Figura 5. Evolução da massa do CO em experimentos de TPD da amostra antes (branco) e após o tratamento com HNO₃ 5N. Atmosfera inerte.

Para a determinação da composição superficial das fibras (amostra pulverizada), antes e após as modificações, foi analisada por XPS. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para a relação O/C das diferentes amostras. Pode-se observar que existe um aumento da relação O/C após o tratamento com os dois agentes oxidantes. A composição superficial de O aumenta na mesma proporção, praticamente duplicando em relação a membrana de carbono original.

Tabela 2. Composição superficial relativa dos suportes.

Amostra	Relação (área) O/C
MC	0,15
MC/H ₂ O ₂ 30%	0,30
MC/HNO ₃	0,26

Caracterização do sistema Pt/C

A Tabela 3 apresenta as diferentes amostras preparadas para o estudo da fase metálica e os teores de Pt determinado por FRX. As amostras foram preparadas utilizando exatamente a mesma metodologia como descrito acima, com os respectivos teores nominais de Pt (%): 1 (1), 1,5 (2), 1,5 (3) e 2 (4).

Testes de DRX foram utilizados para a caracterização da fase metálica presente nas fibras de carbono após a moagem e recobertas com Pt. A Figura 6 apresenta Difratogramas de Raios-X da MC e de uma amostra Pt/MC. O difratograma da MC é típico de um material amorfo, o que confirma a natureza semelhante à de materiais carbonáceos encontrados na literatura (14-15, 18). Já no difratograma da amostra Pt/MC 2 foram verificados os planos característicos da Pt metálica (19).

Tabela 3. Teor de platina em amostras Pt/C preparadas por metalização a frio.

Amostra	Teor Pt (%)	Amostra	Teor Pt (%)
Pt/MC 1	1,0	Pt/MC 4	4,1
Pt/MC 2	2,3	Pt/MC/H ₂ O ₂	2,8
Pt/MC 3	2,2	Pt/MC/HNO ₃	3,0

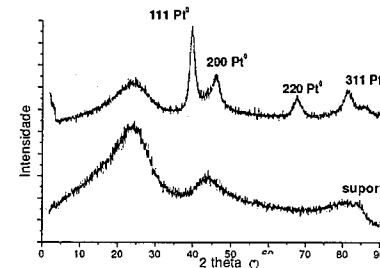


Figura 6. Difratogramas de Raios-X do suporte e da amostra Pt/MC 2.

O tamanho do cristalito do metal está relacionado como o alargamento do pico de difração. A Tabela 4 apresenta os valores encontrados (60 a 85 Å) para o cristalito de Pt, caracterizando um tamanho pequeno do cristalito e o que indica uma boa dispersão.

Tabela 4. Tamanho do cristalito da Pt no sistema Pt/MC 2.

Amostra	Teor Pt real (%)	Cristalito (Å)
Pt/MC 1	1,0	87
Pt/MC 2	2,3	58
Pt/MC 3	2,2	61

A Tabela 5 apresenta a quantificação do tamanho do cristalito de Pt, obtido por DRX, para as amostras de Pt/MC antes e após o tratamento térmico. Pode ser observado um aumento de aproximadamente três vezes em relação ao tamanho original do cristal dos catalisadores após o aquecimento, o que demonstra a sinterização do metal. Este resultado indica que a estabilidade da Pt depositada por "sputtering", bem como sua interação com a fibra de carbono, é relativamente baixa nas condições reacionais utilizadas para geração de H₂.

Para avaliar a atuação dos grupos oxigenados como âncoras de metais, foi desenvolvida uma metodologia de caracterização "in situ". Desta forma, foi possível acompanhar o crescimento do cristalito da fase e compreender o processo de sinterização da platina.

Tabela 5. Tamanho do cristalito da Pt nas amostras Pt/MC preparadas por "sputtering" - antes e após tratamento térmico

Amostra	Pt real (%)	Cristalito (Å)	
		Antes Trat. Térmico	Depois Trat. Térmico
Pt/MC 2	2,3	58	192
Pt/MC 3	2,2	61	181

A Figura 7 exemplifica um dos Difratogramas de Raios-X "in situ" obtidos para as amostras estudadas. Pode ser observado o afinamento dos picos de difração da Pt a medida que a temperatura é aumentada de 25 °C até 600 °C, ilustrando a mobilidade da Pt suportada na fibra a sua sinterização.

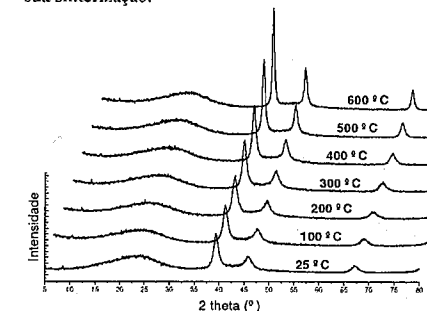


Figura 7. Difratogramas de raios-x "in situ" da amostra Pt/MC 4, até a temperatura de 600 °C.

Para uma melhor compreensão foram quantificados o tamanho de cristalitos de Pt nos diferentes suportes oxigenados metalizados, Tabela 6. A análise dos dados mostra, para todos os catalisadores, que o início do crescimento do cristal ocorre a partir de 300 °C. Foi observado também que a sinterização torna-se mais acentuada na faixa de 500 a 600 °C, mantendo uma estabilidade relativa na faixa de 300 a 400 °C, temperaturas nas quais já é observada a geração de H₂. Observa-se que o crescimento ocorre de forma similar, independente da fibra usada como suporte.

Este resultado indica que os grupos oxigenados inseridos na superfície na membrana de carbono não aumentaram a estabilidade térmica da platina. Resultado que diverge dos apontados por diferentes autores na literatura (9-13), que mostram a capacidade de ancoragem dos grupos oxigenados.

Este comportamento pode ser justificado pela constatação de que nos materiais modificados, foram inseridos grupos funcionais de baixa estabilidade, que se decompõem na faixa de 200 °C, e que, portanto, não atuaram efetivamente para promover a interação metal-suporte em temperaturas mais elevadas. Outra possibilidade é que os grupos ácidos ao se decomporem

podem estar promovendo a mobilidade da platina e assim a sua sinterização, como discutido na literatura (9-15).

Tabela 6. Tamanho do cristalito da Pt determinados por DRX *in situ*, até temperatura de 600 °C.

Amostra	Tamanho do cristalito (Å)						
	Temperatura de medição (°C)						
	25	100	200	300	400	500	600
Pt/MC 4	82	81	82	93	110	147	201
Pt/MC/H ₂ O ₂	77	78	77	88	108	137	240
Pt/MC/HNO ₃	96	-	96	120	156	197	-

Para ampliar o estudo da fase metálica e da sua estabilidade a técnica de XPS foi aplicada para a identificação e quantificação da composição superficial. Na Tabela 7 encontram-se os valores para a relação Pt/C, antes e depois do tratamento térmico efetuado na DRX *in situ*. Os catalisadores preparados possuem uma alta relação Pt/C, normalmente superior a dos catalisadores preparados por técnicas convencionais, coerente com a técnica de preparo utilizada, na qual a deposição ocorre somente na superfície externa do suporte. A alta relação Pt/C também indica a boa dispersão da fase metálica.

Após o tratamento térmico pode-se verificar a sinterização da fase metálica indicada pela diminuição da relação Pt/C, confirmando os resultados.

Tabela 7. Relação da área de Pt/C dos catalisadores, antes e após tratamento térmico.

Amostra	Relação (área) Pt/C		(Pt/C)/teor Pt	
	Antes T.T	Depois T.T	Antes T.T	Depois T.T
Pt/MC 4	0,34	0,14	0,08	0,03
Pt/MC/H ₂ O ₂	0,13	0,04	0,05	0,01

Conclusões

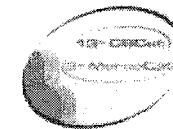
O trabalho focalizou o desenvolvimento, para a geração de H₂, de sistemas de Pt suportados em fibra de carbono. Avaliou-se a deposição do metal, a interação com o suporte e estabilidade da platina. As principais conclusões e observações obtidas a partir de análise dos resultados foram as seguintes:

- a membrana de carbono mostrou-se estável termicamente em atmosferas de CO₂ e inerte. Em presença de O₂, a estabilidade manteve-se até 550 °C;
- o H₂O₂, como oxidante, inseriu somente grupos oxigenados de baixa estabilidade térmica. Por outro lado, o HNO₃ mostrou ser um agente oxidante mais eficiente, inserindo uma maior quantidade de grupos ácidos e de grupos oxigenados de maior estabilidade.

- a composição superficial relativa, Pt/C, é superior do que encontrado para catalisadores preparados por métodos convencionais. Desta forma, conclui-se que a técnica de *sputtering* é promissora;
- foi observada a sinterização da platina a partir de 300 °C e com um aumento mais acentuado do cristalito a partir de 500 °C.
- a presença de grupos oxigenados na superfície da fibra de carbono não foi eficiente para reduzir a sinterização da fase metálica. Este resultado indica a pequena interação da platina com o suporte, independente da presença dos grupos oxigenados;

Referências Bibliográficas

- J. N. Armor, *Appl. Catal. A.*, **1999**, 176, 159.
- J. N. Armor, *Appl. Catal. A.*, **1989**, 49, 159.
- J. N. Armor, *Chemtech*, **1992**, 557.
- J. N. Armor, *Catalysis Today*, **1995**, 25, 199.
- E. Barbosa-Coutinho, Exame de Qualificação ao Doutorado, COPPE/UFRJ, 2001.
- E. Barbosa-Coutinho; V. M. M. Salim; C. P. Borges; *Carbon*, **2003**, 41, 1707.
- E. Barbosa-Coutinho; C. P. Borges; V. M. M. Salim in Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 1, 74.
- E. Barbosa-Coutinho; C. A. C. Pérez; C. P. Borges; V. M. M. Salim in Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, 2003, Vol. 1, 352.
- A. Sepúlveda-Escribano; F. Coloma; F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A.*, **1998**, 173, 247.
- A. E. Aksoylu; M. Madalena; A. Freitas; et al., *Carbon*, **2001**, 38, 175.
- A. E. Aksoylu; J.L. Faria; J.L. Figueiredo; et al., *Appl. Catal. A.*, **2003**, 243, 357.
- F. Coloma; A. Sepúlveda-Escribano; J.L.G. Fierro; et al., *Langmuir*, **1994**, 10, 750.
- F. Coloma; A. Sepúlveda-Escribano; J.L.G. Fierro; et al., *Appl. Catal. A.*, **1997**, 150, 165.
- J.L. Figueiredo; M.F.R. Pereira; M.M.A. Freitas; et al., *Carbon*, **1999**, 37, 1379.
- A. L. D. Ramos, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 2000.
- G. F. Moreira; C. A. C. Pérez; C. P. Borges; V. M. M. Salim in Anais do XIX Simpósio Iberoamericano de Catálisis, Mérida, 2004, 208.
- G. F. Moreira, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 2004.
- F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon*, **1998**, 36, 159.
- B. D. Cullity, in *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Ed.; EUA, **1959**.



Produção de gás de síntese por reações combinadas de reforma seca e oxidação parcial do metano sobre solução sólida (CoMg)O

André Leopoldo Macêdo da Silva^{1,*}, José Mansur Assaf¹

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luiz Km 235, Cx. Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos-SP, Brasil. E-mail: andremls@iris.ufscar.br

Resumo-Abstract

Foram desenvolvidos catalisadores (CoMg)O para a produção de gás de síntese através das reações de reforma do metano com CO₂, também conhecida como reforma seca, oxidação parcial do metano e pela combinação destas reações. Os compostos com 15% e 20% de Co foram preparados por co-precipitação e calcinados a 700°C. Os catalisadores foram caracterizados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES), Difração de Raios-X (DRX), determinação de área superficial BET e por Redução a Temperatura Programada (TPR). Com a adição de O₂ à reação de reforma seca, as amostras reduzidas a 850°C, não apresentam perda de atividade. A reação combinada resultou também em significativa diminuição no consumo de energia em relação à reforma seca. Observa-se ainda que a razão H₂/CO é menor que a razão teórica indicando que simultaneamente as reações de reforma seca, oxidação parcial ou a combinação destas, ocorre a reação inversa da shift.

(CoMg)O catalysts were developed to syngas production by CO₂ Reforming, Partial Oxidation and combined reactions. The catalysts, with 15% and 20% Co, was prepared by co-precipitation and calcined at 700°C. They were characterized by Induced Plasma Optic Emission Spectrometry (ICP-OES), X-Ray Diffraction (XRD), BET surface area and Temperature-Programmed Reduction (TPR). The TPR and XRD confirmed the formation of solid solution that enhances the deactivation resistance by carbon deposition. The O₂ addition in CO₂ Reforming causes a decrease on energy consumption. The results of O₂ addition in dry reforming also show that the catalysts not decrease activity. It was observed that the H₂/CO ratio is smaller than the theoretical ratio, seeing that simultaneously at dry reforming, partial oxidation reactions or the combination their occur the reverse shift reaction.

Introdução

A Reforma a Vapor é a rota mais utilizada para produção de gás de síntese a partir do metano (1), porém a Reforma do Metano com CO₂, conhecida também como Reforma Seca, tem sido intensamente estudada por apresentar razão estequiométrica dos produtos (H₂/CO) igual a um, sendo mais apropriada que a da Reforma a Vapor (H₂/CO=3) (2) quando se visa a obtenção de hidrocarbonetos (síntese de Fischer-Tropsch), ou de oxigenados como o metanol. Do ponto de vista ambiental, a Reforma do Metano com CO₂ tem também a vantagem de usar, como um dos reagentes, o dióxido de carbono, que é um dos principais responsáveis pelo efeito estufa, que ocasiona o aquecimento global (3-5).

Os metais nobres (Rh, Ru, Ir, Pd e Pt) suportados apresentam ótimos resultados quanto à atividade

catalítica e estabilidade na reação de reforma com CO₂, porém os metais nobres têm custo elevado e baixa disponibilidade. Outros catalisadores que apresentam boa atividade são o Co e o Ni, porém estes apresentam pouca estabilidade, devido principalmente à deposição de carbono (10-12).

Há alguns anos, tem-se estudado diferentes suportes para conferir maior estabilidade aos catalisadores de Ni e Co na reação de Reforma Seca do Metano. Entre estes, pode-se destacar a inserção destes metais na estrutura do MgO, formando soluções sólidas. Estes sólidos apresentaram bons resultados quanto a resistência à deposição de carbono e a atividade na reação de Reforma Seca (7-8) e também mostraram-se promissores para reações de Oxidação Parcial do Metano (6). Visando dar continuidade a estes estudos, no presente trabalho, foi

investigado o efeito da adição de O₂ à reação de Reforma do Metano com CO₂ sobre catalisadores Co/MgO preparados por precipitação, quando comparados a reação de Reforma do Metano com CO₂. Estudou-se também a variação do consumo de energia nas reações com as diferentes composições de reagentes.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores com 15% e 20% de Co foram preparados por co-precipitação, a partir de soluções aquosas de Co(NO₃)₂·6H₂O e Mg(NO₃)₂·6H₂O, usando K₂CO₃ como solução precipitante, sob condições controladas de pH (9.0) e temperatura (60°C). Após a precipitação, os produtos foram lavados com água deionizada e secos em dois estágios: a 60°C por 24h e a 110°C por 12h, em seguida, foram calcinadas a 700°C sob fluxo de ar sintético de 80mL/min por 4h.

Testes catalíticos

Todos os catalisadores foram testados, sob pressão atmosférica, utilizando microrreator de quartzo de leito fixo com o catalisador depositado sobre um leito de lã de quartzo. O reator foi operado com temperatura controlada por um termopar inserido em bainha de quartzo e localizado no meio do leito catalítico. O catalisador foi reduzido em fluxo de H₂ (30mL/min) a 850°C por 2h, com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Os reagentes foram alimentados ao reator variando-se sua composição e a massa dos catalisadores, para manter constante a velocidade espacial (SV) das reações.

Tabela 1 – Composições de alimentação dos reagentes

Vazão dos Reagentes (mL/min)			Vazão Total dos Reagentes (mL/min)	Massa de catalisador (mg)	SV (mLh ⁻¹ gcat ⁻¹)
CH ₄	CO ₂	O ₂			
30	30	0	60	50	72000
30	20	5	55	45,83	72005
30	10	10	50	41,67	71994
30	0	15	45	37,5	72000

Os produtos da reação foram analisados on-line em cromatógrafo Varian 3800 equipado com dois detectores de condutividade térmica, duas válvulas de amostragem e colunas de separação Porapaq Q e peneira molecular 13x.

Caracterização dos Catalisadores

As análises químicas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES) foram realizadas em espectrômetro modelo VISTA-VARIAN instalado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) localizado na Universidade Federal de São Carlos.

As medidas de área superficial específica dos catalisadores foram realizadas, nas amostras calcinadas, por adsorção de N₂ pelo método BET, no equipamento Quantachrome Nova 1200.

Os ensaios de Redução a Temperatura Programada (TPR), foram efetuadas no equipamento Micromeritics Chemisorb 2705. Nestes ensaios, as amostras já calcinadas, foram aquecidas sob fluxo de uma mistura 5%H₂/N₂ (30mL/min), com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 1000°C.

As análises de Difração de Raios-X foram realizadas, pelo método do pó, em Difrator Siemens D5005 com radiação Cu Kα, com faixa de varredura de 30° a 120° (2θ). Na identificação dos compostos, foram utilizados os dados do JCPDS – International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, EUA (1994).

Resultados e Discussão

Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES)

Os valores teóricos e os resultados da análise química quantitativa de cobalto, expressos em percentagem da massa total, obtidos por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES), são apresentados na Tabela 1. Observa-se boa proximidade entre os valores teóricos e os reais.

Tabela 2 - Teores de Co nas amostras (% peso).

Amostra	(% Co) Teórica	(% Co) Real
CoO/MgO	15,00	16,06
	20,00	20,07

Medidas de área superficial específica

Os resultados das medidas de área superficial, pelo método BET, realizadas nas amostras calcinadas, estão apresentados na tabela 2.

Tabela 3 - Medida de Área Superficial pelo método BET

%Co	Temperatura de Calcinção (°C)	Área Superficial (m ² /g)
15	700	21
20		18

Os compostos apresentam baixa área superficial, sendo esta uma das razões do baixo grau de redução do material estudado, com baixa área superficial, apresentam poucos sítios expostos (7).

Redução a Temperatura Programada

Os resultados das análises de Redução a Temperatura Programada (RTP) realizadas nas amostras 15%Co e 20%Co são apresentados na Figura 1.

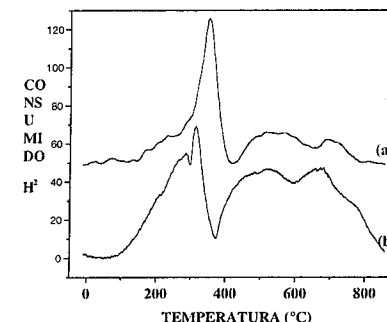


Figura 1 - Redução a Temperatura Programada (RTP) das amostras com (a) 15%Co e (b) 20%Co calcinadas a 700°C.

As curvas de TPR mostram que o aumento do teor de Co resulta em um visível aumento da área dos picos de redução em temperaturas acima de 450°C, indicando que o aumento do teor de Co não acarreta um aumento significativo de Co₃O₄, pois os à redução do Co₃O₄ dá-se em temperaturas abaixo de 500°C (5).

Segundo a literatura o Co₃O₄ é de fácil redução, reduzindo em baixas temperaturas, entre 370°C e 450°C, porém a presença deste óxido aumenta a probabilidade da deposição de carbono durante a reação, pois após a redução, ocorre a sinterização do cobalto metálico em consequência das altas temperaturas de reação, formando grandes partículas, facilitando a polimerização do carbono adsorvido nos sítios metálicos (5). Os picos de redução acima de 500°C são atribuídos à redução do Co presente em fases tipo espinélica (5).

A dificuldade de redução da solução sólida (CoMg)O é atribuída à irreducibilidade do MgO e ao fato de tanto o Mg quanto o Co estarem compartilhando o mesmo oxigênio na solução sólida (9). A fase segregada Co₃O₄ forma-se quando se emprega baixa temperatura de calcinação ao material, com isso o CoO não difunde-se no MgO para formar a solução sólida (CoMg)O, sendo o CoO oxidado para formar Co₂O₃, que é muito instável, em seguida, este Co₂O₃ reage com o MgO, formando MgCo₂O₄, ou reage com CoO formando Co₃O₄. Altas

temperaturas de calcinação evitam a formação da fase Co₃O₄, pois aumentam a solubilidade do CoO no MgO (5).

Difração de Raios-X

Os resultados dos ensaios de difração de raios-x, realizados para identificar as fases presentes nas amostras calcinadas, são mostrados na Figura 2. Foi incluída também a análise relativa à amostra de MgO, para possibilitar a comparação com aquelas contendo cobalto.

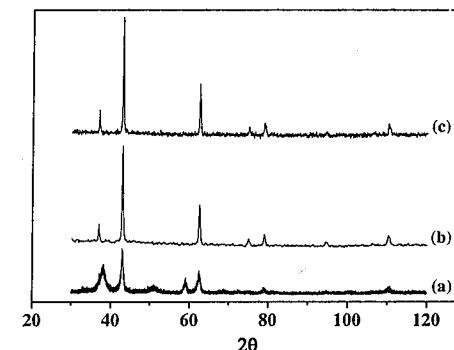


Figura 2 - Difração de Raios X das amostras calcinadas a 700°C (a) MgO (b) 15%Co (c) 20%Co.

Os picos presentes nos difratogramas acima foram atribuídos de acordo com o JCPDS. Na comparação entre os difratogramas do MgO e das amostras contendo Co, identifica-se um pequeno deslocamento para esquerda do pico a 37°, presente no MgO, indicando a presença do óxido de Co inserido na estrutura cristalina do MgO. Nos difratogramas das amostras contendo Co também se observa a presença dos picos a 74,9° e 94,4°, ausentes no difratograma da amostra de MgO, estes picos são atribuídos a presença de uma mistura de óxidos de cobalto e magnésio. Também de acordo com o JCPDS, o pico mais intenso a 42,9°, identifica a fase MgO (200) (9). O aumento do teor de Co não proporcionou mudanças significativas na estrutura cristalina do material.

Testes Catalíticos

As curvas das Figuras 3 e 4 mostram a conversão total do metano (%molar) em produtos, em cada temperatura de reação, para diferentes composições de alimentação dos reagentes.

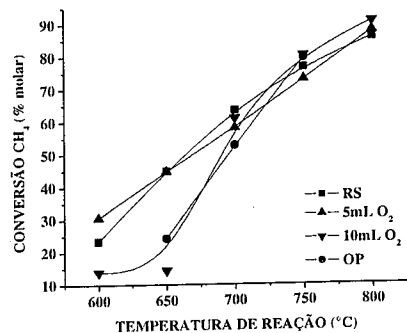


Figura 3. Conversão do CH₄ versus temperatura de reação, usando diferentes composições de reagentes para catalisador com 15%Co. RS = Reforma Seca, OP = Oxidação Parcial.

Como esperado, os catalisadores, tanto com 15%Co quanto com 20%Co, apresentam um aumento de atividade, representada pela conversão total do metano, com o aumento da temperatura de reação. Porém, o catalisador 15%Co apresenta conversão de metano levemente maior que o catalisador com 20%Co.

Comparando as reações combinadas com a reação de Reforma Seca, observa-se que não houve aumento significativo de conversão total para os catalisadores com 15%Co. Já para o catalisador com 20%Co, apenas a reação de Oxidação Parcial do Metano apresenta um aumento visível de atividade, enquanto as outras composições de reagentes resultam em níveis de conversão total do metano bem próximos.

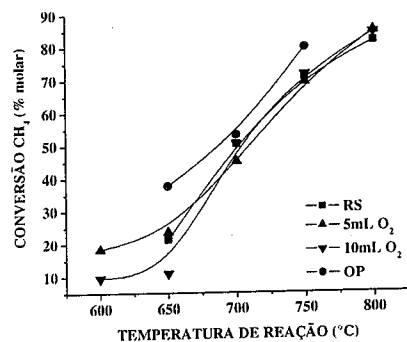


Figura 4. Conversão do CH₄ versus temperatura de reação, usando diferentes composições de reagentes para catalisador com 20%Co. RS = Reforma Seca, OP = Oxidação Parcial.

As Figuras 5 e 6 apresentam as curvas da razão H₂/CO em cada temperatura de reação usando diferentes composições de alimentação dos reagentes para os catalisadores com 15%Co e 20%Co.

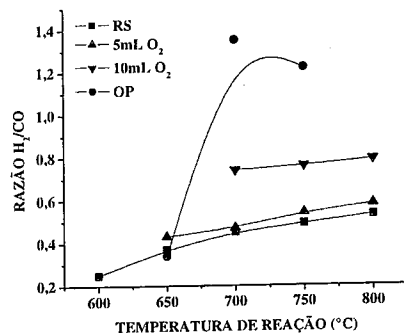


Figura 5. Razão H₂/CO versus temperatura de reação, usando diferentes composições de reagentes para catalisador com 15%Co. RS = Reforma Seca, OP = Oxidação Parcial.

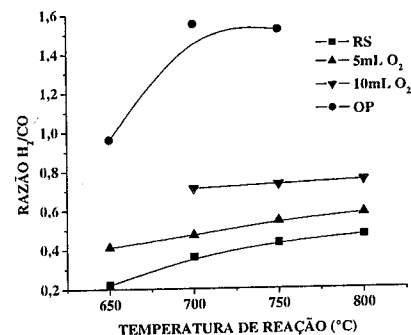
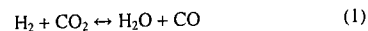


Figura 6. Razão H₂/CO versus temperatura de reação, usando diferentes composições de reagentes para catalisador com 20%Co. RS = Reforma Seca, OP = Oxidação Parcial.

Verifica-se que a Reforma Seca apresenta razão H₂/CO menor que a estequiométrica, sugerindo que simultaneamente à Reforma Seca ocorre a reação inversa de deslocamento gás-água:



A adição de O₂ ao meio reacional causa um aumento da razão H₂/CO aproximando-a de um, que é a razão ótima quando se produz de gás de síntese visando o uso deste na reação de Fischer-Tropsch ou na síntese de metanol.

As curvas de $\Delta T(T_{\text{FORNO}} - T_{\text{REATOR}})$ em função da temperatura de reação são apresentadas nas figuras 7 e 8, para mostrar a diferença de energia cedida para a reação nas diferentes composições dos reagentes.

A diferença de temperatura entre o forno e o reator é um indicativo do consumo de energia requerido pela reação. Pode-se observar que a adição de O₂ diminui significativamente o valor de ΔT , devido à ocorrência da Oxidação Parcial (OP), que é uma reação levemente exotérmica. Quanto menor o ΔT , menor será necessidade de energia a ser cedida ao sistema reacional.

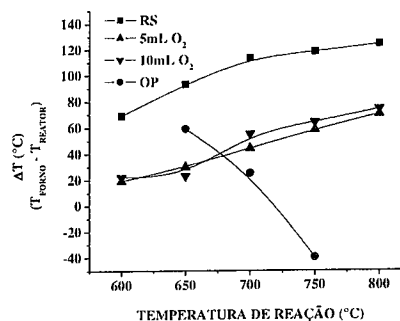


Figura 7. Diferença de temperatura (T_{FORNO} - T_{REATOR}) em cada temperatura de reação usando diferentes composições de reagentes para o catalisador com 15%Co. RS = Reforma Seca, OP = Oxidação Parcial.

As curvas com composições dos gases com 5mL e 10mL de O₂ na Figura 8, apresentam-se bem próximas mostrando que não houve uma influência muito grande, no consumo de energia, com a adição de uma pequena quantidade de O₂ quando temos as reações de Reforma Seca e Oxidação Parcial combinadas. Na reação de Oxidação Parcial o ΔT aproxima-se de zero entre 700°C e 725°C até ficar negativo, mostrando que o calor produzido pela reação é maior que o cedido ao sistema reacional, representando maior consumo de energia.

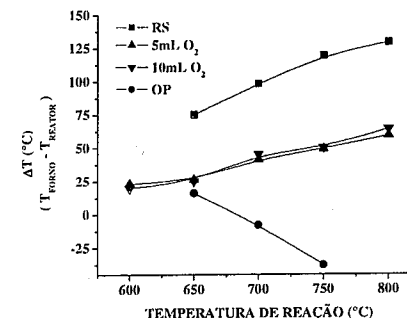


Figura 8. Diferença de temperatura (T_{FORNO} - T_{REATOR}) em cada temperatura de reação usando diferentes composições de reagentes para catalisador com 20%Co.

Termodinamicamente, a limitação da deposição de carbono pode ser estimada pelas razões atômicas H/C e O/C dos gases reagentes. Quando estas razões são maiores a deposição de carbono tende ser menor (11). Assim com a adição de O₂ à reação de Reforma Seca, as razões H/C e O/C aumentam, indicando decréscimo da tendência à deposição de carbono sobre os sítios ativos catalisadores.

Quanto a estabilidade, sugere-se que com uma maior disponibilidade de oxigênio no meio reacional diminui o tempo do carbono adsorvido nos sítios catalíticos reduzindo a mais leva a uma maior estabilidade

Conclusões

Tanto as amostras de catalisadores (CoMg)O com 15%Co quanto as com 20%Co são bastante ativas nas reações de Reforma Seca, Oxidação Parcial e na combinação destas reações. Porém, neste último caso, não ocorre variação significativa de atividade, representada pela conversão total do metano, quando comparada à reação de Reforma Seca.

Devido à inversa da reação de deslocamento gás-água ocorrer simultaneamente à Reforma Seca, a razão dos produtos H₂/CO é menor que a estequiométrica, já que a primeira consome H₂ e produz CO. A adição de O₂ leva a um aumento da razão H₂/CO, aproximando-a de 1, devido ao efeito da Oxidação Parcial combinada a Reforma Seca.

A adição de O₂ à Reação de Reforma Seca leva também a uma significativa diminuição do $\Delta T(T_{\text{FORNO}} - T_{\text{REATOR}})$, o que representa uma redução no consumo de energia cedida ao sistema reacional. Esta diminuição deve-se à ocorrência de Oxidação Parcial que, sendo uma reação exotérmica, cede calor ao sistema reacional,

proveniente da energia consumida pela reação de Reforma Seca.

Agradecimentos

O autor André Leopoldo M. da Silva agradece à CAPES pela bolsa de doutorado concedida.

Referências Bibliográficas

1. J. R. ROSTRUP-NIELSEN; *Catalysis Today* **1993**, *18*, 305. J. N. ARMOR; *Applied Catalysis A: General* **1999**, *176*, 159. E. RUCKENSTEIN; Y. H. HU; *Applied Catalysis A: General* **1997**, *154*, 185. E. RUCKENSTEIN; H. Y. WANG; *Applied Catalysis A: General* **2000**, *204*, 257. H. Y. WANG; E. RUCKENSTEIN; *Applied Catalysis A: General* **2001**, *209*, 207.
6. H. Y. WANG; E. RUCKENSTEIN; *Journal of Catalysis* **2001**, *309*, 199.
7. A. L. M. da Silva, J. M. Assaf in Anais do 13º International Congress of Catalysis, Paris, 2004, Vol. 01, 198.
8. A. L. M. da Silva, J. M. Assaf in Anais do 13º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004. CD-ROM.
9. P. CHEN; H. ZHANG; G. LIN; K. TSAI; *Applied Catalysis A: General* **1998**, *166*, 343.
10. L. MO; J. FEI; C. HUANGH; X. ZHENG; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *193*, 177.
11. K. TOMISHIGE; Y. CHEN; K. FUJIMOTO; *Journal of Catalysis* **1999**, *181*, 91.
12. X. E. VERYKIOS; *Applied Catalysis A: General* **2003**, *255*, 101.
13. J. A. C. DIAS; J. M. Assaf; *Catalysis Today* **2003**, *85*, 59.
14. J. A. C. DIAS; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2002.
15. S. M. LIMA; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2002.
16. L. WANG; A. NAVROTSKY; R. STEVENS; B. F. WOOD; J. BOERIO-GOATES; *J. Chem. Thermodynamics* **2003**, *35*, 1151.
17. WANG. S.; LU. G. Q. M.; *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, *16*, 269.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Produção de hidrogênio a partir da oxidação parcial do etanol - Estudo do mecanismo da reação

Lisiane V. Mattos, Ana P. M. G. Barandas, Marco A. Fraga, Fábio B. Noronha*

*Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82 sala 518, Centro, Rio de Janeiro/RJ, Brasil
fabiobel@int.gov.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho foi estudado o mecanismo da reação de oxidação parcial do etanol para a produção de hidrogênio em catalisadores metálicos suportados em CeO₂. As análises de espectroscopia na região do infravermelho do etanol adsorvido, DRIFTS, TPD e TPSR de etanol foram usadas nesse estudo. De acordo com este mecanismo, o etanol adsorve sobre o óxido de cério, produzindo espécies etóxi. Uma fração dessas espécies pode ser desidrogenada a espécies acetil e, então, reagir imediatamente com o oxigênio do suporte, formando as espécies acetato. As espécies desidrogenadas formadas podem, também, decompor-se como acetaldéido. Uma outra parcela das espécies desidrogenadas se decompõe sobre os sítios metálicos, formando CH₄, H₂ e CO. As espécies acetato formadas podem se decompor gerando CH₄, CO e CO₂ em alta temperatura.

This contribution reports a mechanistic investigation on the partial oxidation of ethanol to produce hydrogen over CeO₂-supported noble metal catalysts. The studies relied on infrared spectroscopy, DRIFTS, TPD and TPSR of ethanol. It is proposed that ethoxy species are formed onto the support surface through ethanol dissociative adsorption; a fraction of such species can be dehydrogenated leading to acetyl species, which may readily react with the oxygen provided by the support itself producing acetate. By increasing the temperature, some of those surface ethoxy can be decomposed on metallic sites, releasing CH₄, H₂ and CO while the acetate species would decompose to CH₄, CO and/or oxidized to CO₂ via carbonate species.

Introdução

A utilização do hidrogênio como uma fonte de energia permitiria reduzir a dependência mundial com relação aos combustíveis fósseis e, também, contribuiria para a diminuição da emissão dos gases do efeito estufa e da poluição atmosférica (1). Entretanto, atualmente, a infraestrutura para produção e distribuição do hidrogênio é insuficiente para atender a demanda prevista. A produção de hidrogênio para células a combustível a partir do processamento de combustíveis é uma alternativa para resolver o problema de produção e de armazenamento do hidrogênio (2).

O etanol de cana-de-açúcar é uma fonte de hidrogênio renovável apresentando algumas vantagens como menor emissão de CO₂, contribuindo para a redução do efeito estufa e a presença de uma ampla rede de distribuição já instalada em nosso País. O hidrogênio pode ser produzido a partir do etanol através de diferentes tecnologias como a reforma com vapor, a oxidação

parcial e a reforma autotérmica. A produção de hidrogênio a partir do etanol ainda não é um processo estabelecido comercialmente no Brasil e no mundo, estando em fase de desenvolvimento. As diversas rotas de produção de hidrogênio a partir do etanol envolvem um complexo sistema com múltiplas reações, com possibilidade de formação de diferentes subprodutos que podem afetar a eficiência da célula a combustível. Neste sentido, o conhecimento do mecanismo das reações é fundamental para o projeto de catalisadores mais eficientes.

O mecanismo da reforma com vapor do etanol tem sido bastante estudado na literatura (3,4). Apesar da grande quantidade de trabalhos envolvendo a reforma com vapor, existe pouca informação sobre a oxidação parcial do etanol. Este processo é muito interessante para sistemas com rápidas variações de carga, já que apresenta um tempo de resposta muito pequeno. Além disso, o reator para a oxidação parcial é mais compacto

do que aquele utilizado na reforma com vapor, pois não há necessidade da adição de calor, através do uso de trocadores de calor.

Recentemente, nós estudamos o efeito das condições da reação e da natureza do metal no desempenho de catalisadores metálicos suportados em CeO_2 na reação de oxidação parcial do etanol (5.6). A natureza do metal influenciou significativamente a distribuição de produtos da reação. No catalisador Co/CeO_2 praticamente só foi observada a formação de acetaldeído, enquanto que nos catalisadores Pt/CeO_2 e Pd/CeO_2 houve uma menor formação de acetaldeído e a presença de uma grande quantidade de metano.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar o mecanismo da reação de oxidação parcial do etanol para a produção de hidrogênio, de forma a explicar a distribuição de produtos observada nesta reação.

Experimental

O suporte CeO_2 foi preparado a partir da calcinação a 773 K, por 2h, do sal precursor $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

A platina foi adicionada ao suporte através do método de impregnação seca, usando uma solução aquosa de H_2PtCl_6 (Aldrich). Após a impregnação com 1,5 % (em peso) de platina, as amostras foram secas em estufa a 373 K e calcinadas sob ar ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) a 673 K, durante 2 h. O catalisador de Pd foi preparado usando a mesma metodologia a partir do sal PdCl_2 .

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho (IV) do etanol adsorvido foram feitas usando-se um espectrômetro Nicolet modelo Magna 560. As análises de IV realizadas no modo de transmissão utilizaram uma célula de vidro e pastilhas auto-suportadas da amostra (cerca de 25 mg). As amostras foram previamente reduzidas durante 1 h a 773 K com H_2 . Após vácuo a 773 K e resfriamento a temperatura ambiente, o etanol foi adsorvido e os espectros foram feitos sob vácuo a temperaturas entre 298 e 673 K.

Os intermediários da reação de oxidação parcial do etanol sobre diferentes amostras foram monitorados por espectroscopia na região do infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS). O catalisador foi condicionado em uma célula de reação Spectratech, com janelas de ZnSe . Antes das análises, o catalisador foi reduzido sob fluxo de hidrogênio ($30 \text{ mL}/\text{min}$) a 773 K por 2 h. O sistema foi então resfriado sob fluxo de hélio até a temperatura ambiente, tendo sido coletado o espectro de referência. Uma corrente de etanol/ O_2 , com razão molar igual a 2, foi admitida na célula à temperatura ambiente. Os espectros foram coletados à diferentes temperaturas no mesmo aparelho descrito anteriormente.

As medidas de TPD foram realizadas em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA). Após a secagem sob hélio, a 823 K,

por 30 min, os catalisadores foram reduzidos sob hidrogênio puro, a 773 K, por 1h. A adsorção de etanol foi realizada na temperatura ambiente através de um fluxo contínuo de uma mistura etanol/He obtida a partir da passagem de hélio por um saturador contendo etanol à temperatura ambiente. Após a adsorção, as análises de TPD foram realizadas através do aquecimento do catalisador a uma taxa de 20 K/min até 823 K, utilizando hélio como gás de arraste. Os produtos foram monitorados continuamente através do programa Quadstar (Balzers) em função da temperatura.

A medida de TPSR foi feita no mesmo equipamento utilizado para as análises de TPD, seguindo o mesmo pré-tratamento e ativação da amostra e adsorção do etanol. No entanto, o aquecimento das amostras (20 K/min até 823 K) foi feito sob fluxo contínuo de uma mistura 5% O_2/He .

Resultados e Discussão

As Figuras 1 e 2 apresentam os espectros de infravermelho na região de 2200 a 1000 cm^{-1} dos catalisadores Pt/CeO_2 e Pd/CeO_2 , respectivamente.

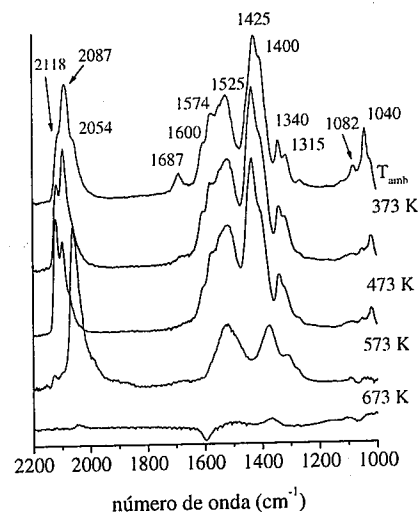


Figura 1. Espectro na região do infravermelho após a dessorção de etanol a diferentes temperaturas no catalisador Pt/CeO_2 .

Após a adsorção do etanol a temperatura ambiente, as seguintes bandas foram observadas:

- (i) Pt/CeO_2 : 1040, 1082, 1315, 1340, 1400, 1425, 1525, 1574, 1600 e 1687 cm^{-1} .

- (ii) Pd/CeO_2 : 1018, 1049, 1092, 1116, 1340, 1439 e 1545 cm^{-1} .

As bandas de absorção em 1040, 1082, 1092 e 1116 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações $\nu(\text{OC})$ das espécies etóxi mono e bidentadas. De acordo com a literatura (7-9), a adsorção do etanol na superfície de óxidos metálicos é dissociativa, com a quebra da ligação O-H levando à formação de espécies etóxi superficiais.

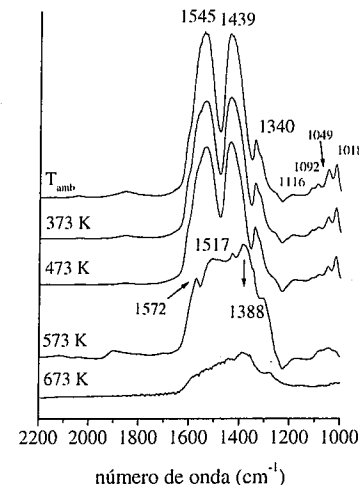


Figura 2. Espectro na região do infravermelho após a dessorção de etanol a diferentes temperaturas no catalisador Pd/CeO_2 .

As bandas observadas entre $1600 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, em ambos os catalisadores, podem ser associadas à presença de espécies acetato. A formação dessas espécies pode ser relacionada à oxidação das espécies etóxi (7-9), em consequência das propriedades redox do óxido de cério usado como suporte (9). A oxidação a acetato à temperatura ambiente, nesse caso, ocorreria simultaneamente à redução $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, conforme sugerido na literatura em estudos acerca da adsorção do metanol (10). Assim, a maior intensidade das bandas correspondentes às espécies acetato nos espectros do catalisador Pd/CeO_2 pode estar relacionada à maior disponibilidade de sítios Ce^{4+} na superfície desse catalisador após a redução, uma vez que a dispersão dessa amostra é significativamente menor (11,12).

O monitoramento dessas bandas em função da temperatura permite verificar um comportamento ligeiramente distinto em relação aos dois catalisadores. Inicialmente, pode-se observar que as bandas correspondentes às espécies etóxi desapareceram completamente enquanto que a intensidade das bandas

associadas às espécies acetato permaneceram inalteradas. Já no catalisador Pd/CeO_2 , as bandas correspondentes às espécies etóxi e acetato não sofreram mudanças significativas indicando que este catalisador é menos ativo do que o catalisador a base de Pt.

Após o aquecimento a 473 K, foi observada uma redução na intensidade das bandas correspondentes às espécies etóxi sobre o catalisador a base de Pd, enquanto que as bandas relacionadas às espécies acetato não sofreram modificações. Para o catalisador Pt/CeO_2 , não foram observadas mudanças significativas no espectro de infravermelho.

Entretanto, em ambos os catalisadores, o aquecimento a 573 K provocou fortes mudanças no espectro. Nesses casos, são detectadas apenas vibrações em 1523 e 1375 cm^{-1} , referentes às espécies carbonato, o que sugere a oxidação das espécies acetato a carbonato. Após aquecimento a 673 K essas bandas não são mais observadas, muito provavelmente devido a sua decomposição a CO_2 .

A análise dos espectros na região entre $2200 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ obtidos após o aquecimento a diferentes temperaturas revelou bandas em 2054 , 2087 e 2118 cm^{-1} . As bandas em 2054 e 2087 cm^{-1} são atribuídas à adsorção do CO na forma linear nas partículas metálicas de Pt (13). De acordo com Yee et al. (9), a banda em 2118 cm^{-1} corresponde a adsorção de CO em cátions Ce^{3+} . A presença de CO adsorvido na temperatura ambiente pode estar relacionada à decomposição das espécies etóxi.

A reação de oxidação parcial do etanol sobre os catalisadores estudados foi também acompanhada por espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS).

Os espectros obtidos com a amostra Pt/CeO_2 mostraram-se bastante semelhantes àqueles apresentados na Figura 1, obedecendo ao mesmo comportamento em toda a faixa de temperatura estudada. Pôde-se verificar a ocorrência de espécies etóxi associadas às espécies acetato e o desaparecimento do alcóxiado à medida que o sistema é aquecido. Deve-se mencionar que a formação de CO_2 em temperaturas elevadas foi efetivamente detectada por bandas de absorção em torno de 2330 cm^{-1} , evidenciando a sugerida decomposição das espécies carbonato.

O sistema Pd/CeO_2 , em contrapartida, apresentou espectros com características diferentes àqueles mostrados na Figura 2. A temperatura ambiente, além das bandas correspondentes às espécies etóxi, a Figura 3 evidencia a presença de uma banda em torno de 1664 cm^{-1} , que pode ser atribuída à vibração de estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ de espécies acetil (7). A presença de espécies acetato entre $1600 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ não foi observada.

Deve-se chamar a atenção, entretanto, para a presença das vibrações correspondentes às espécies acetato a

partir de 373K. Esse comportamento vem ao encontro daquele observado anteriormente, indicando que a atividade desse catalisador é menor.

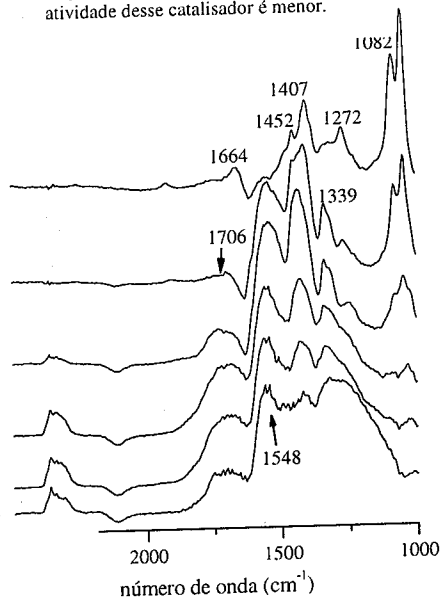


Figura 3. Espectro de DRIFTS obtidos a diferentes temperaturas no catalisador Pd/CeO₂ sob fluxo de etanol/O₂.

É curiosa, também, a observação da vibração $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1700 cm^{-1} correspondente ao acetaldeído nesse catalisador mesmo a temperaturas altas. Isso pode estar relacionado à menor taxa de dessorção dessas espécies da superfície do catalisador, ou ainda à menor atividade do catalisador na oxidação de tais espécies. Por outro lado, sua ausência no catalisador Pt/CeO₂ sugere que tais espécies são rapidamente dessorvidas ou então sofrem rápida decomposição.

As diferenças encontradas nos espectros de DRIFTS são coerentes com o desempenho desses catalisadores na oxidação parcial do etanol conforme relatado em trabalho anterior (6). Pôde-se verificar que o catalisador à base de platina leva à alta seletividade em acetaldeído, enquanto que a amostra de paládio apresenta bastante CH₄, CO e H₂ dentre os produtos de reação.

Os perfis de TPD do etanol adsorvido no catalisador Pt/CeO₂ são apresentados na Figura 4. Nota-se um pico de dessorção de etanol a 422 K, seguido da formação de CO, CH₄ e H₂ em torno de 470 – 480 K. Acima de 550 K, observa-se novamente a produção desses produtos, além do aparecimento de CO₂. Deve-se notar que não foi detectada a formação de acetaldeído.

Vários trabalhos evidenciaram o aparecimento de CO, CH₄ and H₂ na região de baixa temperatura durante a análise de TPD do etanol (14,15). Cordi e Falconer (14) sugeriram que parte do etanol adsorvido na alumina formaria espécies etóxi que migrariam para a superfície do Pd, onde ocorreria a decomposição com formação de CO, CH₄ and H₂. A formação de CO, CO₂ e H₂ a altas temperaturas também foi observada em catalisadores suportados em alumina (14,15). De acordo com Cordi and Falconer (14), este resultado seria devido a decomposição de espécies mais estáveis de carbono previamente formadas como, por exemplo, acetaldeído ou ácido acético.

Em nosso trabalho, a temperatura de formação desses produtos observados por TPD, a partir de 350 K, é coerente com o desaparecimento das bandas de etóxi verificadas por FTIR (Figura 1). Sendo assim, a origem desses produtos deve estar relacionada à decomposição das espécies etóxi formadas na adsorção como sugerido anteriormente. A temperaturas mais altas, esses produtos seriam provenientes da decomposição das espécies acetil e/ou acetato. A detecção de CO₂ por volta de 619 K confirma a decomposição das espécies carbonato observadas por infravermelho.

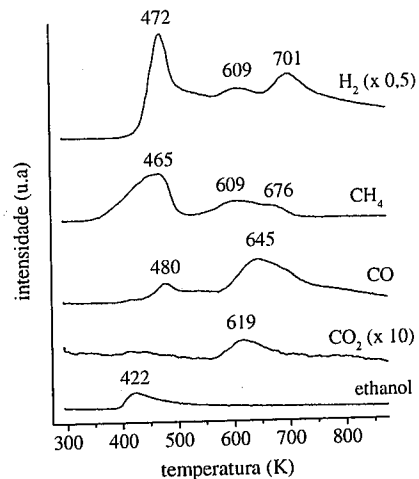


Figura 4. Perfis de TPD do etanol adsorvido no catalisador Pt/CeO₂.

A Figura 5 mostra os perfis de TPSR do etanol com oxigênio obtido para o catalisador Pt/CeO₂.

Conforme também observado nos perfis de TPD, detecta-se a formação de CH₄, CO e CO₂ em temperaturas baixas, em torno de 420 – 440 K. Entretanto, deve-se notar a formação de acetaldeído por volta de 426 K, simultaneamente à produção de CH₄, CO

e CO₂. A 545 K ocorre uma grande produção de CO₂ e uma pequena formação de metano. A detecção de acetaldeído evidencia a rápida dessorção das espécies acetil formadas pela desidrogenação das espécies etóxi, sendo consistente com a ausência de vibração $\nu(\text{C}=\text{O})$ nos espectros de infravermelho.

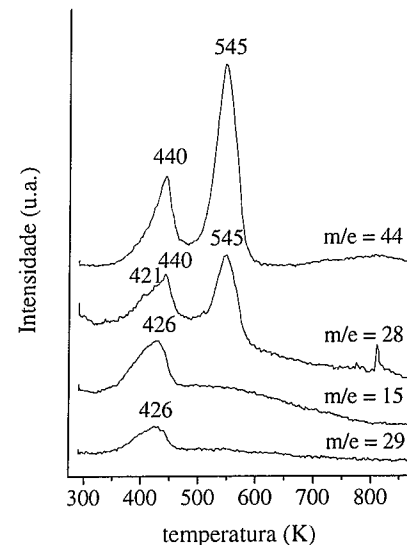
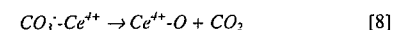
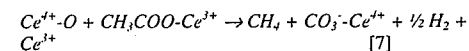
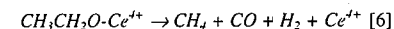
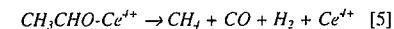
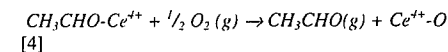
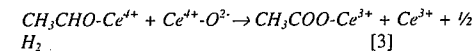
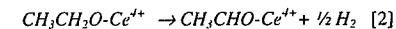
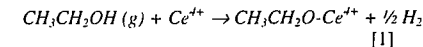


Figura 5. Perfis de TPSR do etanol + O₂ no catalisador Pt/CeO₂.

Com base em todos os resultados obtidos, pode ser proposto um mecanismo para a oxidação parcial do etanol sobre catalisadores metálicos suportados em CeO₂. Inicialmente, o etanol adsorve sobre o óxido de cério, produzindo espécies etóxi (equação 1). Uma fração dessas espécies pode ser desidrogenada a espécies acetil (equação 2) e reagir imediatamente com oxigênio do suporte formando as espécies acetato (equação 3). As espécies acetil formadas podem, também, dessorver como acetaldeído (equação 4) ou ficarem na superfície do catalisador decompondo-se em CH₄, H₂ e CO (equação 5), enquanto que os sítios Ce⁴⁺-O são reconstituídos. Quando a temperatura é aumentada, outra fração das espécies etóxi pode ser decomposta sobre os sítios metálicos, formando CH₄, H₂ e CO (equação 6). A temperaturas altas, as espécies acetato previamente formadas podem ser decompostas, formando CH₄ e CO (equação 7) e/ou oxidadas, produzindo CO₂, através das espécies carbonato (equação 8).



Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que o etanol adsorve na superfície dos catalisadores estudados na forma de espécies etóxi. Uma fração dessas espécies pode ser desidrogenada a espécies acetil e, então, reagir imediatamente com o oxigênio do suporte, formando as espécies acetato. As espécies desidrogenadas formadas podem, também, dessorver como acetaldeído. Quando a temperatura é elevada, outra fração das espécies etóxi pode ser decomposta sobre os sítios metálicos, formando CH₄, H₂ e CO. A temperatura alta, as espécies acetato previamente formadas podem ser decompostas, formando CH₄ e CO e/ou oxidadas, produzindo CO₂, através das espécies carbonato.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (projeto 476954/01-0) pelo apoio financeiro. Ana P.M.G. Barandas agradece ao CNPq através do PCI / INT pela bolsa concedida (382821/04-1).

Referências Bibliográficas

- V.A. Goltsov, T.N. Veziroglu, *Int. J. of Hydrogen Energy* **2001**, 26, 909.
- J. Petrovic, J. Milliken, P. Devlin, C. Read, *Proceedings of 2003 Fuel Cell Seminar*, Miami Beach, Florida, 2003, p.988.
- A.N. Fatsikostas and X.E. Verykios, *Journal of Catal.* **2004**, 225, 439.
- J. Comas, F. Marino, M. Laborde, N. Amadeo, *Chem. Eng. Journal* **2004**, 98, 61.
- L.V. Mattos, C.A.X. Júnior e F.B. Noronha, *Anais do XIX Simpósio Iberoamericano de Catálise*, Mérida, 2004, p 2060.

6. L.V. Mattos, C.A.X. Júnior e F.B. Noronha, Anais do XIX Simpósio Iberoamericano de Catálise, Mérida, 2004, p 2764.
7. H. Idriss, C. Diagne, J.P. Hindermann, A. Kiennemann, and M.A. Barteau, *J.Catal.* **1995**, 155, 219.
8. A. Yee, S.J. Morrison and H. Idriss, *J.Catal.* **1999**, 186, 279.
9. A. Yee, S.J. Morrison and H. Idriss, *J.Catal.* **2000**, 191, 30.
10. E. Finocchio, M. Daturi, C. Binet, J.C. Lavalley, G. Blanchard, *Catal. Today* **1999**, 52, 53.
11. L.V. Mattos, E.R. de Oliveira, H.P. de Souza, F.B. Passos, F.B. Noronha, submetido ao 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul, **2005**.
12. L.S.F. Feio, F.B. Noronha, C.E. Hori, trabalho a ser apresentado no 19th NACS, Philadelphia, USA, **2005**.
13. B.L. Mojet, J.T. Miller and D.C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.* **103** (1999) 2724.
14. E.M. Cordi e J.L. Falconer, *J. Catal.*, **1996**, 162, 104.
15. M.A.S. Baldanza, L.F. de Mello, A. Vannice, F.B. Noronha, e M. Schmal, *J.Catal.*, **2000**, 192, 64.



Produção de Hidrogênio a partir do Etanol: Análise Termodinâmica das diferentes Rotas Reacionais.

Leonardo Portela¹, Martin Schmal¹, Fábio Bellot Noronha².

1. Núcleo de Catálise, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Caixa Postal 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil. Tel (+55)(21)2562-7419, FAX: (+55)(21)2562-8300; e-mail: schmal@peq.coppe.ufrj.br

2. Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82, Rio de Janeiro, Brasil; tel:55 21 2123 1177; e-mail: fabiobel@int.gov.br

Resumo-Abstract

Este trabalho realizou uma análise termodinâmica dos processos de produção de hidrogênio a partir do etanol: oxidação parcial, reforma com vapor e reforma autotérmica do etanol. O objetivo principal desta análise foi determinar as condições ótimas para a produção máxima de hidrogênio, assim como a distribuição dos produtos nesta região. A produção de hidrogênio foi acompanhada pela avaliação do parâmetro $y_{H_2} - y_{CO}$, que é a diferença entre a fração molar do hidrogênio e a fração molar do CO nos produtos, uma vez que o CO é contaminante para alguns tipos de células a combustível (PEM). Além disso, foi estudada a formação de carbono nestas três diferentes rotas reacionais. Para os cálculos foi utilizado o software comercial CHEMCAD 5.0, o qual baseia-se na minimização da energia livre de Gibbs. Os resultados foram comparados com dados experimentais, a fim de se verificar possíveis desvios da teoria.

This work carried out a thermodynamic study of the processes of production of hydrogen from ethanol: partial oxidation, steam reforming and autothermal reforming of ethanol. The main objective of this analysis was to determine the optimal reaction conditions for the maximum production of hydrogen, as well as the probable distribution of the products in this region. The production of hydrogen was accompanied by the evaluation of the parameter $y_{H_2} - y_{CO}$, that is the difference between the molar fraction of the hydrogen and the molar fraction of CO in the products, once CO is a contaminant for some types of fuel cells (PEM). Besides, it was studied the formation of carbon in these three different reacional routes. For the calculations, the commercial software CHEMCAD 5.0 was used, which is based on the minimization of the Gibbs free energy. The results were compared with experimental data, in order to verify possible deviations of the theory.

Introdução

A utilização do hidrogênio como uma fonte de energia permitiria reduzir a dependência mundial com relação aos combustíveis fósseis e, também, contribuiria para a diminuição da emissão dos gases do efeito estufa e da poluição atmosférica (1). Entretanto, atualmente, a infraestrutura para produção e distribuição do hidrogênio é insuficiente para atender a demanda prevista. A produção de hidrogênio para células a combustível a partir do processamento de combustíveis é uma alternativa para resolver o problema de produção e de armazenamento do hidrogênio (2). Existem diversas tecnologias, como a reforma com vapor, a oxidação parcial e a reforma autotérmica, que visam a geração de hidrogênio a partir de diferentes combustíveis (gasolina,

metano, metanol, etanol) (3). A tecnologia e o combustível utilizados são funções da aplicação desejada. A utilização do etanol apresenta algumas vantagens como: (i) controle das emissões de CO₂, contribuindo para a redução do efeito estufa; (ii) menor toxicidade em relação ao metanol; (iii) presença de uma ampla rede de distribuição já instalada em nosso País.

As diversas rotas de produção de hidrogênio a partir do etanol envolvem um complexo sistema com múltiplas reações, sendo a seletividade para formação do hidrogênio diretamente afetada pelas reações laterais indesejadas. Portanto, visando à maximização do rendimento em hidrogênio, é fundamental o conhecimento do efeito de variáveis como pressão, temperatura e composição dos reagentes na composição

dos produtos, o que pode ser obtido através da análise termodinâmica do processo.

O estudo do efeito das variáveis de operação na composição de equilíbrio pode ser feito utilizando métodos numéricos baseados na abordagem estequiométrica ou não estequiométrica (4). Na primeira, o sistema é descrito por um conjunto de reações estequiométricas independentes, as quais são escolhidas arbitrariamente de um conjunto de possíveis reações, o que pode levar à conclusões erradas. Na segunda abordagem, a composição do equilíbrio do sistema é determinada a partir da minimização direta da energia livre de Gibbs para um dado conjunto de compostos, sem que seja necessária a especificação das possíveis reações que possam estar ocorrendo no processo.

O objetivo deste trabalho foi realizar uma análise termodinâmica não estequiométrica da produção de hidrogênio a partir do etanol através de diferentes rotas: reforma com vapor; oxidação parcial e reforma autotérmica. Foi realizada, também, uma comparação do rendimento em hidrogênio em cada reação em função da temperatura de reação e da composição da carga.

Método

Os cálculos de equilíbrio termodinâmico multicomponente foram realizados utilizando o software comercial CHEMCAD 5.0. O equilíbrio termodinâmico foi calculado por meio do método da minimização da energia livre de Gibbs. Este método, no software, está inserido no modelo reator de Gibbs. Este modelo pode ser usado para simular reatores com o propósito de se obter resultados de equilíbrios térmicos e materiais, sem a necessidade de se especificar as reações que estão ocorrendo no processo.

Para as simulações montou-se um esquema simples, o qual era constituído de uma corrente de entrada, do reator de Gibbs e de uma corrente de saída.

O conjunto foi utilizado para simular a produção de hidrogênio a partir do etanol através de três rotas reacionais diferentes: reforma com vapor; oxidação parcial e reforma autotérmica. A faixa de condições de operação avaliada está listada na Tabela 1.

Tabela 1- Faixa de condições de operação.

Variáveis	Faixa de operação
Temperatura (°C)	100-1000
Pressão (atm)	1
Razão água : etanol (S)	1-10
Razão oxigênio : etanol (R)	0,1-3

Nos métodos não estequiométricos para determinação da composição no equilíbrio termodinâmico, é necessário definir previamente os compostos. Neste trabalho, a escolha destes compostos foi baseada em trabalhos teóricos e experimentais da literatura. Os seguintes

compostos foram levados em consideração nos cálculos: CH₄, C₂H₄, C₂H₄O, O₂, CO, CO₂, H₂, H₂O, C₂H₅OH, C e N₂. A presença do inerte N₂ nos cálculos deve-se a utilização de ar como fonte de oxigênio nas células a combustível. A metodologia também considerou a possibilidade de formação de carbono durante as reações. Devido à presença de sólidos na corrente de saída, podemos ter no equilíbrio, a formação de mais de uma fase, portanto, este dado também foi considerado na configuração do reator.

Como o sistema reacional contém compostos polares, E. Carlson (5) sugeriu a utilização do modelo UNIQUAC para o equilíbrio líquido-vapor. Por conter compostos que podem polimerizar, foi escolhida a opção que prevê associações na fase vapor. Como a operação é feita em baixas pressões a correção do fator de Poyting foi ignorada.

Resultados e Discussão

Reforma com vapor.

Na Figura 1 estão apresentados os perfis de composição para o processo de reforma com vapor do etanol na relação H₂O:Etanol = 3. Na verdade, esta razão corresponde à quantidade estequiométrica necessária de água para a reforma do etanol via reação 1:

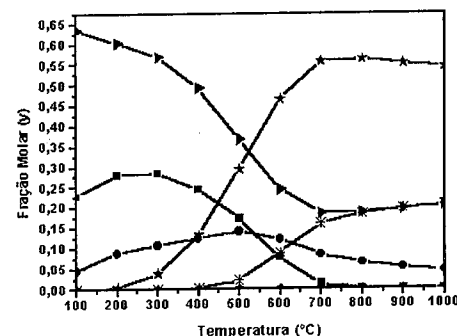
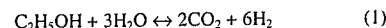
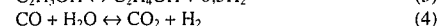
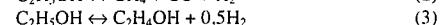
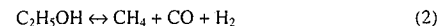


Figura 1. Perfil de composição para a reforma com vapor do etanol com S=3: (■)CH₄, (●)CO₂, (✱)CO, (★)H₂, (▶)H₂O, (◆)Etanol.

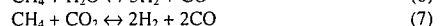
Os mesmos perfis foram obtidos por I. Fishtik (4) que, porém, não levou em conta a formação de carbono sólido em seus cálculos. Isto fez com que os valores individuais de cada elemento no equilíbrio sejam um pouco maior do que os obtidos na presente simulação. Mesmo assim, a equivalência dos perfis obtidos com resultados anteriores, serve para corroborar o modelo utilizado neste trabalho.

Na Figura 1, observa-se que o etanol é completamente consumido em toda a faixa de temperatura analisada. Destacam-se, também, algumas regiões importantes. Até 300°C, os principais produtos são CH₄ e CO₂, sendo observada uma queda na concentração de água. Alguns trabalhos vêm procurando estudar o mecanismo da reação da reforma com vapor do etanol sobre diferentes catalisadores (6,7). De acordo com estes trabalhos, nesta faixa de temperatura estariam ocorrendo as seguintes reações: (i) a decomposição do etanol produzindo metano CO e hidrogênio (equação 2); (ii) a desidrogenação e formação de acetaldeído (equação 3); a reação de deslocamento de água (shift) (equação 4); e a reação de Boudouard (equação 5).



A ausência de CO poderia ser explicada através da presença das equações 4 e 5, que converteriam o CO produzido em CO₂ nesta região. O fato de não ser detectado o acetaldeído indica que os trabalhos experimentais estão distante da condição de equilíbrio.

Acima de 400° C observa-se o aumento da concentração de CO e de H₂ simultaneamente à diminuição da formação de CH₄, CO₂ e de H₂O. Estes resultados sugerem que as reações da reforma do metano com vapor e com CO₂ estariam ocorrendo (equações 6 e 7).



Em temperaturas mais altas (acima de 500° C), a queda da concentração de CO₂ e a estabilidade na formação de H₂ indicam a presença da reação reversa de shift (equação 4)

Após a determinação das prováveis regiões onde ocorrem as principais reações, assim como os possíveis produtos presentes no equilíbrio, foram obtidas as condições para a maior produção de hidrogênio. Um parâmetro fundamental na avaliação da produção de hidrogênio é a diferença $Y_{H_2} - Y_{CO}$, uma vez que o CO é um contaminante para alguns tipos de células a combustível (células PEM). Portanto, é interessante avaliar a variação deste parâmetro em função de outros fatores importantes na reação de reforma, tais como a razão S=H₂O:EtOH e a temperatura da reação. Desta forma, a diferença $Y_{H_2} - Y_{CO}$ foi avaliada variando a temperatura de 100 a 1000°C, e a razão S de 1 a 10. Estas faixas foram escolhidas em função de condições de operação da reforma com vapor do etanol encontradas na literatura. Razões água:etanol altas correspondem à condição obtida quando o etanol é produzido a partir dos

processos de fermentação, antes mesmo da destilação, onde S fica em torno de 8-10. A Figura 2 mostra o resultado desta análise.

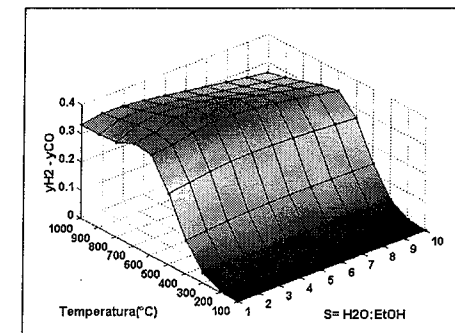


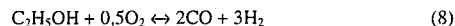
Figura 2. Avaliação da diferença $Y_{H_2} - Y_{CO}$ com a temperatura e a relação S para a reforma do etanol.

Nota-se que o maior valor entre $Y_{H_2} - Y_{CO}$ está em torno de 600 - 800°C para um S entre 3 - 4, bem próximo do valor estequiométrico.

É importante ressaltar também, que sob estas condições há a formação de produtos indesejáveis como o carbono sólido, o qual é extremamente prejudicial, levando à desativação dos catalisadores. A Figura 3 mostra a formação de carbono no processo de reforma do etanol obtida em nosso trabalho. Observa-se que a quantidade de carbono diminui com o aumento da temperatura da reação e da razão água:etanol. Acima de S = 4 praticamente não é observada a formação de carbono. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Vasudeva et al. (8) que estudaram a formação de carbono no processo de reforma para valores de S entre 1 - 20 e temperaturas entre 800- 1200K.

Oxidação parcial.

Apesar da grande quantidade de trabalhos envolvendo a reforma com vapor do etanol, existe muito pouca informação na literatura sobre a produção de hidrogênio a partir da oxidação parcial do etanol (equação 8):



Este processo é muito interessante para sistemas com rápidas variações de carga, já que apresenta um tempo de resposta muito pequeno. Além disso, o reator para a oxidação parcial é mais compacto do que aquele utilizado na reforma com vapor, pois não há necessidade da adição de calor, através do uso de trocadores de calor. Entretanto, os poucos trabalhos existentes na literatura (9,10) não apresentam um estudo da termodinâmica desta reação.

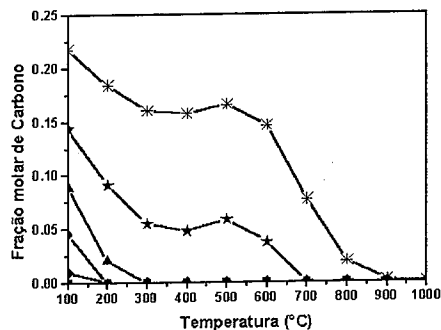


Figura 3. Quantidade de carbono formada no processo de reforma do etanol: (*)S=1, (★)S=2, (▶)S=3, (●)S=4, (◆)S=5 (■)S=10.

A Figura 4 mostra os perfis de composição para a oxidação parcial do etanol para uma razão $O_2:EtOH$ (R) igual a 0,5, que corresponde ao valor estequiométrico da reação.

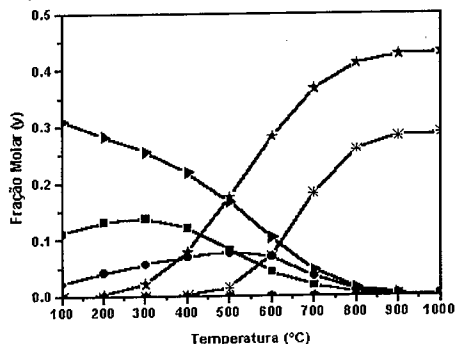
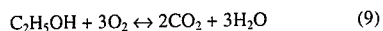


Figura 4. Perfis de composição para a oxidação parcial do etanol com $R=0,5$. Legenda utilizada: (■)CH₄, (●)CO₂, (*)CO, (○)O₂, (★)H₂, (▶)H₂O, (◆)Etanol.

A baixas temperaturas, verifica-se uma alta concentração de água e de CO₂, provavelmente devido à reação de combustão total do etanol (equação 9):



Nota-se, também, um aumento da formação de metano até 300° C. Mattos e Noronha (9) realizaram a reação de oxidação parcial em catalisadores metálicos suportados em CeO₂. De acordo com os autores, o etanol adsorve como espécies etóxi que sofrem decomposição a baixas temperaturas, levando a formação de metano, CO e H₂. A decomposição do etanol permite explicar a presença de

metano e H₂ nesta faixa de temperatura. Em elevadas temperaturas, o metano reage com o oxigênio produzindo H₂ e CO via reação de oxidação parcial do metano.

A variação da diferença $y_{H_2}-y_{CO}$ com a temperatura e a razão R é apresentada na Figura 5.

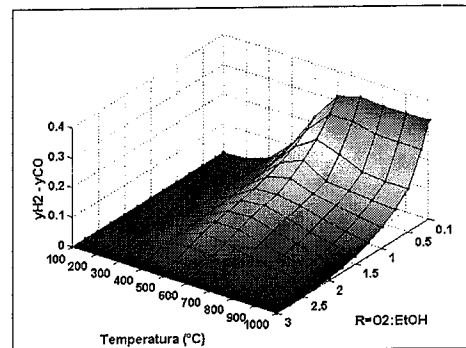


Figura 5. Variação da diferença $y_{H_2}-y_{CO}$ com a temperatura e a razão $O_2:EtOH$ (R) para a oxidação parcial do etanol.

A partir da Figura 5, observa-se que os maiores valores para $y_{H_2}-y_{CO}$ estão entre 500-700° C, crescendo continuamente com a diminuição da razão R. É importante ressaltar que na região de R abaixo do valor estequiométrico (0,5), verifica-se um rendimento em hidrogênio menor, já que nesta região ocorre a reação de desidrogenação do etanol sem a formação de CO. Além disso, para valores de R muito baixos, inicia-se uma elevada formação de carbono, como pode ser observado na Figura 6.

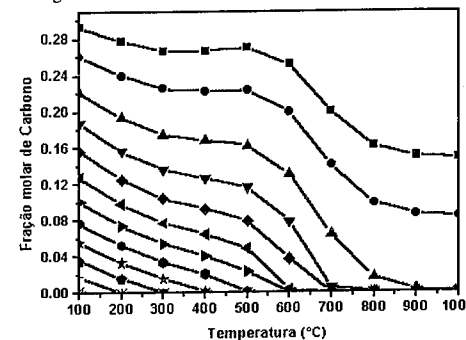
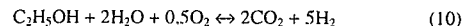


Figura 6. Quantidade de carbono formada no processo de oxidação parcial do etanol: (■)R=0,1, (●)R=0,25, (▲)R=0,5, (▼)R=0,75, (◆)R=1,0, (◄)R=1,25, (▶)R=1,5, (●)R=1,75, (★)R=2,0, (●)R=2,25, (◄)R=2,5, (×)R=2,75, (★)R=3,0.

Portanto, deve haver um compromisso entre a maximização da produção de hidrogênio e a formação de carbono o qual, em grandes proporções, inviabiliza o processo, como o é o caso para baixos valores de R onde temos a presença de 15-20% de carbono no produto final quando operamos a 800° C.

Reforma autotérmica.

A reação da reforma autotérmica pode ser escrita estequiometricamente como:



Esta rota tem uma grande vantagem em termos energéticos, já que a oxidação do etanol (reação exotérmica) fornece a energia necessária para que ocorra a reação de reforma (reação endotérmica).

Na Figura 7 estão apresentados os perfis de composição para o processo de reforma autotérmica do etanol nas relações $H_2O:Etanol = 2$ e $O_2:Etanol = 0,5$. Na verdade, estas relações correspondem à quantidade estequiometricamente necessária de água e oxigênio para a reforma autotérmica do etanol (equação 10).

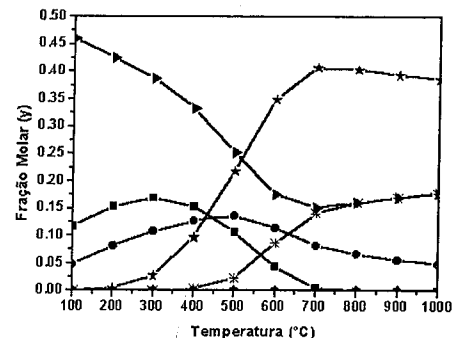


Figura 7. Perfis de composição para a reforma autotérmica do etanol com $R=0,5$ e $S=2$: (■)CH₄, (●)CO₂, (*)CO, (●)O₂, (★)H₂, (▶)H₂O, (◆)Etanol.

Neste trabalho, a análise termodinâmica foi realizada para valores de R entre 0,5 (oxidação parcial do etanol; equação 8) e 3,0 (combustão total do etanol; equação 9), procurando-se determinar a diferença $y_{H_2}-y_{CO}$. Como na razão $R=3,0$ verifica-se apenas a formação de CO₂ e H₂O no produto final, a diferença foi avaliada até $R = 1,5$. Já para a relação S, foi considerada a mesma faixa de $S=1$ até 10.

As Figuras 8 e 9 mostram a produção de hidrogênio em relação ao CO para a reforma autotérmica do etanol, considerando $R=0,5$ e $R=1,5$ respectivamente.

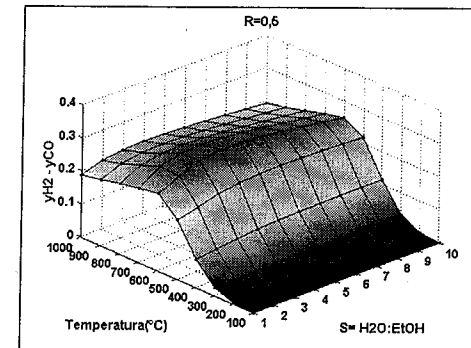


Figura 8. Variação da diferença $y_{H_2}-y_{CO}$ com a temperatura e a relação S para a reforma autotérmica do etanol do etanol fixando $R=0,5$.

Na condição estequiométrica ($R = 0,5$), o valor máximo da diferença $y_{H_2}-y_{CO}$ está localizado em S entre 2 a 4 e temperatura de reação de 600-700° C (Figura 8). O aumento da razão R para 1,5 não altera praticamente a região correspondente ao valor da máxima diferença $y_{H_2}-y_{CO}$. Porém, verifica-se uma forte diminuição deste parâmetro em valores de $R = 1,5$.

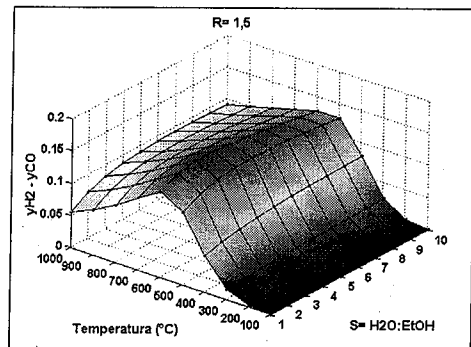


Figura 9. Variação da diferença $y_{H_2}-y_{CO}$ com a temperatura e a relação S para a reforma autotérmica do etanol do etanol fixando $R=1,5$.

Semelsberger et al. (11) também realizaram a análise termodinâmica da reforma autotérmica do etanol. A curva $y_{H_2}-y_{CO}$ versus temperatura e razão água:etanol obtida foi observado em deste trabalho. Entretanto, o máximo foi observado em temperatura bem menor (267° C) e $R = 4$. Infelizmente, os autores não forneceram a razão oxigênio:etanol usada. Além disso, eles não levaram em consideração a possibilidade de formação de

metano e carbono nos seus cálculos, o que pode levar à desvios significativos.

As Figuras 10 e 11 apresentam as curvas de quantidade de carbono formado em função da temperatura da reação de reforma autotérmica do etanol nas duas condições: $S = 0,5$ e $1,5$. Observa-se uma maior formação de carbono na condição $R=0,5$, baixos valores de S e temperaturas de reação menores do que 700°C .

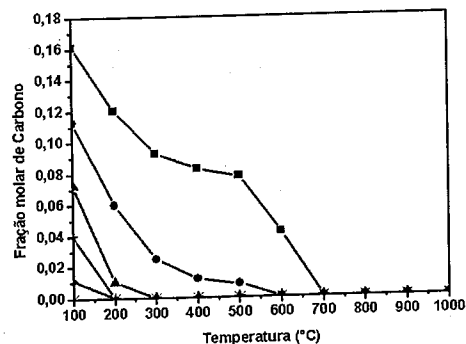


Figura 10. Quantidade de carbono formada no processo de reforma autotérmica do etanol para $R=0,5$. (■) $S=1$, (●) $S=2$, (▲) $S=3$, (★) $S=4$, (◆) $S=5$, (*) $S=10$.

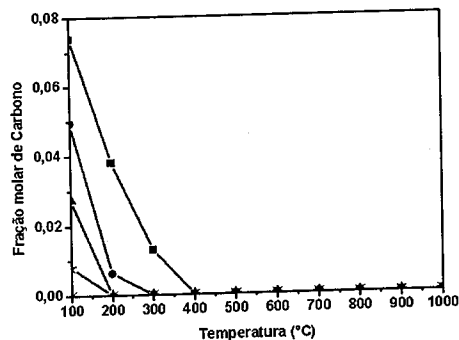


Figura 11. Quantidade de carbono formada no processo de reforma autotérmica do etanol para $R=1,5$. (■) $S=1$, (●) $S=2$, (▲) $S=3$, (★) $S=4$, (*) $S=10$.

Os resultados obtidos para a reforma autotérmica são bastante semelhantes ao da reforma com vapor do etanol. As maiores diferenças são observadas com a reação de oxidação parcial, tanto em termos de produção de H_2 como para formação de carbono. Os valores da diferença $y_{\text{H}_2} - y_{\text{CO}}$ são maiores na oxidação parcial entretanto, verifica-se uma maior formação de carbono. Portanto, a viabilidade desta rota depende da utilização de catalisadores capazes de reduzir a formação de carbono.

Conclusões

Na reação da reforma com vapor do etanol, nota-se uma maior produção de hidrogênio em relação ao CO em torno de $600 - 800^\circ\text{C}$ para uma razão água:etanol (S) entre 3 - 4, bem próximo do valor estequiométrico. Além disso, pode-se constatar uma grande formação de carbono entre os produtos nas regiões de baixas temperaturas e baixos valores de S .

No caso da oxidação parcial, a faixa ótima de temperatura ficou em torno de $500-700^\circ\text{C}$, com a produção de hidrogênio crescendo continuamente a medida que a razão R diminui. Entretanto, também observou-se uma grande formação de carbono com a diminuição de R .

Já na reforma autotérmica, o valor máximo da diferença $y_{\text{H}_2} - y_{\text{CO}}$ está localizado em S entre 2 a 4 e temperatura de reação de $600 - 700^\circ\text{C}$. Porém, esta região permanece praticamente inalterada com o aumento de R , enquanto que os valores absolutos de $y_{\text{H}_2} - y_{\text{CO}}$ apresentam uma queda. Para este processo, a maior formação de carbono também foi observada para valores baixos de R .

Agradecimentos

Um dos autores (L. Portela) agradece ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

Referências Bibliográficas

- V.A. Goltsov, T.N. Veziroglu, *Int. J. of Hydrogen Energy* **2001**, 26, 909.
- J. Petrovic, J. Milliken, P. Devlin, C. Read, Proceedings of 2003 Fuel Cell Seminar, Miami Beach, Florida, 2003, p.988.
- J.R. Rostrup-Nielsen, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2001**, 3, 283.
- I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana, *Intern. J. of Hydrogen Energy* **2000**, 25, 31.
- E. Carlson, Don't gamble with physical properties for simulations, *Chem. Eng. Prog.* October 1996, 35-46.
- A.N. Fatsikostas e X.E. Verykios, *J. Catal.* **2004**, 225, 439.
- J.C. Comas, F. Marino, M. Laborde, N. Amadeo, *Chem. Eng. Journal* **2004**, 98, 61.
- K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar, S. C. Dhingra, *Intern. J. of Hydrogen Energy* **1996**, 21, 13-18.
- L.V. Mattos, F.B. Noronha, *J. Power Sources*, **2005**, in press.
- G.A. Deluga, J.R. Salge, L.D. Schmidt, X.E. Verykios, *Science*, **2004**, 303, 993.
- T.A. Semelsberger, L.F. Brown, R.L. Borup, M.A. Inbody, *Int. Journal Hydrogen Energy*, **2004**, 29, 1047.



Producción de hidrógeno por reformado de etanol empleando un catalizador másico de Ni(II)-Al tipo hidrotalcita. Mecanismo de reacción.

José Comas, Verónica Mas, Graciela Baronetti, Miguel Laborde, Norma Amadeo¹

Laboratorio de Procesos Catalíticos, Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria (1428) Buenos Aires, Argentina. E-mail: norma@di.fcen.uba.ar

Resumo-Abstract

En este trabajo se realiza un estudio comparativo de los resultados experimentales obtenidos para el reformado de etanol y metano con vapor, utilizando un catalizador másico de Ni(II)-Al de tipo hidrotalcita. El propósito de este estudio es obtener evidencias acerca del comportamiento del catalizador, a fin de encontrar un catalizador efectivo que permita maximizar la producción de hidrógeno, minimizando simultáneamente la producción de CO. Los resultados muestran evidencias de que este comportamiento está relacionado con la presencia de un solo sitio activo en el catalizador de Ni/Al₂O₃.

In this work a comparative analysis of experiments results performed on ethanol steam reforming and methane steam reforming using a bulk Ni(II)-Al hydrotalcite like compounds as catalyst, was carried out. The aim is to obtain evidences about the catalyst behavior in order to design an effective catalyst to maximize and simultaneously to minimize hydrogen and CO production, respectively. The results show evidences that this behavior is related with the presence of an only one type of active site in the Ni/Al₂O₃ catalyst.

Introducción

El Hidrógeno puede producirse a partir de hidrocarburos por diversas rutas. La más promisoría involucra el reformado con vapor de etanol (1). A pesar de la aparente simplicidad de la estequiometría de la reacción: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$, el reformado de etanol con vapor (ESR) involucra un complejo esquema de reacciones, por lo tanto, la selectividad a H_2 se ve afectada por la ocurrencia de reacciones secundarias. En consecuencia, la producción de H_2 depende no solo del catalizador empleado sino además de las variables del proceso. En un trabajo previo (2) se estudió el reformado de etanol con vapor empleando una hidrotalcita de Ni(II)-Al como catalizador. A partir del análisis de la distribución de productos se propuso un esquema de reacción. En este trabajo, se estudia la variación de etanol/agua en la alimentación durante el reformado etanol con vapor empleando el mismo catalizador. Los resultados son comparados con los obtenidos en el reformado de metano con vapor.

Experimental

Preparación y caracterización del catalizador:

El precursor del catalizador Ni/Al₂O₃ utilizado, fue provisto por el Royal M. College of Canada (3). La muestra se caracterizó mediante medidas de sortometría, difracción de rayos-X (DRX) y reducción a temperatura programada (RTP). Las medidas BET se realizaron en un equipo Micromeritics Gemoni 2360.

Los espectros de DRX de la muestra fresca y reducida se adquirieron para valores de 2θ entre 5° y 70° en un equipo Siemens D 5000 (radiación CuK α).

Los ensayos de RTP se llevaron a cabo con un detector de conductividad térmica, utilizando 30 mg de muestra, una mezcla de 100 ml/min de N₂/H₂ (composición 98/2 % molar) y una rampa de temperatura de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en el rango de $20-900^\circ\text{C}$. Antes del ensayo de TPR la muestra se activó a 350°C durante 0,5 h en flujo de aire (100 ml/min). El contenido de Ni se determinó por absorción atómica en un equipo Varian Techtron AA5.

$$S_c = 1 - \sum S_{i \text{ prod. conteniendo C}} \quad (4)$$

Experiencias cinéticas:

Se realizaron dos grupos de ensayos: en el primero se utilizó una mezcla etanol/agua (ESR) como alimentación y en el otro los reactantes fueron metano y agua (MSR). Las experiencias se realizaron en un reactor convencional, isotérmico de lecho fijo a presión atmosférica.

Para el reformado de etanol (ESR) el reactor está construido con un tubo de vidrio Pyrex de 12mm de diámetro interno, colocado en un horno eléctrico. El etanol y el agua se alimentaron por medio de una corriente de nitrógeno a través de un saturador. La relación molar agua/etanol de la alimentación se controló ajustando tanto la temperatura del saturador (aproximadamente 30°C para etanol y 60°C para agua) como la velocidad del flujo de nitrógeno de entrada. La temperatura del reactor se midió con una termocupla colocada dentro del lecho catalítico. La composición de las corrientes de entrada y salida se analizaron por cromatografía gaseosa *on line*. Se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GC 8A, equipado con un detector TCD. Se utilizó una columna de Porapak Q 2m para analizar la concentración de etanol, agua, acetaldehído, dióxido de carbono y etileno. Una columna de Molecular sieve 5A se utilizó para determinar las concentraciones de monóxido de carbono, metano e hidrógeno

Las condiciones de reacción fueron: masa de catalizador: 0840 g, T: 773 K, caudal total de alimentación: 210 ml/min, fracción molar etanol: 0.017, relación molar agua/etanol: 1-6.

La conversión de etanol (X_{et}) y la selectividad de los productos denominada S_i se evalúan de acuerdo a las ecuaciones: (1)-(3).

$$X_{et}: (F_{et}^0 - F_{et}^s) / F_{et}^0 \quad (1)$$

$$S_{H_2} = F_{H_2 \text{ producido}} / [3(F_{et}^0 - F_{et}^s) + (F_{agua}^0 - F_{agua}^s)] \quad (2)$$

$$S_{i \text{ prod. conteniendo C}} = F_{\text{prod. conteniendo C}} / (F_{et}^0 - F_{et}^s) n \quad (3)$$

Donde F es flujo molar y n es la relación de los factores estequiométricos entre los productos que contienen carbón y etanol.

Teniendo en cuenta que la selectividad total a compuestos que contienen carbón ($S_{i \text{ prod. conteniendo C}}$) debe ser igual o menor que 1, la fracción del reactivo convertido, que no se detecta en la salida del reactor, se asignó a la formación de depósito carbonoso adsorbido sobre la superficie del catalizador como depósito de coque. En consecuencia, la selectividad a coque se calcula por la Ec. (4):

La selectividad a carbón se calcula por la Ec. (4):

Para los ensayos de reformado de metano el sistema de flujo está equipado con controladores de flujo másico para metano y nitrógeno y con una bomba de tipo HPLC y un vaporizador para alimentar el agua. La mezcla de gases (metano, agua y nitrógeno) se alimenta la reactor a través de conductos calefaccionados para evitar condensación del agua. El reformado de metano (MSR) se llevó a cabo a 773 K, presión atmosférica, w_{cat} : 0.012-0.02 g, fracción molar húmeda de CH_4 : 0.1, caudal alimentación seca: 200 ml/min, relación molar agua/ CH_4 : 2-6, balance N_2 .

La conversión de CH_4 se define del mismo modo que la X_{et} (Ec. 1). En todos los ensayos (MSR y ESR), antes del test catalítico el catalizador se redujo *in situ* a 823 K en una corriente de H_2 (10 ml/min) y N_2 (90 ml/min) durante 1h 30 min y luego en H_2 (10 ml/min) durante 0.5 h. Luego de la reducción el catalizador se enfrió hasta la temperatura de reacción.

Previo a los ensayos cinéticos se llevaron a cabo experimentos de reacción para encontrar las condiciones operativas que garantizan ausencia de efectos difusionales internos y externos.

Resultados y Discusión

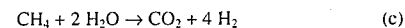
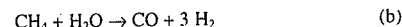
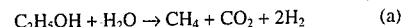
Caracterización del catalizador

El precursor del catalizador fresco tiene un área específica de 15 m²/g y 35% en peso de Ni. El espectro de DRX del precursor muestra la presencia de un hidróxido doble laminar (HDL) bien cristalizado (Fig.1a, ▼). En la zona cercana a $2\theta = 60-62^\circ$ se observa el típico doblete de los planos d(110)-d(113) del HDL. No se detecta exceso de ninguna otra fase cristalina. El catalizador reducido muestra las líneas características de níquel metálico (Fig.1b, ●). Cabe aclarar, que la muestra fresca se redujo directamente antes de la reacción sin calcinación previa.

Los resultados de RTP (Figura 2) muestran la existencia de un único pico de reducción con un máximo a 713 K que puede atribuirse a la reducción de especies Ni(II) de las formas oxídicas del derivadas del HDL de Ni-Al (4). Debe señalarse que de acuerdo al análisis cuantitativo de los resultados de RTP, todo el Ni(II) contenido en la muestra se redujo a 713 K.

Experiencias cinéticas:

En un trabajo previo [2], a partir de estudios cinéticos a T = 773 K, distintos tiempos de residencia y una relación molar agua/etanol en la alimentación ≥ 3 ; y utilizando el mismo catalizador, se propuso el siguiente esquema global para la reacción ESR:



Las evidencias experimentales [2] señalan que para el reformado de etanol en las condiciones operativas utilizadas, la distribución de productos corresponde a aquella obtenida para el reformado de metano.

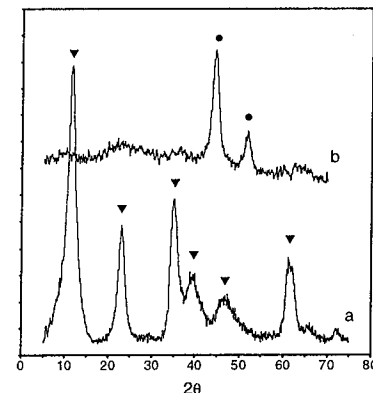


Figura 1. Espectros de DRX del precursor del catalizador fresco (1a) y reducido (1b).

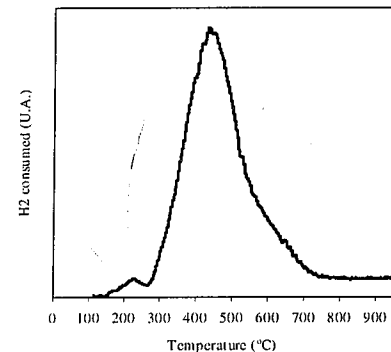


Figura 2. Perfil de RTP obtenido para el precursor de catalizador fresco.

En la figura 3 se presenta el efecto de la relación molar agua/etanol (R) en la alimentación sobre la conversión de etanol y la selectividad a productos. Se puede apreciar

que el etanol es completamente convertido para todo R y no se detectan intermediarios como acetaldehído y etileno. La S_{H_2} aumenta con R mientras la S_C disminuye con el aumento de R desde 1 a 3.3 y permanece constante para R mayores a 3.3. A R=6, la selectividad a productos permanece constante con respecto a R=3, excepto la S_{H_2} que se incrementa significativamente.

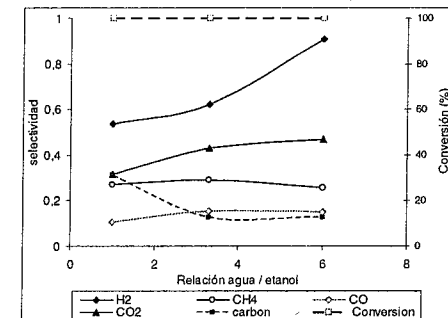


Figura 3. Efecto de la relación molar agua/etanol de la alimentación (R) sobre la conversión de etanol y selectividad a productos. T:773 K, tiempo de residencia: 1mg min/ml

Como la selectividad resulta ser una función de R, podría sugerirse que existe una competencia de los reactivos por los mismos sitios activos.

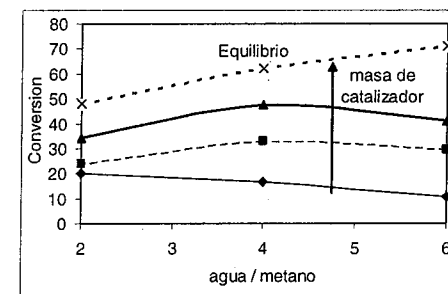


Figura 4. Conversión de CH_4 vs relación molar agua/etanol en la alimentación. Masa de catalizador: 12; 16 y 20 mg.

El mismo comportamiento fue encontrado por Xu and Froment [5] para el reformado de metano con vapor usando un catalizador de Ni/Al_2O_3 . Por otro lado, Elnashahie y Elshishini realizaron la simulación del reformado de metano con vapor utilizando la cinética

hallada por Xu and Froment (6). Estos autores encontraron que la conversión de metano mostraba una dependencia no monotónica con la presión parcial de vapor.

Con el objeto de analizar el efecto del agua sobre la reacción, se llevó a cabo el reformado de CH_4 con vapor utilizando distintas relaciones de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ en la alimentación y diferentes masas de catalizador. En todo los ensayos se mantuvieron constantes la concentración de metano en la entrada, temperatura y flujo volumétrico y sus valores se eligieron a fin de asegurar trabajar en condiciones alejadas del equilibrio.

En la Figura 4, se observa la conversión de CH_4 vs la relación de alimentación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ para distintas masas de catalizador. Se muestra además la correspondiente conversión de equilibrio. Aunque la conversión de equilibrio de metano incrementa siempre con R, el comportamiento cinético es bastante diferente. Puede verse que la conversión de CH_4 presenta un máximo o continuamente decrece cuando se incrementa el agua en la alimentación. Esto significa que el agua tiene un comportamiento opuesto sobre la conversión de metano dependiendo de la presión parcial de agua. Se puede observar una dependencia de orden negativo o positivo sobre la velocidad de reacción dependiendo de la presión parcial de vapor de agua y de la masa de catalizador. Este comportamiento sugiere que ambos reactantes CH_4 and H_2O , compiten por el mismo sitio activo.

Para la menor masa de catalizador usada se observa siempre un orden negativo, aún para una relación de agua/etanol tan baja como 2. Este efecto negativo del agua se debe, al relativamente bajo número de sitios activos presentes para la menor carga de catalizador utilizada. Por otra parte, para las otras dos cargas de catalizador se verifica una dependencia positiva y negativa en el rango de R analizado.

De acuerdo a estos resultados, el comportamiento observado para las distintas relaciones molares agua/etanol en la alimentación (Figura 3), es una consecuencia del mecanismo competitivo. Los resultados experimentales obtenidos sugieren que hay un único sitio activo para la reacción de etanol y agua, tal como ha sido reportado también por Verykios (7). En este caso, la cinética muestra un comportamiento no monotónico con respecto a la concentración de agua. Por otro lado, los resultados de RTP y DRX muestran que todo el Ni(II) contenido en las formas oxidadas de la muestra se reduce a Ni metálico a 713 K, el cual sería el único sitio responsable de la actividad catalítica. (ver Figuras 1 y 2).

El marcado incremento de la selectividad a H_2 para $R=6$ en el reformado de etanol (Figura 3) puede ser explicado a partir del análisis llevado a cabo por Elnashaie and Elshishini (6) de las expresiones cinéticas propuestas por Xu and Froment (5) para el reformado con vapor de metano (Ec. (b) y (c)). Los autores encontraron que la velocidad de reacción

correspondiente a la Ec. (b) tiene una dependencia no monotónica con la presión parcial de agua, mientras que la dependencia de la velocidad de reacción en la Ec.(c) es una función monotónica.

Esto significa que habría una concentración de agua óptima en la alimentación que produce un máximo en la *performance* en términos de la selectividad a hidrógeno y CO_2 , y simultáneamente un mínimo en la selectividad a CO. Este es un resultado promisorio a fin de minimizar la producción de CO, teniendo en cuenta su aplicación a una celda de combustible PEM.

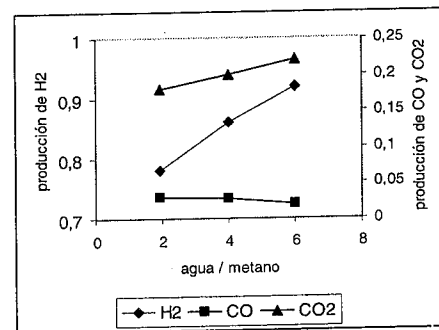


Figura 5. Rendimientos de H_2 , CO and CO_2 vs relación molar agua/metano en la alimentación.

En la Figura 5 se presenta la producción de H_2 , CO and CO_2 vs la relación molar de alimentación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (R) obtenida para el reformado de metano con vapor utilizando el mismo catalizador. Puede observarse que la producción de H_2 and CO_2 incrementan con R, mientras que la producción de CO decrece. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Elnashaie and Elshishini (6) y permiten explicar el fuerte incremento de la selectividad a H_2 con R verificada en el reformado de etanol con vapor (Figura 3). Es evidente que este comportamiento está relacionado con la presencia de un solo tipo de sitios activos en el catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ estudiado en este trabajo.

Conclusiones

La competencia de los sitios activos entre los reactantes se verificó para el reformado de metano con vapor. Este comportamiento puede aplicarse también al reformado de etanol con vapor.

La competencia por el mismo sitio activo conduce a:

1) Un máximo en la conversión de metano como función de la relación agua/etanol en la alimentación.

2) Un máximo en la producción de H_2 and CO_2 y un mínimo en la formación de CO como una función de la relación agua/etanol en la alimentación.

Este hecho estaría relacionado con la existencia en los catalizadores másicos de tipo hidrotalcita de Ni(II)-Al luego del tratamiento de reducción, de un mismo sitio activo para la adsorción del agua e hidrocarburos o alcoholes.

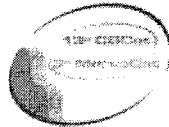
Sería posible entonces, encontrar mediante métodos de optimización, la relación agua/etanol que minimice la producción de monóxido de carbono, maximizando a la vez la producción de hidrógeno.

Agradecimientos

A Roberto Tejada por las medidas de RTP. A la Universidad de Buenos Aires, CONICET and ANPCYT por el soporte económico.

Referencias Bibliográficas

1. E.Y.Garcia, M.A. Laborde. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1991**, *16*, 307.
2. J. Comas, M. Laborde, N. Amadeo. *Chem. Eng. J.* **2004**, *98*, 61.
3. H:MM Jensen, D. Akporiaye, H. Fjellvag, E. Rytter, J:C: Amphlett, R. F. Mann, B.A. Peppley 8^o European Conference on Solid State Chemistry 4-7 julio **2001**. Oslo.
4. M. Jitianu, M. Balasoiu, R. Marchidan, M. Zaharescu, D. Crisan, M. Craiu, *International J. of Inorganic Materials*, **2000**, *2*, 287.
5. J. Xu, G. Froment *AIChE J*, **1998**, *35*, 1.
6. S.S.E.H Elnashaie and S.S. Elshishini. *Topics in chemical engineering*. Gordon and Breach Science Publishers, **1993**, *7*, 35.
7. A.N. Fatsikostas and X.E Verikios, *J. Catal.* **2004**, *225*, 2, 439.



Qualificação Espacial de um Propulsor de 5N e de um Catalisador Nacional para Propulsão de Satélites

Humberto P. Cardoso^{1*}, Jadir N. Gonçalves¹, Nivaldo Hinckel², José Augusto J. Rodrigues³, David S. Cunha³, Marisa A. Zacharias³, Carlos Eduardo R. Salles³, Waldinei R. Monteiro³, Turíbio G. Soares Neto³, Tertulino F. de Lacerda³, Aguinaldo M. Serra Jr³, Geraldo L. da S. Ribeiro³, Gilberto M. da Cruz³ e Demétrio B. Netto³.

^{1*} - FIBRAFORTE Engenharia, Indústria e Comércio Ltda, Rua José Alves dos Santos, 281- sala 306, CEP 12230-081, S. J. Campos - SP; e-mail: humberto.cardoso@fibraforte.com.br

² - DMC - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, Av. dos Astronautas, 1758, S.J. Campos - SP.

³ - LCP - INPE, Rodovia Presidente Dutra Km 40, Cachoeira Paulista, SP.

Resumo-Abstract

A propulsão de satélites é constituída de reatores em leito fixo (propulsores), carregados com catalisador Ir/Al₂O₃, com teor metálico entre 30 e 35% em massa, nos quais ocorre a decomposição do monopropelente hidrazina. A Empresa Fibraforte desenvolveu um propulsor monopropelente a hidrazina de 5 N para uso em satélites e testou o mesmo com o emprego de um catalisador americano mundialmente utilizado, S-405 (anteriormente denominado Shell 405), com a finalidade de qualificá-lo. Foi efetuada uma seqüência de ensaios em "Banco de Teste com Simulação de Altitude (BTSA/LCP/INPE)", em regime de alimentação pulsado ou contínuo, sob diferentes pressões do monopropelente e com uma duração total de 11.000s (equivalente a duas vezes a vida útil do satélite). Os resultados obtidos permitiram a qualificação do propulsor fabricado pela Fibraforte. Utilizando este propulsor, foi executada uma nova seqüência de ensaios, nas mesmas condições anteriores, com o emprego do catalisador nacional LCP-33R, preparado pelo Grupo de Catálise do LCP/INPE. Os resultados obtidos com este último catalisador, semelhantes àqueles obtidos com o catalisador americano, permitem qualificá-lo.

Satellite Thrusters commonly used for attitude control consist of Ir/Al₂O₃ catalyst loaded, fixed bed reactors, with a metallic content ranging from 30% to 35% in mass, where decomposition of monopropellant hydrazine takes place. Fibraforte Co. developed a 5N satellite thruster using the above described set and qualified it using a worldwide known catalyst of foreign origin. A complete firing sequence was performed in a Test Bench with Altitude Simulation (BTSA/LCP/INPE) including pulsating and continuous modes of operations under a wide range of pressures, during an overall firing time of 11,000s (equivalent to more than twice the consumption of the total propellant tank capacity aboard the satellite). The results qualified the thruster developed by Fibraforte Co. Then this thruster was used again following exactly the same firing sequence but now loaded with a Brazilian made catalyst (LCP-33R) developed by the LCP/INPE Catalysis Group. The overall performance displayed by the thruster loaded with this new catalyst was outstanding as compared with the tests using the foreign catalyst, leading to its final qualification.

Introdução

Sistemas propulsivos para satélites são utilizados em missões de injeção e transferência de órbitas, no controle da atitude dos mesmos, na manutenção daquelas órbitas etc. A vida útil dos satélites depende muito do desempenho desses sistemas. Dependendo da missão a ser cumprida pode-se utilizar vários tipos de sistemas: gás frio, monopropelentes, bipropelentes, sólidos, etc. A

grande maioria dos satélites, de médio e grande porte, utiliza sistemas a monopropelente ou a bipropelente líquidos.

Sistemas monopropelentes (1) possuem apenas o combustível, hidrazina anidra que é decomposta em gases quentes num leito catalítico e são expandidos numa tubeira produzindo empuxo. A FIBRAFORTE Engenharia Indústria e Comercio Ltda, é responsável

pelo fornecimento do subsistema de propulsão da Plataforma Multimissão (PMM), projeto entre o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e a Agência Espacial Brasileira (AEB) no qual serão utilizados 8 propulsores de 5N para a manutenção da plataforma em sua órbita de trabalho. Uma visão artística do subsistema de propulsão é mostrada na figura 1.

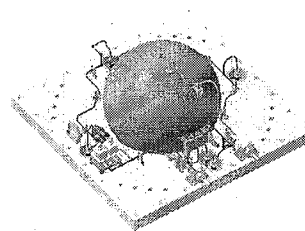


Figura 1. Substitua de Propulsão da PMM

Os testes do propulsor são normalmente efetuados a 120°C, já que o mesmo em satélite dispõe de um sistema de pré-aquecimento. Na eventualidade de tal sistema de aquecimento falhar ou manobras emergenciais, devem ser previstas partidas a temperatura do satélite, denominadas partidas a frio.

Os propulsores são projetados para operar como atuadores do subsistema de controle de atitude e órbita de satélites, implicando que devem ser capazes de operar em múltiplas partidas, sob diferentes condições de temperatura e pressão de alimentação. Estes requisitos requerem do catalisador algumas características físico-químicas bastante peculiares, que apenas um sistema catalítico preenche plenamente: catalisadores Ir/γ Al₂O₃, com teor metálico entre 30 e 36% em massa (2).

O catalisador americano S-405 (antigo Shell 405), utilizado pela NASA e por diversas outras agências espaciais, é o material mais amplamente usado em sistemas propulsivos de satélites (3,4). O mesmo é constituído por esferóides de alumina porosa, sobre os quais é depositado um elevado teor de irídio, mediante um processo adequado de impregnação (5,6).

Dentro do programa de Inovação Tecnológica em Pequenas Empresas da FAPESP, foi idealizado um projeto coordenado pela Fibraforte Engenharia Indústria e Comércio Ltda, denominado "Desenvolvimento e Qualificação de Propulsor Monopropelente de 5N para Satélites", envolvendo também as equipes de catálise e de Testes com Simulação de Altitude (BTSA) do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/INPE), tendo como objetivos a qualificação de um propulsor de 5N com o emprego do catalisador americano S-405 e o desenvolvimento e qualificação de um catalisador nacional que apresente comportamento semelhante àquele do material americano.

Procedimento Experimental

1. Propulsor de 5 N

O conjunto propulsor de 5 N fabricado pela Fibraforte pode ser dividido em duas unidades principais diretamente conectadas: a eletroválvula de controle de fluxo e o motor.

A figura 2 apresenta um croqui ilustrativo do conjunto propulsor bem como suas características funcionais.

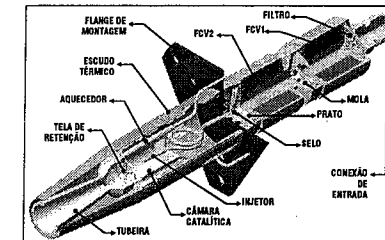


Figura 2. Representação esquemática do propulsor

A eletroválvula de controle de fluxo possui dois selos normalmente fechados em série, minimizando vazamentos e evitando falha aberta. Os tempos de abertura e fechamento são precisos e definidos pela pré-tensão e curso da mola. Também, incorpora um filtro na entrada e o consumo nominal é de 8W por válvula.

No motor, um injetor multiponto calibrado gera o spray de propelente na câmara onde ocorre a decomposição catalítica. O projeto do injetor é crucial para o sucesso do propulsor. A injeção do combustível deve ser de tal forma que não haja choque de gotas grandes de propelente contra o catalisador preservando, assim, sua integridade. O bocal convergente-divergente acelera os gases quentes numa direção adequada garantindo o nível de empuxo requerido.

A fim de se evitar a degradação acentuada do catalisador em partidas a frio, o motor incorpora um aquecedor para o pré-aquecimento do leito catalítico à temperatura mínima de 120°C. Escudos protetores bloqueiam a radiação térmica para áreas adjacentes do satélite.

A Figura 3 mostra o propulsor utilizado durante os ensaios apropriado para a comparação de vários catalisadores.



Figura 3. Propulsor de 5N

2. Preparação do Catalisador Nacional LCP-33R

2.1. Síntese do Suporte Alumina

Obtenção de Gibsita

Em um reator de vidro encamisado, adicionou-se uma solução aquosa concentrada de aluminato de sódio (pH superior a 10). O reator foi mantido aquecido com auxílio de um banho termostático. Introduziu-se então, após estabilização da temperatura, o agente precipitante (CO_2), a uma vazão constante, controlada por um medidor mássico do fluxo gasoso. Após cerca de 12h, a reação foi interrompida e o precipitado formado foi separado por filtração e submetido a uma etapa de lavagem com água. O precipitado foi seco em estufa à temperatura de aproximadamente 50°C por 6 horas. O sólido obtido, extremamente fino, mostrou-se altamente cristalino.

Tratamento Hidrotérmico

A partir de testes preliminares sabe-se que a conformação de um material altamente cristalino é praticamente impossível (7). Em decorrência deste fato, resolveu-se introduzir um procedimento de autoclavagem da gibsita com uma bohemita de baixa cristalinidade (8). Antes da etapa de autoclavagem, ambos os precursores (gibsita e bohemita) foram submetidos a uma seleção granulométrica e posterior homogeneização. Neste sentido, 200g de gibsita foram fisicamente homogeneizados com a bohemita por 10 minutos, utilizando-se um misturador tipo "V". A mistura resultante foi dispersa com auxílio de um agente ácido, sob agitação mecânica vigorosa. O gel resultante desta operação foi transferido para uma autoclave e submetido a um aquecimento superior a 100°C , durante várias horas. O agente dispersante foi retirado por meio de filtração a vácuo, utilizando-se um dispositivo de prensagem. A secagem do material autoclavado foi efetuada em estufa, sob temperatura moderada e durante uma noite. Após secagem triturou-se o material utilizando um moinho almofariz/pistilo.

Conformação

O pó final obtido na etapa acima ($\approx 200\text{g}$) foi introduzido em um misturador tipo sigma e dispersado com uma solução aquosa diluída de ácido. "Pellets"

foram obtidos com auxílio de um dispositivo de prensagem, dotado de um orifício de saída de diâmetro conhecido. Depois de moldados, os extrudados permaneceram em estufa sob temperaturas brandas e durante várias horas. Os extrudados foram cuidadosamente quebrados com auxílio de um almofariz e pistilo, sendo selecionadas as partículas com diâmetro inferior a 1,00mm. Tais partículas foram submetidas a um processo de esferoidização, de modo a torná-las arredondadas, isto é, sem arestas, com auxílio de um fluxo de ar comprimido por um longo período, sofrendo avaliação a cada 8 horas, por meio da remoção dos finos formados. Os "pellets" esferoidizados foram calcinados a 600°C , durante várias horas (9).

2.2. Impregnação do Suporte Alumina

O catalisador LCP-33R, contendo 33,0% de irídio (em massa), foi preparado com múltiplas impregnações sucessivas, intercaladas com tratamentos térmicos. O método empregado para a preparação deste catalisador foi o da impregnação incipiente, também denominado de impregnação a seco. Após a primeira impregnação, o material foi secado, em estufa, a 120°C por uma noite. A seguir, o produto foi reduzido sob fluxo de H_2 a elevada temperatura. As demais impregnações foram efetuadas seguindo o mesmo procedimento adotado para a primeira impregnação, sendo seguidas de idênticos tratamentos térmicos.

3. Caracterização dos Catalisadores

Tendo em vista que o catalisador nacional LCP-33R foi submetido a uma longa seqüência de testes com a reação de decomposição da hidrazina, em condições drásticas de temperatura e pressão, tornou-se necessário caracterizá-lo antes e após seu emprego, a fim de avaliar sua evolução e, principalmente, sua resistência mecânica e a manutenção de uma elevada atividade catalítica. Para tanto, foram empregados os seguintes métodos: Volumetria de Nitrogênio, Resistência Mecânica ao Esmagamento por Dinamometria, Quimissorção de hidrogênio e Difração de Raios-X.

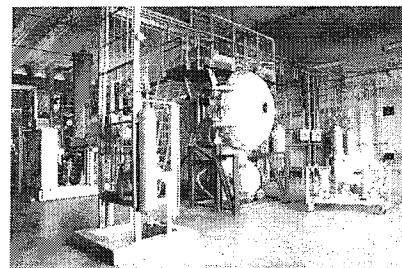
4. Teste com Simulação de Altitude

A metodologia adotada consiste em submeter o propulsor a uma mesma seqüência de tiros, ora carregado com o catalisador S-405, ora carregado com o LCP-33R, com duração total correspondendo a aproximadamente duas vezes a vida útil especificada para o propulsor. Os resultados a serem obtidos na primeira seqüência, com emprego de um catalisador americano permitem avaliar o desempenho do propulsor nacional. A comparação direta dos dois catalisadores possibilita avaliar o desempenho do catalisador nacional.

O Banco de Testes com Simulação de Altitude, BTSA, construído no Centro Espacial de Cachoeira Paulista, parte integrante do Laboratório de Propulsão e

Combustão do INPE, tem por finalidade principal qualificar propulsores utilizados em várias manobras espaciais, necessárias para o posicionamento e manutenção das órbitas de satélites e plataformas espaciais.

As figuras 4 e 5 apresentam câmaras de vácuo para testes em motores a monopropelente e a bipropelente.



Figuras 4. Banco de Testes até 200N - Vista Geral

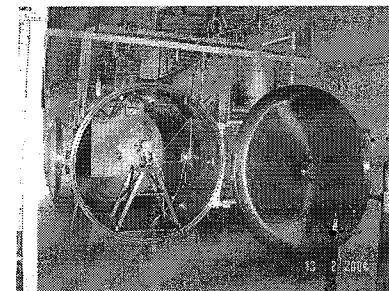


Figura 5. Banco de Testes até 20N - Câmara aberta

Utilizando o banco de testes de até 20N, adotou-se uma seqüência compreendendo tiros pulsados e contínuos, com partidas a quente e a frio, com pressões de alimentação de 22, 12 e 5,5 bar, totalizando aproximadamente 11.000 segundos de operação e 20.000 pulsos. Um resumo desta seqüência é apresentado a seguir.

Tabela 1. Resumo da Seqüência de Tiros

Pressão (bar)	Contínuo (s)	Pulsos	Consumo de N_2H_4 (g)	Temperatura inicial ($^\circ\text{C}$)
22	2200	6600	8250	120
12	2200	6600	5500	120
5,5	2200	6600	2933	120
12	-	10	0,3	20
5,5	-	30	4,3	20

Medidas de empuxo (força obtida pelo motor-foguete), pressão na câmara de combustão, pressão de injeção do combustível, vazão, temperaturas do leito, condições de vácuo durante os ensaios, etc., foram adquiridos através de um sistema de aquisição de dados e posterior tratamento e análise.

Resultados e Discussão

As figuras 6 e 7 apresentam resultados característicos de empuxo e pressão obtidos quando do emprego do propulsor carregado com o catalisador S-405, em diferentes situações da seqüência de tiros.

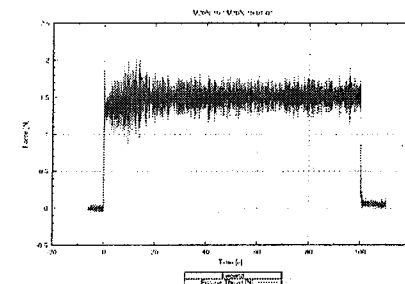


Figura 6. Tiro de 100s com o catalisador S-405 - Empuxo

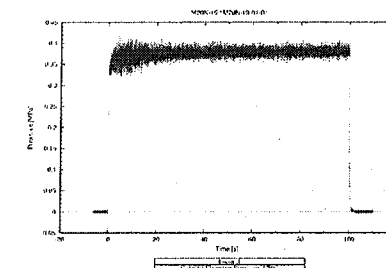


Figura 7. Tiro de 100s com o catalisador S-405 - Pressão

As figuras 8 e 9 permitem comparar o comportamento do catalisador nacional (LCP-33R) com aquele do S-405, exatamente nas mesmas situações na seqüência de tiros.

A comparação, quando do acionamento do propulsor em tiros contínuo, mostra que o catalisador LCP-33R apresenta comportamento semelhante àquele do catalisador americano.

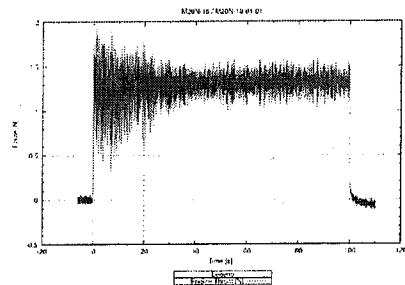


Figura 8. Tiro de 100s com o catalisador LCP-33R – Empuxo

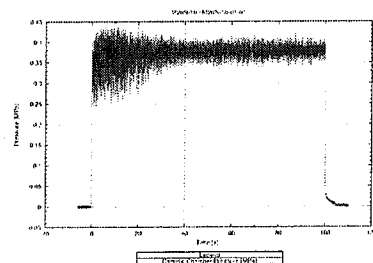


Figura 9. Tiro de 100s com o catalisador LCP-33R - Pressão

A pior situação, quanto à degradação do catalisador, é aquela em que o propulsor é acionado em tiros pulsados, com partida a frio. As figuras 10 e 11 apresentam resultados de uma seqüência de 10 pulsos, com partida a frio, numa pressão de injeção de 12bar, com frequência de pulsos de $1s^{-1}$ e abertura de válvula de 500 ms (t_{on}).

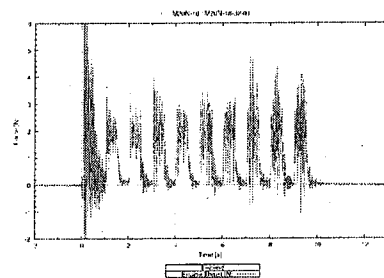


Figura 10. Tiros pulsados a frio – catalisador LCP-33R

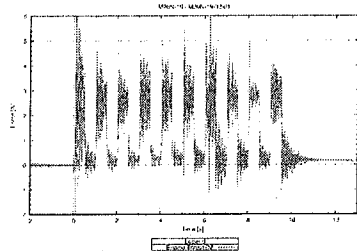


Figura 11. Tiros pulsados a frio – catalisador S-405

Como anteriormente, mesmo em condições extremas de operação, os dois catalisadores apresentaram desempenhos extremamente semelhantes.

Após o acionamento do propulsor em condições extremamente diversas, conforme a seqüência de tiros apresentada na tabela 1, por uma duração total de acionamento correspondente a duas vezes o consumo da hidrazina disponível em um satélite, pode-se dizer que o mesmo tem condições de ser homologado e, a partir disto, ser utilizado em futuros lançamentos de satélites nacionais. Ao mesmo tempo, a obtenção de comportamentos semelhantes com os dois catalisadores utilizados neste propulsor, é uma evidencia de que o catalisador nacional é equivalente àquele importado.

Esta equivalência entre os dois materiais catalíticos pode ser bem avaliada pela comparação dos resultados de caracterização apresentados a seguir.

Difratometria de Raios X

A figura 12 deixa evidente a similaridade entre os catalisadores nacional e americano, no que se refere à fase cristalina do suporte alumina (γ /eta em ambos os catalisadores) e ao seu grau de cristalinidade. Não foram observadas transições de fases durante os testes, resultados que deixam evidentes as excelentes estabilidades térmicas dos dois materiais, ambos submetidos a temperaturas superiores a 800°C.

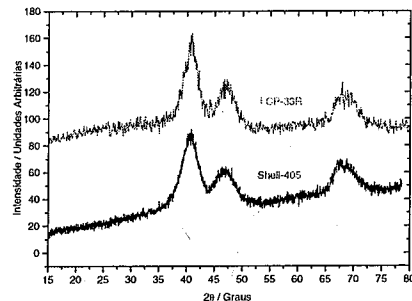


Figura 12. Fases cristalinas

Volumetria de Nitrogênio

As tabelas de 2 a 4 e a figura 13 deixam evidente que a evolução das propriedades texturais do catalisador LCP-33R, área específica, volume e distribuição porosa, são mais significativas, mas nada que comprometa o catalisador nacional. Particularmente, as distribuições porosas apresentadas na figura 13 deixam evidente que o catalisador S-405 apresenta inicialmente uma moda mais "definida" que o LCP-33R. No entanto, durante os testes a evolução desta distribuição foi mais acentuada no material importado.

Tabela 2 – Área específica dos catalisadores antes e após os testes no propulsor.

	Antes dos testes	Após os testes
LCP-33R	111m ² .g ⁻¹	80m ² .g ⁻¹
S-405	121m ² .g ⁻¹	117m ² .g ⁻¹

Tabela 3 – Volume de poros dos catalisadores antes e após os testes no propulsor

	Antes dos testes	Após os testes
LCP-33R	0.121cm ³ .g ⁻¹	0.106cm ³ .g ⁻¹
S-405	0.087cm ³ .g ⁻¹	0.124cm ³ .g ⁻¹

Tabela 4 – Diâmetro médio de poros antes e após os testes no propulsor

	Antes dos testes	Após os testes
LCP-33R	≈63Å	≈77Å
S-405	≈40Å	≈61Å

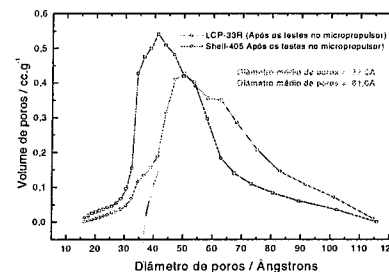


Figura 13 – Diâmetro de poros dos catalisadores após os testes no propulsor

Resistência Mecânica ao Esmagamento por Dinamometria

A análise da tabela 5 deixa evidente a superioridade da resistência mecânica do catalisador LCP 33R, antes e após a avaliação no propulsor em relação ao catalisador americano.

Tabela 5 – Resistência Mecânica antes e após os testes no propulsor

	Antes dos testes	Após os testes
LCP-33R	8,4N (+/-1)	9,3N (+/-0,7)
S-405	4,7N (+/-0,9)	4,9N (+/-0,7)

Quimissorção de Hidrogênio

A tabela apresentada a seguir mostra os principais resultados obtidos quando da caracterização da fase metálica dos catalisadores, antes e após os testes, por quimissorção de hidrogênio.

Tabela 6 – Resultados obtidos das análises de quimissorção de hidrogênio

		D ¹	d _p ²	A _{fr} ³
Antes	LCP-33R	41,6	2,2	33,1
	S-405	49,4	1,9	35,4
Após	LCP-33R	17,6	5,2	14,1
	S-405	22,9	3,9	16,4

1- Dispersão Metálica (%); 2- Diâmetro Médio das Partículas Metálicas (nm); 3 – Área Metálica Específica (m².g⁻¹cat.).

Fica evidente que mesmo após uma seqüência de tiros extremamente severa, ambos os catalisadores resistiram e suas fases metálicas evoluíram de forma muito semelhante, o que a testa a sua durabilidade e a confiabilidade.

Conclusões

Em face dos excelentes resultados obtidos, o presente trabalho permitiu demonstrar que a indústria nacional (FIBRAFORTE) e o LCP/INPE, contando com o apoio de fomento à pesquisa da FAPESP, conseguiram, juntos, qualificar um propulsor de 5N e um catalisador 33,2%Ir/Al₂O₃ (LCP-33R) que podem a partir de agora ser utilizados em missões espaciais brasileiras.

Agradecimentos

A FAPESP pelo apoio concedido ao projeto através do processo de nº 03/07755/5, enquadrado no Programa de Inovação Tecnológica em Pequenas Empresas.

Bibliografia

- Price, T.W.; Evans, D.D. The status of monopropellant hydrazine technology. Pasadena, CA, JPL, 1968. (JPL-32-1227).
- Schmidt, E.W. Hydrazine and its derivatives: preparation, properties, applications. New York, John Wiley, 1984.
- Sayer, C.F.; Southern, G.R. The Comparative Testing of the Shell 405, CNESRO-1 e RPE-72/1 Hydrazine Decomposition Catalyst. P.1-7, AIAA 73-1266, 1973.
- Meetin, R.J. et al. Shell 405 Catalyst Improvement, AFRLTR-74-36, USA, 1974.

5. Rodrigues, J.A.J.; Zacharias, M.A.; Aquino, A.R.; Rocha, S.M.R. "Preparação de Aluminas Esféricas pelo Processo Sol-Gel". *Eclética Química*, v. 15, 41-50, 1990.
6. Rodrigues, J.A.J.; Zacharias, M.A. A influência do Teor de Bicarbonato de Amônio na Estrutura Porosa das aluminas. *Química Nova*, v16, 10-14, 1993.
7. Oberlander, R.K. *Aluminas for Catalyst - Their Preparation and Properties*. Applied Industrial Catalysis v.3, p.63. Academic Press, New York, 1984.
8. Rodrigues, J.A.J. Relatórios Reservados. CENPES - Petrobrás / INPE.
9. Zacharias, M.A. Relatórios Reservados. IME / INPE.



Reator Assistido por Membranas

Elisa Barbosa-Coutinho^{1*}, Cristiano P. Borges¹, Vera M. M. Salim¹

PEQ - COPPE/UFRJ, Cidade Universitária, Centro de Tecnologia, Bloco G,
Sala 115. C. Postal 68502, 21945-970, ebcoutnh@peq.coppe.ufrj.br

Resumo-Abstract

O trabalho apresenta um estudo preliminar da aplicação de um reator assistido por membrana nas reações de geração de hidrogênio. Empregaram-se membranas de carbono obtidas a partir da pirólise de fibras ocas de poli(éter imida) na montagem de reator catalítico assistido por membrana, com leito de 1%Pt/Al₂O₃ ou de 1%Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃. Este reator foi utilizado para o processo combinado de reforma com dióxido de carbono e oxidação parcial do metano, obtendo-se conversões da ordem de 5%. Os testes em reator assistido por membranas, acompanhados por cromatografia gasosa e espectroscopia de massas, mostraram que o leito catalítico minimiza a degradação da membrana devido à reação preferencial do oxigênio com o metano catalisada pela platina. A permeabilidade da membrana e a pressão de operação, bem como as configurações de fluxos do reator devem ser otimizadas para que haja efeito da presença da membrana sobre a conversão do sistema através da permeação preferencial de hidrogênio.

This work presents a preliminary study of a membrane reactor application at the reactions for hydrogen production. Carbon membranes obtained by pyrolysis of polyetherimide hollow fibers were used in the assembling of the membrane reactor with a catalytic bed of 1%Pt/Al₂O₃ or 1%Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃ fixed bed. This reactor was employed for the combined process of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane with yield of ca. 5%. Tests with membrane reactor, accompanied by gas chromatography and mass spectroscopy, showed that the catalytic bed minimized membrane degradation due to a preferential reaction of the oxygen with methane catalyzed by platinum. The membrane permeability and operation pressure, as well as the reactor flow configuration must be optimized so that the more significant effect caused by the presence of the membrane presence in the reactor can be observed.

Introdução

A produção de gás de síntese a partir do gás natural via reações de reforma envolve um sistema complexo de reações reversíveis que, devido à eficiência dos catalisadores utilizados, atingem o equilíbrio termodinâmico limitando a conversão dos sistemas. Com a utilização de reatores com membranas pode-se deslocar o equilíbrio do sistema pela remoção preferencial ou seletiva de produtos, como o hidrogênio, do meio reacional, obtendo-se maiores conversões a temperaturas mais brandas (1).

Reatores com membranas agregam em uma única etapa de operação duas funções distintas: separação e reação. Quando a reação ocorre em um leito catalítico paralelamente a separação realizada pela membrana, tem-se um reator assistido por membranas (2). Utiliza-se gás de arraste ou aplica-se um gradiente de pressão através

da membrana para se obter a força motriz para o transporte através da membrana (2). Entretanto, o gradiente de concentração obtido a partir do fluxo de gás inerte como meio de arraste pode causar um aumento na conversão por efeitos de diluição devido a permeação do inerte para o lado da reação.

As primeiras aplicações de reatores com membrana envolviam, na maioria das vezes, reações de desidrogenação limitadas pelo equilíbrio, onde o papel da membrana era a remoção do hidrogênio aumentando a conversão pelo deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos. Entretanto, a membrana também pode ser utilizada para a retirada de produtos da zona reacional evitando que estes desativem o catalisador ou, em sistemas com múltiplas reações, que os intermediários desejados continuem a reagir. Em algumas aplicações, a membrana não necessita ser seletiva, uma vez que seu

papel é apenas fornecer uma interface reativa controlando o contato entre os reagentes que fluem em lados opostos da membrana minimizando reações indesejadas (2). A presença das membranas além de influenciar o sistema reacional minimiza a carga das etapas subsequentes de separação nos processos industriais. Pode-se também, utilizar reatores com membranas bifuncionais, em que em cada lado da membrana ocorrem reações complementares, sendo o produto de uma reagente da outra, e uma reação endotérmica e outra exotérmica, como, por exemplo, reações de desidrogenação e hidrogenação (1).

Para as reações de reforma, o emprego de membranas em reatores apresenta-se vantajoso em temperaturas entre 300 e 700°C, pois nestas condições há uma grande limitação da conversão do sistema pelo equilíbrio termodinâmico. Em temperaturas mais elevadas, sem a presença de membranas, podem-se atingir conversões próximas a 100%. Portanto, as membranas utilizadas nestes reatores devem ser resistentes às condições de operação a temperatura elevada e manter suas propriedades ao longo de vários ciclos de utilização (3), logo as membranas inorgânicas são as mais adequadas. A obtenção de membranas com estas características é muitas vezes o fator limitante do desenvolvimento de processos com reatores com membrana (1).

Vêm sendo utilizadas membranas para a remoção seletiva do hidrogênio para a reforma com vapor (4-6), para a reforma com CO₂ (7-10) e para a oxidação parcial (11), ou membranas para a alimentação seletiva de oxigênio do ar (12). Nestes trabalhos são empregadas membranas metálicas ou óxidas.

Dentre as membranas inorgânicas, as membranas de carbono estão surgindo como alternativa às outras membranas inorgânicas para a utilização a altas temperaturas das reações catalíticas (13), uma vez que há grande flexibilidade na sua obtenção, que, com simples modificações nas condições de preparo e de pós-tratamentos, obtém-se uma grande variedade de morfologias e de propriedades de permeação além de apresentarem maior facilidade no aumento de escala. (14). Itoh e Haraya (15) utilizaram fibras ocas de carbono, preparadas a partir da pirólise de fibras de poli(imidas), em reatores para a desidrogenação de cicloexano a benzeno, removendo seletivamente o hidrogênio produzido, obtendo aumento na conversão em função da diferença de pressão através da membrana e do tempo de residência no reator.

Pode-se observar que as pesquisas na área de reatores com membranas são multidisciplinares envolvendo conhecimentos das áreas de química de superfície, ciência de materiais, catálise e engenharia de reações (1). Neste contexto, iniciou-se um trabalho interdisciplinar para desenvolvimento de membrana e reatores adequados para geração e separação de hidrogênio (16).

Foram gerados resultados no preparo e utilização tanto de membranas quanto de catalisadores

Entre seus principais resultados está o emprego simultâneo de membranas e catalisadores em um reator assistido por membranas para a reforma do metano, que estão apresentados a seguir.

Foram empregadas membranas preparadas por pirólise de fibras ocas de poli(éter imida) (17) para a construção de reatores assistidos por membranas. Estes reatores foram utilizados em reações de reforma com CO₂ e no processo combinado com oxidação parcial do metano. O objetivo principal foi o desenvolvimento de um reator adequado para remoção de hidrogênio do meio reacional.

Experimental

Montagem do Reator com Membranas

O reator consiste de um cilindro horizontal de quartzo com 10cm de comprimento com cerca de 10mL de volume. Pela parte superior do cilindro, há a entrada e a saída de gases para fluxo dos reagentes (lado da reação) e, nas extremidades do cilindro, há dois encaixes móveis, fixados com molas, para o fluxo de gás de arraste ou manutenção de vácuo no interior das membranas (conexão com o lado do permeado), como pode ser visualizado na Figura 1.

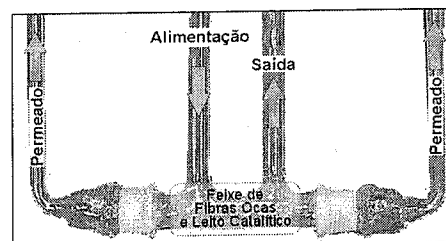


Figura 1. Reator de quartzo assistido por membranas.

Trinta fibras ocas de carbono (17) foram posicionadas no interior da parte cilíndrica do reator de quartzo e coladas em seu interior com uma mistura de 1:1 de pré-polímero/reticulante (Araldite® 24h) em n-hexano, utilizado para o ajuste da viscosidade da mistura. Assim que a cola estava endurecida, esta era cortada rente ao reator permitindo o fluxo de gás pelo interior das membranas. Este procedimento, sistematizado por Monteiro e Pereira (18), foi repetido em ambos os lados do reator.

Após a fixação das fibras no interior do reator, este foi preenchido com quartzo em pó (menor que 75µm) e mistura de quartzo em pó e 200mg de catalisador 1%Pt/Al₂O₃, preparado por Larentis (19-21) ou 1%Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃, preparado por Souza (22, 23). O preenchimento do reator era realizado de forma que a região contendo catalisador estivesse na seção entre a

alimentação e a saída do reator. Estas foram preenchidas com lã de quartzo para conter o leito de partículas.

Testes Catalíticos

Primeiramente, foram realizados testes com o reator com membranas de carbono à pressão atmosférica, com temperaturas entre 300°C e 600°C, em uma unidade convencional, com controle de temperatura e vazão, acoplada a um cromatógrafo gasoso (CHROMPACK CP9001) com detector de condutividade térmica e coluna empacotada do tipo HAYESEP. Foi empregado um leito com 200mg de catalisador, para a reação de reforma do CH₄ com CO₂, alimentando-se o reator com vazão total de 200mL/min, com misturas de 10% v/v de CH₄ em He e 10% v/v de CO₂ em He para uma razão CH₄:CO₂ de 1:2.

Após os experimentos iniciais utilizou-se outra unidade de testes acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolo (Balzers, PRISMA). O lado do permeado foi mantido sob vácuo (WELCH, 1405), monitorando-se as massas dos seguintes componentes: metano (m/z=12, 13, 14, 15 e 16), hidrogênio (m/z=2), água (m/z =17 e 18), oxigênio (m/z =32), dióxido de carbono (m/z=12, 28 e 44) e monóxido de carbono (m/z=12, 28 e 16). Para a alimentação, foram utilizadas misturas de 5% de O₂ em He (100mL/min), 10% de CO₂ em He (100mL/min) e CH₄ puro (10mL/min). O reator foi submetido a um pré-tratamento para remoção de água do sistema. Este pré-tratamento foi realizado com aquecimento até 200°C a uma taxa de 10°C/min, em atmosfera inerte utilizando-se He a 100mL/min, tendo sido mantido a 200°C por pelo menos 1h. Após a alimentação do reator a 200°C, este foi aquecido até 400°C, 10°C/min, mantido nesta temperatura por 30min, aquecido até 500°C (10°C/min, 30min) e 600°C (10°C/min, 30min) e resfriado por 20min até 400°C.

Teste em Branco (sem leito catalítico)

Testou-se a estabilidade das fibras de carbono, 50mg, em leito de quartzo em pó, 5.0g, na atmosfera reacional com o mesmo perfil de temperatura em reator em U com volume interno de 11mL.

Teste em Reator em U

Nas condições experimentais descritas anteriormente, também foram realizados testes catalíticos em um microrreator convencional em U (diâmetro interno <5mm) com 20mg de catalisador 1%Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃, preparado por Souza (22, 23).

Análises Quantitativas com o Espectrômetro de Massas

As análises quantitativas quanto ao metano e ao hidrogênio foram baseadas na correlação entre as concentrações volumétricas dos gases com os sinais do equipamento para as massas 15 para o metano, uma vez que a massa 16 também corresponde ao oxigênio, e 2

para o hidrogênio. Para um fluxo de He puro de 100mL/min, foram sendo adicionadas diferentes quantidades de metano puro e H₂ a 1,7% em He. O coeficiente angular da correlação concentração (%v/v) versus sinal, foi de 3.550.10⁻¹⁰, para a massa 15 do metano, e de 2.993.10⁻¹⁰, para o hidrogênio. Estes valores foram utilizados para o cálculo da concentração destes gases na saída do reator.

Resultados e Discussão

Testes Preliminares

Primeiramente, foram realizados experimentos com o reator assistido por membranas e leito com 200mg do catalisador 1%Pt/Al₂O₃, preparado por Larentis (19-21), em uma unidade reacional acoplada a um cromatógrafo gasoso. Realizou-se a reação de reforma com uma razão CH₄:CO₂ de 1:2. Foram escolhidas as condições experimentais baseadas nos trabalhos de Larentis (19) e Souza (22).

Nestes testes preliminares, obtiveram-se conversões de metano da ordem de 10% a 600°C, observado pela redução de 3% na composição inicial do metano, desconsiderando o inerte (hélio). Esta variação também pode ser atribuída a variações do sistema, como flutuações de temperatura e pressão, e erros experimentais inerentes à técnica de análise. Entretanto, como não foi observada a presença de hidrogênio nos gases de saída, devido a menor sensibilidade do método de análise a este composto, foi difícil detectar a influência da membrana. Além disso, observou-se intensa deposição de carbono sobre o catalisador.

Reator Assistido por Membrana

Desta forma, para melhor caracterizar o sistema, foi escolhido o processo combinado de reforma com CO₂ e oxidação parcial do metano com alimentação estequiométrica. Estas condições apresentam conversões superiores à reforma com CO₂ em temperaturas inferiores a 600°C (23), que é próximo ao limite de estabilidade térmica da membrana (16). Para minimizar a desativação utilizou-se o catalisador 1%Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃, desenvolvido e preparado por Souza (22), que apresenta maior estabilidade à deposição de carbono que catalisadores de Pt/Al₂O₃.

Alimentou-se o reator com misturas de CO₂ (10%) e O₂ (5%) em He e CH₄ puro com uma razão estequiométrica de CH₄:CO₂:O₂ de 2:1:0,5. As concentrações de saída do reator, com o lado do permeado acoplado à bomba de vácuo, foram acompanhadas pelo espectrômetro de massas e podem ser visualizadas na Figura 2.

Pode-se observar, na Figura 2, que a reação torna-se mais significativa em temperaturas acima de 400°C (23), ao acompanhar-se o consumo de metano e oxigênio e a formação de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono

e água. Há a redução da concentração dos produtos da combustão completa do metano, CO₂ e H₂O, em temperaturas próximas a 600°C, caracterizando a ocorrência preferencial da reação de reforma.

Ao atingir-se 600°C, houve perda de vácuo e o experimento foi encerrado. Após os testes reacionais, o leito de partículas foi retirado para melhor visualização do feixe de fibras. Observaram-se fraturas localizadas de algumas fibras do feixe, que possibilitaram a comunicação com o lado do permeado e perda de vácuo.

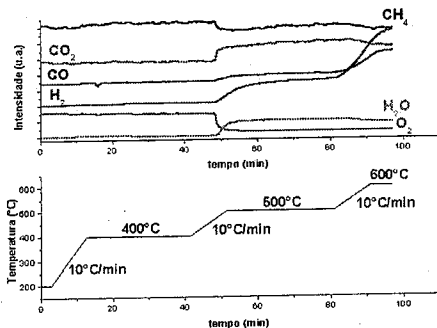


Figura 2. Espectro de massas dos gases na saída e perfil de temperatura do reator assistido por membranas.

As fraturas das membranas foram atribuídas a fragilização das mesmas causadas por possíveis zonas quentes não uniformes ou tensões mal distribuídas no feixe. Porém, pôde-se observar que as membranas não foram consumidas pelas reações de combustão após os testes catalíticos até 600°C. Estes resultados são indicativos de que a presença do leito catalítico favoreceu a reação do oxigênio com o metano minimizando a degradação das fibras.

Teste em Branco (sem leito catalítico)

O efeito do catalisador sobre a degradação das membranas torna-se mais evidente ao se analisar as concentrações do teste em branco em microrreator convencional em U (volume interno de ~10mL) acompanhadas pelo espectrômetro de massas. Na Figura 3, pode-se observar os resultados obtidos no teste em branco realizado com 50mg de fibras de carbono em um leito de quartzo em pó. Este teste foi realizado sob mesma atmosfera e vazão do testes anterior, uma vez que o volume interno do reator em U era próximo ao volume interno da seção cilíndrica do reator com membranas.

Pode-se observar que, durante o teste em branco, não houve consumo de metano, mas de oxigênio e a formação de CO₂, CO e água, principalmente acima de 500°C. Estes resultados indicam a ocorrência de degradação das fibras presentes, havendo uma redução da quantidade de CO₂ emitido e de O₂ consumido ao

longo do patamar de 600°C. Após a retirada do reator do sistema observou-se o completo consumo das membranas, confirmando a sua degradação. Cabe ressaltar que 1cm de fibra de carbono contém cerca de 0,9mg; portanto, trinta fibras, utilizadas no reator com membranas, com 5cm de comprimento, tamanho da zona aquecida, totalizam cerca de 135mg, cerca de três vezes a massa utilizada no teste em branco. Esta quantidade mais elevada de membrana favoreceria a detecção de produtos de sua combustão. Desta forma, como não foi observado evolução intensiva de CO₂ e H₂O, pode-se afirmar que o consumo de oxigênio até 500°C, durante os testes com o reator com membranas, se deve preferencialmente a oxidação do metano. Estes resultados confirmam que presença do leito catalítico favorece a oxidação do metano presente, minimizando a degradação das fibras de carbono.

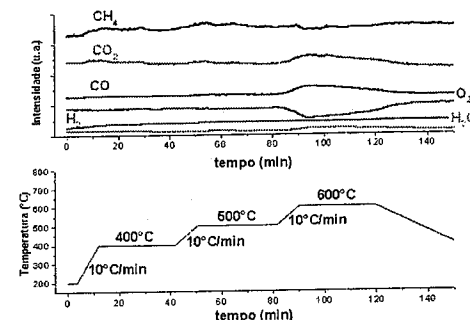


Figura 3. Espectro de massas dos gases na saída e perfil de temperatura do reator no teste em branco das fibras e leito de quartzo.

Reator sem Permeação

Após os primeiros testes catalíticos, o reator foi resfriado e as extremidades das membranas foram seladas. Em seguida realizou-se novo teste catalítico para o sistema sem permeação. As concentrações na saída do reator de CH₄ e de H₂ para ambos testes, com e sem permeação, podem ser visualizadas na Figura 4.

Pode-se observar que, para os testes realizados com o reator com membranas, houve consumo de metano, com conversões da ordem de 5%, e produção de hidrogênio. A quantidade de H₂ produzida a 500°C no reator assistido por membranas foi superior a produzida no reator com membranas sem permeação, tendo os testes sido realizados em seqüência com o mesmo leito catalítico apenas selando o lado do permeado. Pode-se atribuir a concentração inferior de hidrogênio na saída do reator a 500°C, no segundo teste catalítico, a uma desativação do catalisador. Esta desativação pode ter ocorrido devido à deposição de carbono.

A desativação de catalisadores utilizados em reatores com membranas podem ocorrer devido à remoção preferencial de H₂ pela membrana, reduzindo a pressão parcial do H₂ no lado do reator e favorecendo a deposição de carbono pela decomposição direta do metano (24). Esta reação é favorecida a temperaturas elevadas, maiores que 640°C (25) e pressões reduzidas (24). Entretanto, catalisadores de Pt/Al₂O₃ não apresentam atividade para a decomposição direta do metano e a utilização de zircônia minimiza a desativação deste catalisador (26). Portanto, a desativação observada nos testes com reator com membrana até 600°C pode ter sido causada pela deposição de carbono sobre o suporte pela Reação de Boudouard (desproporcionamento de CO), favorável termodinamicamente abaixo de 900°C (26). Entretanto, esta reação é pouco provável devido às baixas conversões e, conseqüentemente, baixas concentrações de CO (24). Desta forma, há a probabilidade de o carbono depositado sobre o catalisador ser oriundo de reações de degradação das membranas de carbono presentes no reator devido à presença de oxigênio no meio reacional. Entretanto, este efeito não pode ser confirmado devido a baixa conversão obtida nestas condições.

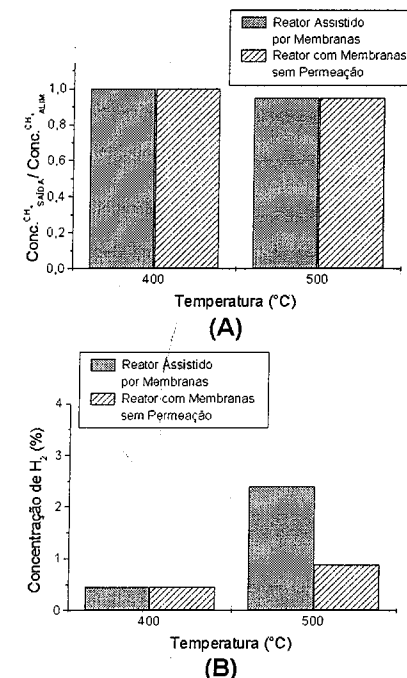


Figura 4. Comparação entre Reator Assistido por Membranas e Reator com Membranas (sem permeação) - Concentração (A)

relativa de CH₄; (B) global de H₂ na saída do reator operando com na reforma com CO₂ e oxidação parcial.

Além disso, não foi possível detectar efeitos significativos da presença das membranas na conversão dos sistemas, devido à baixa permeabilidade das mesmas. Efeitos seriam mais significativos sobre a conversão do sistema ao se empregar uma maior força motriz para a permeação, realizando-se os testes catalíticos a pressões mais elevadas. Faz-se também necessária a otimização da configuração e distribuição de fluxos do reator para possibilitar atingir conversões mais próximas ao equilíbrio termodinâmico e evitar a formação de caminhos preferenciais no leito de partículas.

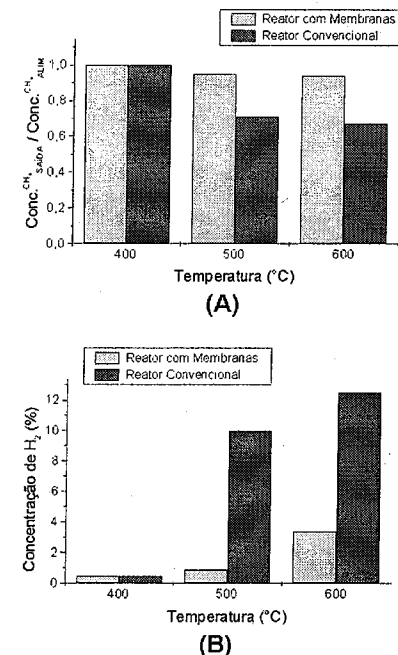


Figura 5. Comparação entre Reator com Membranas (sem permeação) e Reator Convencional - Concentração (A) relativa de CH₄; (B) global de H₂ na saída do reator operando com na reforma com CO₂ e oxidação parcial.

Teste em Reator em U

Pode-se melhor visualizar os efeitos da configuração do reator sobre a conversão total do sistema ao compararem-se as concentrações de metano e hidrogênio na saída do reator com membranas sem permeação e na saída de um microrreator convencional em U (diâmetro interno <5mm), com suas condições experimentais já

otimizadas. Com o microrreator, foi possível o obterem-se conversões próximas ao equilíbrio termodinâmico. Estes resultados podem ser visualizados nos gráficos da Figura 5, e são um indicativo da diferença entre a conversão obtida no reator com membranas e da conversão de equilíbrio do sistema reacional.

Houve um maior consumo de metano para os testes realizados em microrreator, obtendo-se conversão da ordem de 30% a 500°C, próximas ao equilíbrio termodinâmico (23). A concentração de hidrogênio produzido nos testes realizados em microrreator foi próxima a 12%. Pode-se afirmar, a partir destes resultados, que a configuração e distribuição de fluxos devem ser otimizados para o reator com membranas para possibilitar atingir conversões próximas ao equilíbrio termodinâmico. Além da otimização do reator, deve-se evitar a formação de caminhos preferenciais no leito de partículas.

Conclusões

Os produtos reacionais são detectados a temperaturas superiores a 400°C; entretanto, apenas próximo a 600°C, há predominâncias dos produtos de reforma, H₂ e CO, frente aos produtos da combustão completa. Houve intensa desativação do catalisador causada pela deposição de carbono, que ocorre devido à remoção de hidrogênio do meio reacional pela membrana.

A degradação da membrana foi minimizada pela presença do leito catalítico, devido à reação preferencial do oxigênio com o metano catalisado pela platina frente à oxidação da membrana.

A permeabilidade da membrana e a pressão de operação devem ser otimizadas para que haja efeito sobre a conversão do sistema através da permeação de hidrogênio. Além de se otimizar a configuração do reator para a obtenção de conversões próximas ao equilíbrio termodinâmico.

Agradecimentos

Ao CNPq/CTPETRO 502449/2003-9 pelo apoio financeiro; e a FAPERJ/PEQ-COPPE pela bolsa de estudos "NOTA 10" conferida a E. Barbosa-Coutinho.

Referências Bibliográficas

1. J. Zaman; A. Chakma *J. Membr. Sci.* **1994**, 92, 1.
2. J. Sanchez. T.T. Tsotsis in *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, A.J. Burggraaf, Ed.; Elsevier Science, **1996**, 529.
3. J.N. Armor *Catal.Today* **1995**, 25, 199.
4. M. Chai; M. Machida; K. Eguchi; H. Arai *Appl. Catal. A* **1994**, 110, 239.

5. J. Shu; B.P.A. Grandjean; S. Kaliaguine *Appl. Catal. A* **1994** 119, 305.
6. S.L. Jørgensen; P.E.H. Nilsen; P. Lehrmann *Catal.Today* **1995** 25, 303.
7. A.K. Prabhu; R. Radhakrishnan; S.T. Oyama *Appl. Catal. A* **1999** 183, 241.
8. A.K. Prabhu; S.T. Oyama *Chem. Letters* **1999** 213.
9. A.K. Prabhu; S.T. Oyama *J. Membr. Sci.* **2000** 176, 233.
10. L. Paturzo; F. Gallucci; A. Basile; G. Vitulli; P. Pertici *Catal.Today* **2003** 82, 57.
11. L. Paturzo; F. Gallucci; A. Basile; P. PERTICI; N. SCALLERA; G. VITULLI *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003** 42, 2968.
12. S.J. Feng; S. Ran; D.C. Zhu; W. Liu; C.S. Chen *Energy & Fuels* **2004** 18, 385.
13. J.N. Armor *J. Membr. Sci.* **1998** 147, 217.
14. S.M. Saufi; A.F. Ismail *Carbon* **2004** 42, 241.
15. N. Itoh; K. Haraya *Catal.Today* **2000** 56, 103.
16. E. Barbosa-Coutinho, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
17. E. Barbosa-Coutinho; V.M.M. Salim; C.P. Borges *Carbon* **2003** 41, 1707
18. C.A.A. Monteiro; C.C. Pereira Projeto CNPq/RHAE 2002.
19. A.L. Larentis, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
20. A.L. Larentis; N.S. de Resende, N.S.; V.M.M. Salim; J.C. Pinto *Appl. Catal. A* **2001** 215, 211.
21. A.L. Larentis; A.M.P. Bentes Jr.; N.S. de Resende, N.S.; V.M.M. Salim; J.C. Pinto *Appl. Catal. A* **2003** 242, 365.
22. M.M.V.M. Souza, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
23. M.M.V.M. Souza; M Schmal *Appl. Catal. A* **2003** 255, 83.
24. K. Hou; M. Fowles; R. Hughes *Chem. Eng. Sci.* **1999** 54, 3075.
25. S. WANG; G.O.M. LU; G.J. MILLAR *Energy & Fuels* **1996** 10, 896.
26. M.M.V.M. Souza; D.A.G. Aranda; M Schmal *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002** 41, 4681.



Redução da Temperatura de Síntese de Ni₂P/SiO₂ por Adição de Pd

Rosana M. Amorim¹, Leandro Andrini², Eduardo J. Lede², Félix G. Requejo² e Victor Teixeira da Silva^{1*}

¹Departamento de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia (IME), Praça General Tibúrcio, 80 Praia Vermelha – 22290-270 – Rio de Janeiro - Brasil. email: dasilva@ime.br

²Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), La Plata - Argentina.

Resumo-Abstract

Fosfetos de metais de transição, em particular Ni₂P/SiO₂, constituem-se em uma nova classe de catalisadores com excelente atividade nas reações de hidrodessulfurização e hidrodensitrogenação de frações de petróleo e seus derivados. Entretanto, a temperatura de síntese do Ni₂P/SiO₂ é, para padrões industriais, extremamente elevada, 993 K. Neste trabalho, diferentes teores de Pd (0,1, 0,5, 1,0% p/p) foram incorporados à amostra precursora de 30% Ni₂P/SiO₂ com o objetivo de diminuir a temperatura de síntese da transformação fosfato → fosfeto. Os resultados de redução à temperatura programada mostram que a presença de Pd conduz a uma diminuição na temperatura de síntese do fosfeto em até 200 K. As amostras foram caracterizadas por fisissorção de N₂ a 77 K, difração de raios-X, XANES *in situ* e quimissorção de CO. Medidas de frequência de rotação (TOF) parecem indicar que a reação de HDS do tiofeno a 593 K e à pressão atmosférica é sensível à estrutura.

Transition metal phosphides, and in particular Ni₂P/SiO₂, are a new class of catalysts highly active for hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions of oil fractions. However, the Ni₂P/SiO₂ synthesis temperature is very high for industrial standards, 993 K. In this work, different loadings of Pd (0.1, 0.5, 1.0% w/w) were incorporated to a 30% Ni₂P/SiO₂ precursor sample aiming the lowering of the transformation temperature phosphate → phosphide. Temperature-programmed reduction results show that the presence of Pd leads to a reduction up to 200 K in the phosphide synthesis temperature. The samples were characterized by BET surface area measurements, X-ray diffraction, XANES *in situ* and CO chemisorption. Turn over frequency data seem to indicated that thiophene HDS at 593 K and atmospheric pressure is structure sensitive.

Introdução

A qualidade e composição do petróleo variam em função da sua origem, notadamente no que diz respeito às impurezas. Compostos contendo enxofre são exemplos de algumas das impurezas e que geram um impacto ambiental bastante negativo, principalmente, por degradar a qualidade do ar devido à formação de óxidos de enxofre (SO_x) durante a queima de combustíveis. Por isso, a legislação ambiental vem se tornando cada vez mais rígida e específica, no sentido de reduzir os teores máximos permitidos destes compostos. No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo (Portaria ANP no 309/01) estabelece o teor máximo de enxofre presente na gasolina como sendo de 1000 ppm, embora haja o intuito de reduzir este valor para 400 ppm em 2007 e 50 ppm em 2009.

Adotado em refinarias do mundo inteiro o hidrotreatamento (HDT) tem sido, há mais de setenta anos, o principal processo de eliminação dos diversos compostos sulfurados presentes no petróleo.

A maioria dos estudos publicados na literatura sobre o HDT se concentra na síntese, caracterização e avaliação de catalisadores na forma sulfetada. A busca por catalisadores de hidrotreatamento mais ativos que os atualmente empregados comercialmente tem conduzido ao estudo de novas fases ativas (1-3).

Recentemente, vários artigos foram publicados descrevendo a excelente atividade de fosfetos de metais de transição em reações de hidrotreatamento. Em particular, um novo catalisador bastante promissor é o fosfeto de níquel suportado em sílica (Ni₂P/SiO₂) que apresentou atividade em reações de HDS e HDN superiores às obtidas por catalisadores comerciais. (4-6). Apesar disso, a alta temperatura de redução, *i.e.*, 993 K, necessária para a obtenção da fase Ni₂P torna sua utilização pouco atrativa e viável do ponto de vista industrial.

Assim o principal objetivo deste trabalho foi o de estudar a possibilidade de reduzir a temperatura de síntese de 30% (p/p) Ni₂P/SiO₂, utilizando, para isso, a

adição de baixos teores de Pd (0,1, 0,5 e 1,0% p/p), bem como sua caracterização e avaliação na reação de hidrodesulfurização do tiofeno.

Experimental

Preparação dos Precursores

O precursor do 30% (p/p) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, foi preparado pelo método de impregnação ao ponto úmido, onde a solução resultante da mistura de soluções de $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ (0,032 mol) e de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,042 mol) foi adicionada gota a gota ao suporte (7,0 g de SiO_2). Concluída a impregnação, que foi intercalada por secagem a 373 K / 0,5 h, a amostra foi seca em mufla a 373 K / 1 h e, em seguida, calcinada a 773 K / 6 h. O teor de fosfato foi escolhido de modo a que após a reação de síntese do fosfato se obtivesse um catalisador com teor nominal de 30% (p/p) Ni_2P .

Ao precursor do 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ foram adicionados diversos teores de PdO (0,12, 0,58 e 1,15% p/p), por impregnação ao ponto úmido de uma solução de cloreto de paládio. Os teores de PdO foram escolhidos de tal forma a que após a síntese do Ni_2P os teores nominais de Pd fossem iguais a 0,1, 0,5, 1% (p/p).

Também foi sintetizado, da mesma maneira que as demais amostras contendo Pd, uma amostra 1,15% (p/p) PdO/ SiO_2 para ser usado como catalisador de referência.

Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores estudados foram sintetizados empregando-se a técnica de Redução à Temperatura Programada (TPR) de seus respectivos precursores realizadas em uma unidade multipropósito constituída por um micro-reator de quartzo em U, um forno móvel, um programador/controlador de temperatura (Therma - modelo TH2031P), um leitor de temperatura (ECB) com cinco saídas para termopares, um fluxímetro de quatro canais (MKS - modelo 1179A) e um quadrupolo de massas (MKS - modelo PPT) em linha com o reator.

Anteriormente à redução, as amostras ($m = 0,100$ g) foram secas sob fluxo de He (50 mL min^{-1}) a 773 K / 0,5 h. Terminada a secagem, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente e, em seguida, dava-se início à redução, a qual consistia em passar pelo reator H_2 (100 mL min^{-1}), enquanto que a temperatura era elevada linearmente até 1273 K empregando-se três diferentes taxas de aquecimento ($\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$, 5 K min^{-1} e 10 K min^{-1}). O acompanhamento, por espectrometria de massas, do íon $m/z = 18$ (H_2O) foi usado para a determinação da temperatura de redução.

Fisissorção de N_2 a 77 K

Valores de área específica foram obtidos através de isotermas de adsorção-desorção de N_2 a 77 K, realizadas em um equipamento ASAP modelo 2000 da Micromeritics. As amostras foram pré-tratadas em

vácuo a 423 K por 6 h. Para a determinação da área específica utilizou-se o modelo BET.

Difração de Raios-X

Utilizou-se um aparelho Rigaku modelo Miniflex com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$) e com um filtro de níquel. Os difratogramas foram registrados em ângulos compreendidos entre 20° e 90° , com passo de $0,05^\circ$ e 2 segundos de contagem por passo.

Espectroscopia de Absorção Perto da Borda (XANES)

As medidas da borda K do P obtidas *in situ* foram conduzidas na linha D04A-SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP). Os espectros foram adquiridos com a utilização de um monocromador constituído por duplo cristal de InSb (111) que possibilita uma resolução de energia de 1 eV na borda K do P (2145,5 eV). Detalhes da montagem experimental da linha foram publicados em outro trabalho (7).

Quimissorção de CO

A quantidade de CO quimissorvido pelas amostras foi obtida na unidade multipropósito, descrita na preparação dos catalisadores, empregando-se o método de pulsos. Anteriormente à quimissorção de CO, as amostras foram reduzidas a uma taxa de 1 K min^{-1} até a temperatura de 923 K, para a amostra sem Pd, e até a temperatura de 723 K / 1 h, para as amostras com os teores de Pd iguais a 0,1, 0,5 e 1,0%. Terminada a etapa de redução a temperatura foi abaixada para a ambiente sob fluxo de He e, em seguida, empregando-se uma válvula de injeção de seis vias, pulsos contendo $1,4 \mu\text{mol}$ de CO eram injetados na corrente de He que passava pelo reator. O monitoramento do íon $m/z=28$ no quadrupolo de massas permitiu então acompanhar a quimissorção de CO. Eram dados tantos pulsos quanto necessários até que a intensidade do sinal referente ao íon $m/z=28$ ficasse constante indicando a saturação da amostra.

Avaliação Catalítica

A unidade utilizada nos testes de avaliação catalítica é constituída por um micro-reator em U de quartzo (onde eram colocados 0,2 g de catalisador), um saturador, um banho termostático (Quimis - modelo Q214D2), um forno cilíndrico (Hoskins), um programador/controlador de temperatura (Therma), um leitor de temperatura (ECB) com cinco saídas para termopares e um cromatógrafo a gás (Shimadzu-modelo GC-17A) em linha com o reator.

O saturador é composto por um recipiente com capacidade para 100 mL e que é interligado a um condensador com serpentina cuja função é manter a temperatura da mistura gasosa $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2$ constante em 273 K, uma vez que qualquer variação de temperatura afeta a pressão de vapor do tiofeno, alterando a concentração da corrente enviada ao reator.

Inicialmente o precursor (0,2 g) era reduzido *in situ* até a temperatura de 923 K ($\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$) para a amostra de fosfato de níquel suportado em sílica e de 723 K ($\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$) por 1 h para as amostras com paládio, sob fluxo de H_2 (200 mL min^{-1}). Imediatamente após a etapa de redução, fechava-se a válvula de "by-pass" do reator para dar início à saturação por 1 h sendo a vazão de total ($3\% \text{v/v C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2$) igual a 30 mL min^{-1} . Após a saturação era iniciada a reação à temperatura de 593 K.

Resultados e Discussão

Os valores de área específica obtidos para as diferentes amostras são apresentados na Tabela 1 e, conforme se pode observar todas apresentaram valores inferiores à da SiO_2 empregada como suporte.

Tabela 1. Valores da Área Específica das Amostras.

Amostra	S_g ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
SiO_2	205
Precursor do 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	141
Precursor do 0,1% Pd 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	120
Precursor do 0,5% Pd 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	123
Precursor do 1,0% Pd 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	93
30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	169
0,1% Pd 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	154
0,5% Pd 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	146
1,0% Pd 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	150

Enquanto que a adição de 1,0% de Pd ao precursor 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ conduziu a uma redução do seu valor da área específica de 34%, a adição de 0,1% e 0,5% de Pd conduziu a diminuições do valor de S_g de somente 13 e 15%, respectivamente. Uma possível explicação para o acentuado decréscimo do valor de S_g do precursor do 1,0% Pd 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ pode estar relacionado à presença de cloro no sal de Pd empregado. Se isso for verdade, o que se pode supor é que de alguma forma a presença de cloro nas amostras estaria conduzindo a uma aglomeração das partículas e, desta forma, ao decréscimo do valor de área específica.

Após a etapa de redução, os catalisadores apresentaram, relativamente aos seus precursores, um aumento no valor da área específica, o qual pode estar associado a uma diminuição do tamanho das partículas devido a desaglomeração após a etapa de redução.

A Figura 1 apresenta o perfil de formação de água obtido durante o TPR das amostras sintetizadas e pode se observar que a amostra precursora do 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ apresenta apenas um máximo a 993 K.

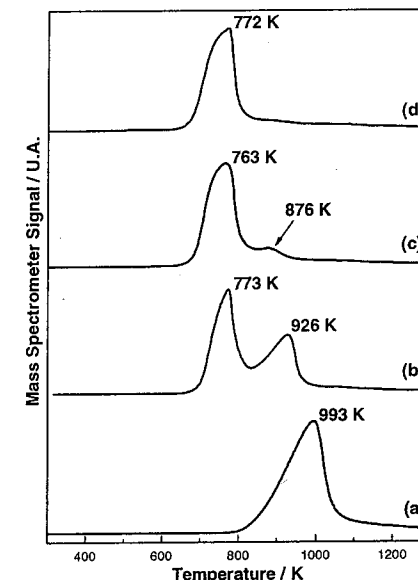


Figura 1. Perfis de formação de H_2O durante o TPR com $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ dos precursores do 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (a), 0,1% Pd 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (b), 0,5% Pd 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (c), 1,0% Pd 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (d).

De acordo com a figura acima fica claro que independente do teor de paládio adicionado ao fosfato, há uma diminuição de 200 K na temperatura de redução com máximo passando de 993 K para 772 K.

A diminuição na temperatura de redução é atribuída ao fenômeno de derramamento de hidrogênio que ocorre no Pd. Já a presença de um segundo pico de redução em teores de Pd inferiores a 1,0% pode ser explicada por uma das seguintes hipóteses que podem ocorrer durante a redução:

- Recobrimento do Pd pelo fosfato e/ou migração do Pd para o interior do fosfato;
- sinterização do Pd interrompendo a ativação do H_2 .

Independentemente de qual das hipóteses esteja ocorrendo, o resultado final acaba sendo como se uma parte do fosfato fosse reduzida pelo hidrogênio proveniente do derramamento de hidrogênio e outra não. Assim sendo, quanto mais partículas de paládio estiverem recobrindo a superfície da amostra maior será a área de fosfato reduzido através do derramamento de hidrogênio e menos intenso ficará o segundo pico de redução observado.

A presença destes dois picos poderia sugerir a formação da fase Ni_2P_3 , como observado por Oyama *et. al.* (8) em amostras sintetizadas sem o excesso de fósforo, porém essa hipótese pode ser descartada quando se analisam os difratogramas de raios-X (Figura 2) obtidos para os catalisadores contendo Pd, que apresentam apenas o padrão de difração correspondente ao Ni_2P . A difração de raios-X da amostra 30% Ni_2P/SiO_2 também revelou a presença apenas da fase Ni_2P .

Os resultados obtidos por XANES *in situ* (Figura 3) são concordantes com o observado para os perfis de TPR confirmando que a adição de Pd diminui em 200 K a temperatura para síntese do Ni_2P/SiO_2 .

Na Figura 3 pode-se observar que à temperatura ambiente todo o fósforo encontra-se na forma fosfato apresentando somente um pico localizado a $E-E_0 = 0$ eV. Por outro lado, o espectro de absorção do Ni_2P apresenta dois picos de absorção, um a $E-E_0 = -8,7$ eV e outro a $E-E_0 = 0$ eV. Enquanto que o segundo está relacionado ao fósforo ligado ao oxigênio, o primeiro é atribuído ao fósforo ligado diretamente ao metal como no fosfeto. Observa-se ainda que o aumento da temperatura de redução é acompanhada, em temperaturas iguais ou superiores a 673 K, pelo surgimento de um pequeno pico atribuído ao fósforo do fosfeto, pico este que tem a sua intensidade aumentada com a elevação da temperatura de redução.

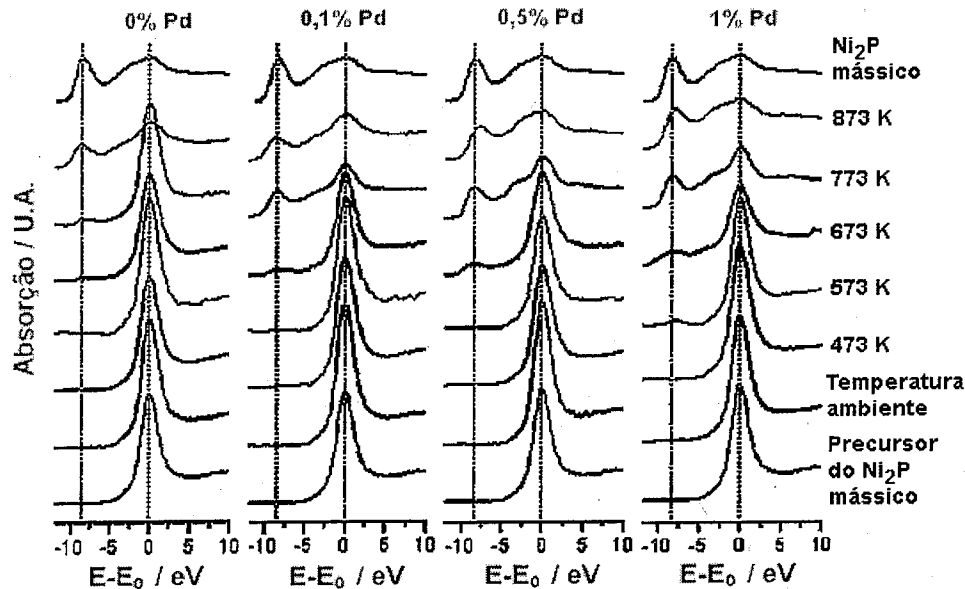


Figura 3. Espectros de absorção XANES da borda K (1s) do fósforo em função da temperatura de redução.

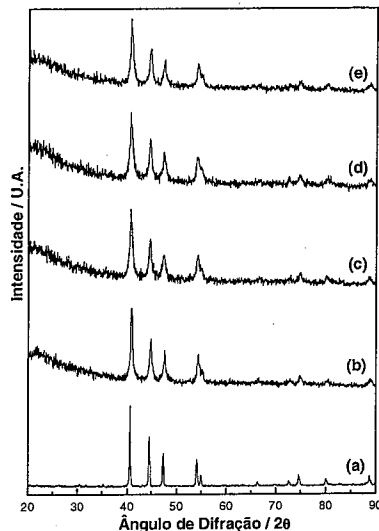


Figura 2. Difratogramas de raios-X do padrão de difração Ni_2P (a), 30% Ni_2P/SiO_2 (b), 0,1% Pd 30% Ni_2P/SiO_2 (c), 0,5% Pd 30% Ni_2P/SiO_2 (d) e 1,0% Pd 30% Ni_2P/SiO_2 (e).

Os espectros da Figura 3 obtidos foram normalizados e, para tal, ajustou-se a região da pré-borda linearmente e a região de pós-borda empregando-se um polinômio do 2º grau usando-se o programa WINXAS 3.1. Em cada espectro fixou-se o salto de absorção em 2170 eV como sendo igual a 1,0.

Os espectros assim normalizados foram decompostos nos seus diversos picos empregando-se o método dos mínimos quadrados e assumindo que os picos A_1 e B_1 (Figura 4) são descritos por funções Lorentzianas e que o pico A_2 é descrito por uma função Gaussiana.

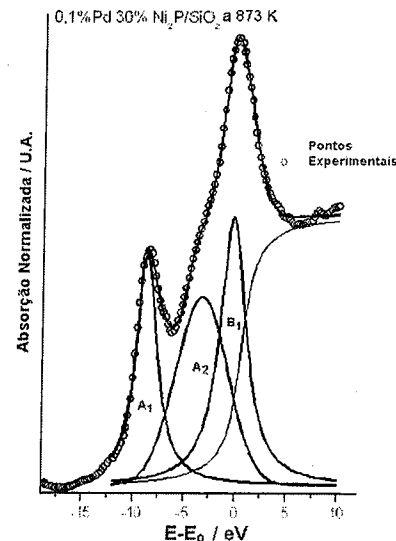


Figura 4. Ajuste dos espectros XANES experimentais empregando-se o programa WINXAS 3.1.

Nas rotinas efetuadas as linhas de base dos espectros normalizados foram ajustadas empregando-se uma função arctg e fixando-se o seu ponto de inflexão no valor da energia de borda (2170 eV). É importante salientar que em todos os espectros normalizados o eixo das abscissas é, para fins de representação apresentado como $E-E_0$, onde E_0 é o valor da borda de absorção de 2170 eV.

Arbitrando que o Ni_2P mássico apresenta 100% do fósforo em sua forma reduzida, é possível calcular o grau de redução do fósforo para cada uma das amostras em relação ao composto mássico e em função da temperatura de redução, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4, onde se observa que a redução começa a ocorrer a partir de 673 K para todas as amostras contendo paládio, diferindo apenas na quantidade de fósforo reduzido. A maior diferença no grau de redução do fósforo ocorre a 773 K onde mais de 50% do fósforo está reduzido para as amostras

contendo Pd enquanto que apenas 2,5% esta reduzido na amostra isenta do metal nobre.

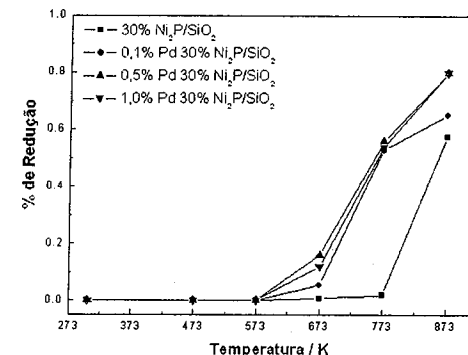


Figura 4. Grau de redução do fósforo em cada uma das amostras em função da temperatura relativamente ao composto mássico.

São apresentados, na Tabela 2, os valores da quimissorção de CO e TOF para as diferentes amostras. O maior valor de quimissorção de CO foi o obtido para a amostra 30% Ni_2P/SiO_2 e este resultado pode ser explicado pelo fato da mesma ter sido reduzida a uma maior temperatura (923 K) do que as amostras contendo paládio (723 K) o que conduziu à formação de um maior número de sítios ativos e, conseqüentemente, uma maior quimissorção de CO. Entretanto, o valor de frequência de rotação (TOF) da amostra isenta de Pd foi menor do que nas contendo Pd o que poderia, a princípio, sugerir que o metal estivesse participando da reação de HDS do tiofeno. Entretanto, os padrões de seletividade obtidos (9) descartam esta hipótese já que as seletividades dos produtos de reação das amostras contendo Ni_2P são bem diferentes das obtidas para a amostra 1% Pd/SiO₂. Em particular, é conveniente chamar a atenção a baixa formação de butano quando Ni_2P foi empregado como catalisador.

Tabela 2. Quantidade de CO Quimissorvido e TOF na Reação HDS do Tiofeno.

Catalisador	Quimissorção ($\mu\text{mol CO gcat}^{-1}$)	TOF (10^3 s^{-1})
30% Ni_2P/SiO_2	35,8 ^a	6,3
0,1% Pd 30% Ni_2P/SiO_2	14,7 ^b	20,7
0,5% Pd 30% Ni_2P/SiO_2	20,2 ^b	11,8
1,0% Pd 30% Ni_2P/SiO_2	19,7 ^b	12,5
1% Pd/SiO ₂	14,5 ^b	10,1

a redução até 923 K com $\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$.

b redução até 723 K / 1 h com $\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$.

Analisando em conjunto os valores de quimissorção de CO e de frequência de rotação (TOF) para as amostras contendo Pd, observa-se que para as amostras com 1,0 e 0,5% de Pd o número de sítios disponíveis é praticamente o mesmo, o que conduziu a valores de TOF próximos. Já a amostra contendo 0,1% de Pd apresentou um valor de quimissorção inferior às demais e desde que o valor de quimissorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis para a reação, seria natural esperar que esta amostra apresentasse uma menor atividade. Entretanto, o que se observou após 120 h de reação foi que esta amostra apresentou o maior valor de conversão e de frequência de rotação.

De acordo com Bourdard (10), as reações catalíticas podem ser classificadas em dois grupos: sensíveis ou insensíveis a estrutura e a dependência dos valores de TOF com o tamanho de partícula permitem classificar o tipo de reação. Assim, numa dada série de catalisadores onde a fase ativa apresenta diferentes dispersões, o valor da frequência de rotação for constante, então diz-se que a reação é insensível à estrutura, caso contrário a reação é dita sensível à estrutura.

A análise dos resultados da Tabela 2 parece indicar que a reação de HDS do tiofeno é uma reação sensível à estrutura uma vez que o catalisador 30% Ni₂P/SiO₂ certamente apresenta uma menor dispersão que os demais, já que foi sintetizado numa temperatura maior. Entretanto, com o confronto de resultados obtidos durante a realização deste estudo não se pode fazer nenhuma afirmação conclusiva sobre a sensibilidade à estrutura sendo necessários experimentos adicionais. No entanto, no trabalho de Guerrero-Ruiz *et. al.* (11) empregando γ -Mo₂N como fase ativa foi observada que esta é uma reação sensível à estrutura.

Conclusões

A adição de paládio ao fosfato de níquel suportado em sílica diminuiu a temperatura necessária para a síntese do fosfeto em cerca de 200 K, viabilizando, assim, uma possível aplicação industrial deste catalisador.

Os resultados de quimissorção de CO e TOF obtidos pelos catalisadores parecem indicar que a reação de hidrossulfurização do tiofeno é sensível a estrutura.

Agradecimentos

Ao Núcleo de Catálise da COPPE (NUCAT) pelas análises de DRX, ao Laboratório Nacional de Luz Síncrona pelas análises de XANES, projetos D04A-SXS-3346 e D04A-SXS-2830, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Referências Bibliográficas

1. H. Topsøe; K.G. Knudsen; B.H. Cooper *App. Catal. A: Gen.* **1999**, 189, 205.

2. P. Greening *Top. Catal.* **2001**, 16/17, 5.
3. B.I. Bertelsen *Top. Catal.* **2001**, 16/17, 15.
4. S.T. Oyama *J. Catal.* **2003**, 216, 343.
5. R. Prins; V. Zuzaniuk *J. Catal.* **2003**, 219, 85.
6. M.E. Bussell; S.J. Sawhill; D.C. Phillips *J. Catal.* **2003**, 215, 208.
7. A.R.D. Rodrigues, A.F. Craievich e C.E.T. Gonçalves da Silva *J. Synchrotron Rad.* (1998), 5, 1157.
8. S.T. Oyama; X. Wang; Y.-K. Lee; W.-J. Chun *J. Catal.* **2004**, 221, 263.
9. R.M. Amorim *Redução da Temperatura de Síntese do Ni₂P/SiO₂ por Adição de Pd.*, 2005, Dissertação M.Sc., Instituto Militar de Engenharia.
10. M. Bourdard *Chim. Rev.* **1995**, 95, 661.
11. A. Guerrero-Ruiz; Y.-J. Zhang; Q. Xin; I. Rodriguez-Ramos *Appl. Catal.* **1999**, 180, 237.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Reforma a vapor de etanol sobre catalisadores de níquel suportados em espécies de ZrO₂.

Jorge D. A. Bellido, Elisabete M. Assaf *

Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, AV. Trabalhador São-Carlense 400, São Carlos -SP, Brasil, CEP: 13560-970, CP 780, e-mail: eassaf@iqsc.usp.br.

Resumo-Abstract

Catalisadores com 15% de Ni suportados em ZrO₂, ZrO₂-Y₂O₃ e ZrO₂-CaO foram preparados, caracterizados, por difração de raios-X (DRX) e redução à temperatura programada (RTP), e testados na reação de reforma a vapor de etanol. DRX dos suportes indicou a fase cristalina monoclinica para a ZrO₂ e cúbica para a ZrO₂-Y₂O₃ e ZrO₂-CaO e para os catalisadores foi identificada a fase NiO. As curvas de RTP apresentaram picos correspondentes à fase NiO. Nos testes catalíticos praticamente todos os catalisadores apresentaram níveis de conversão de etanol de 100%, sendo o rendimento em H₂ próximo a 70%. As concentrações dos co-produtos gasosos mostraram-se dependentes dos equilíbrios entre eles e, principalmente, do suporte utilizado. Observou-se que quando a ZrO₂ foi modificada com Y₂O₃ e CaO ocorreram grandes variações nas concentrações de CO e CO₂, efeito este, atribuído ao aumento do número de vacâncias de oxigênio que permitem uma maior mobilidade do oxigênio, afetando o equilíbrio entre as espécies gasosas. Foi observada uma baixa seletividade para a formação de produtos líquidos.

Palavras chave: reforma a vapor de etanol, catalisadores de níquel, zircônia

Catalysts with 15% (w/w) of nickel were prepared on ZrO₂, ZrO₂-Y₂O₃ and ZrO₂-CaO supports, characterized by X-ray diffraction (XRD) and temperature programmed reduction with hydrogen (TPRH₂), and tested for the activity for the ethanol steam reforming. The results of XRD for the supports indicated the presence of the monoclinic crystalline phase of ZrO₂ and a cubic phase for ZrO₂-Y₂O₃ and ZrO₂-CaO, while for the catalysts the NiO phase was identified. This is in accordance with the TPR analyses, which also evidenced the presence of the NiO phase. The catalysts showed average conversion of ethanol of 100%, with a H₂ yield near to 70%. The gaseous concentrations of the co-products were dependent of the equilibria among themselves, and mainly of the support effect. When the ZrO₂ was modified with Y₂O₃ and CaO, strong variations in the CO and CO₂ concentrations were observed. This effect was attributed to the increase of the oxygen vacancies that permits a higher oxygen mobility affecting the equilibrium between the gaseous species. A low selectivity towards formation of liquid products was observed.

Key words: ethanol steam reforming, nickel catalysts, zirconium.

Introdução

Existe no mundo atual um marcado aumento na demanda energética, que vem acompanhado da necessidade de prevenção de emissões de poluentes, o que torna o processo de reforma a vapor de etanol um forte candidato, dentre todos os caminhos, para a produção de hidrogênio. O desenvolvimento do processo de produção de hidrogênio via reforma de etanol tem, ultimamente, recebido um forte incremento (1-5). Entre as vantagens que o etanol apresenta incluem-se: fonte renovável, facilidade de estocagem e transporte, redução da emissão de CO₂ na atmosfera, pois ele é consumido durante o crescimento da biomassa. A reação de reforma de etanol é termodinamicamente viável em temperaturas

superiores a 500K, sendo os principais produtos gasosos o hidrogênio, óxidos de carbono e metano (4).

Dentre os catalisadores já estudados encontram-se os de níquel suportados, e, nos últimos tempos, tem surgido o uso da zircônia como suporte para as espécies metálicas. A zircônia apresenta estabilidade térmica e alta condutividade iônica devido à grande concentração de vacâncias de oxigênio. Porém, as propriedades da ZrO₂ podem ser melhoradas pela dopagem com íons de trítio e/ou cálcio que modificam a estrutura cristalina da zircônia, levando-a da fase monoclinica à fase cúbica, menos compacta e, portanto, aumentando sua área superficial, ao mesmo tempo em que gera uma maior quantidade de vacâncias, aumentando a mobilidade

iônica do oxigênio. Numerosos pesquisadores têm encontrado que a ZrO_2 pode ativar facilmente o oxigênio gasoso produzindo espécies de O_2^- ou O^- , o que favorece a oxidação dos hidrocarbonetos (6). Dong et al. (7) mostraram que 15% de níquel suportado em CeO_2-ZrO_2 apresentou os melhores resultados em seletividade e atividade para as reações de reforma de CH_4 .

O objetivo deste trabalho é estudar o desempenho dos catalisadores de níquel suportados em zircônia e o efeito da dopagem do suporte com óxidos de ítrio e cálcio na reação de reforma a vapor de etanol.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores contendo 15% de níquel em massa foram preparados sobre três suportes diferentes; ZrO_2 (Aldrich), ZrO_2 estabilizada com ítrio (Aldrich) e ZrO_2 estabilizada com cálcio (Aldrich). Para a deposição de níquel foi usado o sal $Ni(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Aldrich) mediante o método de impregnação em rotaevaporador a 60°C, seguida de secagem em estufa a 60°C e calcinação a 550°C em forno, sob atmosfera oxidante ($30 mL \cdot min^{-1}$).

Neste trabalho os suportes serão designados por Z, YSZ e CSZ para a ZrO_2 , ZrO_2 estabilizada com Y e ZrO_2 estabilizada com Ca, respectivamente, e os catalisadores de níquel suportados por 15NiZ, 15NiYSZ e 15NiCSZ.

Caracterização dos catalisadores

A difração de raios-X, DRX, foi realizada em um difratômetro modelo URD-6-Carl Zeiss-JENA, utilizando radiação $Cu-K\alpha$, com $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, filtro de Ni, velocidade de varredura de $2^\circ \cdot min^{-1}$ e potência de 40 kV.

As análises de redução à temperatura programada, RTP, foram realizadas em um Micromeritics Chemisorb 2705, com fluxo de $30 mL \cdot min^{-1}$ de uma mistura contendo 5% H_2/N_2 , numa taxa de aquecimento de $10^\circ C \cdot min^{-1}$, de 25 até $1000^\circ C$, utilizando 50 mg de catalisador.

Ensaio Catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo, utilizando-se razão molar etanol/água de 1:3, com fluxo total de $2,5 mL \cdot h^{-1}$, obtido com auxílio de uma bomba dosadora. A reação foi realizada a 500 e $600^\circ C$, utilizando-se 150mg de catalisador ($W/F = 0,16 \text{ gs}^{-1} \cdot cm^3$). O catalisador foi ativado com $40 mL \cdot min^{-1}$ de H_2 a $550^\circ C$ por 1 h. Os efluentes gasosos da reação foram analisados em linha através de cromatógrafo a gás com dois detectores de condutividade térmica, sendo um com hélio como gás de arraste e o outro com nitrogênio, operando simultaneamente ao sistema de reação. As colunas empacotadas utilizadas na separação dos efluentes gasosos foram Porapak-N e Peneira Molecular 13X.

Resultados e Discussão

Difração de Raios-X

Os difratogramas dos suportes Z, YSZ e CSZ são apresentados na Figura 1. No suporte Z, os picos em 28° , $31,5^\circ$, $49,3^\circ$ e $50,3^\circ$ indicam a presença da fase

monoclínica da ZrO_2 ; fase esta, estável a temperatura ambiente. No suporte YSZ os picos em $29,8^\circ$, $34,8^\circ$, $50,1^\circ$ e $59,6^\circ$ foram atribuídos à espécie $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,83}$ que apresenta fase cúbica. E, no suporte CSZ os picos em 2θ : $29,8^\circ$, $34,8^\circ$, $50,1^\circ$ e $59,6^\circ$ são referentes à estrutura $Ca_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,85}$ em fase cúbica. Todos os difratogramas obtidos experimentalmente foram comparados com a base de dados do JCPDS (8).

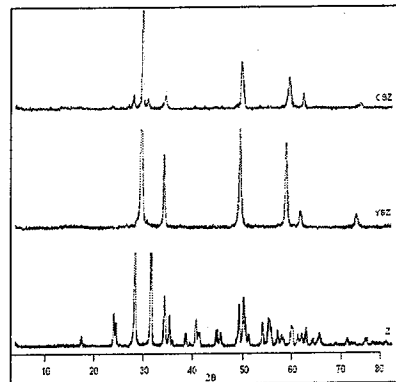


Figura 1. Difratograma dos suportes Z, YSZ e CSZ

Os difratogramas dos catalisadores de níquel suportados são apresentados na Figura 2.

Todos os catalisadores apresentam, além dos picos dos suportes, picos em ângulo de Bragg: $37,3^\circ$, $43,3^\circ$, $62,9^\circ$ e $75,4^\circ$, característicos da fase cristalina do NiO (JCPDS 44-1159). Não foi observada a formação de outra fase de níquel. A maior intensidade dos picos da fase NiO no catalisador 15NiCSZ indica uma maior cristalinidade dos cristallitos de NiO presentes.

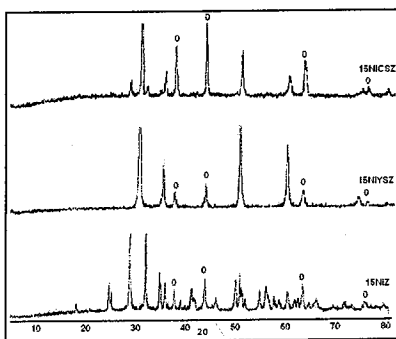


Figura 2. Difratograma dos catalisadores; 15NiZ, 15NiYSZ e 15NiCSZ.

RTP

A Figura 3 apresenta os perfis de RTP dos catalisadores. Todos os suportes (Z, YSZ e CSZ) apresentaram o mesmo perfil, sem sinal de redução nesta faixa de temperatura, de forma que eles estão representados pela curva Z (9). Nos catalisadores observa-se a presença de um pico intenso ao redor de $480-500^\circ C$ e outro em $560^\circ C$ para os catalisadores 15NiCSZ e 15NiYSZ. Estes picos foram atribuídos à redução de espécies de Ni^{+2} para Ni^0 diretamente sem passar por espécies oxidadas intermediárias. A presença de mais de um pico de redução está relacionada a diferentes espécies de Ni^{+2} , sendo que o pico a menor temperatura é atribuído a espécies de Ni^{+2} formando clusters e o pico a maior temperatura a espécies de Ni^{+2} em íntimo contato com o suporte (10,11). Isto indica que há grande quantidade de espécies de níquel com pequena interação com o suporte, o que se deve ao alto teor de níquel impregnado. Este resultado corrobora com os de DRX das amostras que contêm níquel, que evidenciaram picos próprios de cristallitos de NiO.

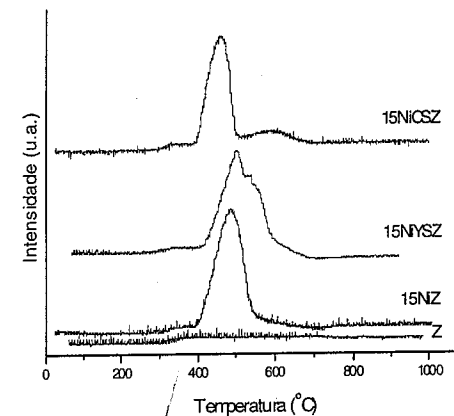


Figura 3. Perfis de RTP dos catalisadores; 15NiZ, 15NiYSZ e 15NiCSZ. Z representa o perfil dos suportes utilizados.

Testes Catalíticos

As figuras 4 e 5 apresentam os resultados da reforma a vapor de etanol a $500^\circ C$ e $600^\circ C$, respectivamente. O nível de conversão do etanol, obtido para todos os catalisadores, foi ao redor de 100%; conversão esta, mantida durante as 6 horas de reação.

A análise dos produtos gasosos mostrou a formação de H_2 , CH_4 , CO e CO_2 . O rendimento em C_2H_4 foi baixo, o que já era esperado devido aos suportes possuírem caráter ácido fraco (12, 13), e não foi detectada a

presença de C_2H_2 ou C_2H_6 . A formação destes produtos gasosos indica que os catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 e ZrO_2 modificada são ativos na quebra da ligação C-C. Do ponto de vista termodinâmico, a reação de reforma de etanol é viável, e as reações, envolvendo etanol e água, podem seguir diferentes caminhos, dependendo das condições de operação, tais como pressão, temperatura e razão molar de alimentação $H_2O/EtOH$.

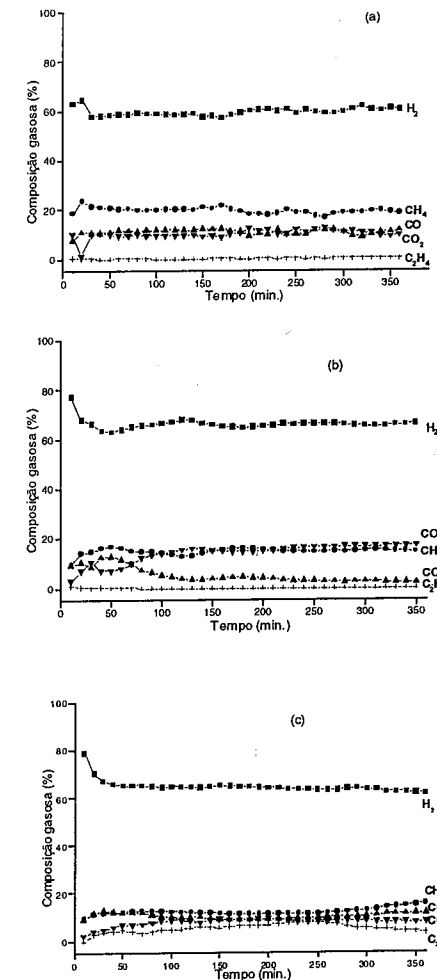


Figura 4. Composição molar dos produtos gasosos da reforma a vapor de etanol a $500^\circ C$. (a) 15NiZ, (b) 15NiCSZ e (c) 15NiYSZ.

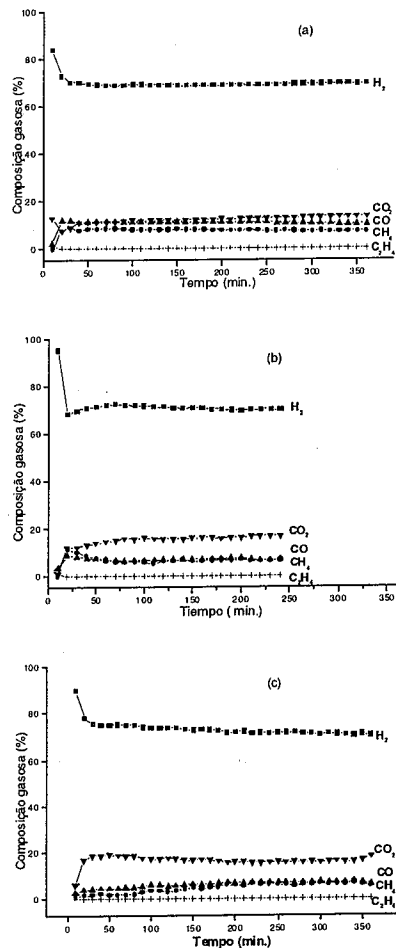
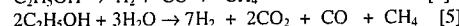
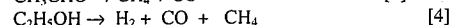
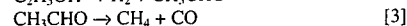
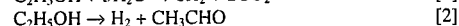
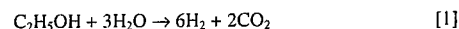


Figura 5. Composição molar dos produtos gasosos da reforma a vapor de etanol a 600°C. (a) 15NiZ, (b) 15NiCSZ e (c) 15NiYSZ.

A tabela 1 resume os valores médios da composição dos produtos gasosos da reação de reforma. Observa-se, para todos os catalisadores, um aumento na produção de hidrogênio e uma redução na de metano quando a temperatura se eleva de 500°C para 600°C. A reação de

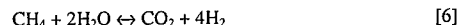
metanação ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) não ocorreu nas condições utilizadas e a produção de C_2H_4 foi praticamente nula, exceto para o 15NiYSZ que a 500°C mostrou uma porcentagem de 5,5% e que diminuiu praticamente a zero quando se elevou a temperatura para 600°C. A presença do C_2H_4 é devida à existência de sítios ácidos, em baixa concentração, na superfície dos catalisadores.

Considerando a relação molar de alimentação etanol: água; 1:3, a reação total de reforma (reação 1) levaria a uma máxima produção de H_2 e CO_2 de 75 e 25%, respectivamente. Porém, a presença de CH_4 e CO indica que outras reações paralelas acontecem, o que poderia ser via formação de acetaldeído (reações 2 e 3). Entretanto, o acetaldeído não foi detectado, logo, a formação de CH_4 e CO pode ser através da reação de decomposição de etanol (reação 4). Combinando as reações [1] e [4] tem-se a reação global (reação 5).



As porcentagens teóricas dos produtos gasosos da reação global, são próximas às obtidas neste trabalho e permitem sugerir que o caminho seguido por todas as reações envolve as reações [1] e [4].

Para o catalisador 15NiZ (figuras 4a e 5a), o aumento da temperatura de reação, de 500°C para 600°C, provoca um aumento na concentração de H_2 de 59,2% para 69,0% e um proporcional decréscimo na concentração de CH_4 , de 19,5% para 7,7%. As concentrações de CO e CO_2 praticamente permaneceram constantes (ambas ao redor de 11%). O decréscimo na concentração de CH_4 poderia ocorrer através da reação [6], entretanto esta via parece pouco provável nas condições estudadas, ou através da reação [7], que parece mais adequada em função dos resultados experimentais obtidos.



A presença de coque no catalisador, após a reação, indica que ocorreu a reação de Boudard (reação 8).



Considerando as reações [7] e [8], pode-se explicar a invariabilidade nas concentrações do CO e do CO_2 , assim como o aumento e decréscimo nas concentrações do H_2 e do CH_4 , respectivamente.

Sobre o catalisador 15NiCSZ, com o aumento da temperatura de 500 para 600°C há um aumento na concentração de H_2 (65,6% para 70,6%) acompanhado de um decréscimo na concentração do CH_4 (15,0% para 7,0%), de um aumento na concentração do CO (4,7% para 7,0%) e tendo a concentração de CO_2 permanecido praticamente constante (15,0%). A concentração do CO pode estar aumentando via reação [7], o que justificaria a diminuição e o aumento equimolar do CH_4 e do CO , respectivamente.

Também foi detectada a presença de coque após a reação, o que indicaria que a reação de Boudard (reação 8) estaria ocorrendo e explicaria a invariabilidade na concentração do CO_2 .

As reações consideradas permitem observar um equilíbrio nas concentrações dos produtos obtidas nos testes experimentais deste trabalho.

No catalisador 15NiYSZ quando se aumentou a temperatura de 500°C para 600°C, observou-se um aumento na concentração de H_2 (64,0% para 72,4%), acompanhado de um pronunciado decréscimo na concentração do CH_4 (12,3% para 4,8%) e do CO (10,0% para 6,2%) e de um forte aumento na concentração do CO_2 (8,0% para 16,6%). Estas variações nas concentrações dos produtos gasosos foram mais pronunciadas do que aquelas obtidas com o catalisador 15NiCSZ. A queda na concentração do CH_4 pode estar relacionada com o aumento da concentração do CO_2 (reação 6), o que inviabilizaria a reação [7].

A presença de coque no catalisador 15NiYSZ, após a reação, indicou também a ocorrência da reação de Boudard [8]. Considerando a ocorrência tanto da reação [6] quanto da reação [7] há uma boa concordância com os dados experimentais apresentados na Tabela 1.

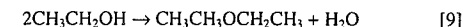
A partir dos resultados obtidos e das discussões apresentadas, verifica-se que todos os catalisadores testados, nas condições deste trabalho, são ativos para a reforma de etanol. Entretanto, uma diferença notável entre estes sistemas está relacionada ao efeito do suporte na distribuição dos produtos gasosos formados, ou seja, as modificações da ZrO_2 dopando-a com Y_2O_3 e CaO , encontram-se intimamente relacionadas com o comportamento e a distribuição do CH_4 , CO e CO_2 . Isto permite supor que embora a quebra das ligações C-C aconteça sobre as espécies de níquel, o suporte tem um papel preponderante nas etapas seguintes, que seguem a quebra das ligações C-C. Muitos autores (14,15) mostram a participação da ZrO_2 e das ZrO_2 modificadas, não só como suporte, mas, participando ativamente do processo catalítico, principalmente, no que se refere a reações de reforma de CH_4 e de oxidação do CO . Jackson e Ekerdt (16) têm reportado que os sítios ativos para reações do CO sobre ZrO_2 , ou ZrO_2 dopada com Y_2O_3 , são as vacâncias aniônicas de oxigênio e que a velocidade da reação é controlada pela alta mobilidade

nas vacâncias de oxigênio. O propósito de dopar a ZrO_2 com Y_2O_3 e CaO é modificar principalmente sua propriedades condutoras ao aumentar o número de vacâncias de oxigênio, o que afeta o equilíbrio principalmente do CO e do CO_2 . Como se pode observar, através dos resultados obtidos, há uma variação na composição dos produtos gasosos, quando se compara a ZrO_2 pura com a modificada. Quando é utilizada a ZrO_2 modificada a concentração do CO tem um forte decréscimo em comparação a concentração obtida com a ZrO_2 pura, devido, provavelmente, ao aumento das vacâncias de oxigênio nas ZrO_2 modificadas, que estariam favorecendo o aumento da concentração do CO_2 (14). Quando comparados os resultados do 15NiYSZ e 15NiCSZ, observa-se um melhor desempenho na produção do H_2 e conversão de CH_4 sobre o 15NiYSZ.

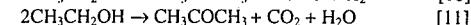
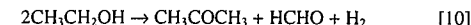
Tabela 1. Composição dos produtos gasosos da reforma a vapor de etanol.

T(°C)	catalisador	Composição molar dos produtos gasosos (%)				
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
500	15NiCSZ	65,6	15,0	4,70	14,7	0,0
	15NiYSZ	64,0	12,3	10,0	8,20	5,5
	15NiZ	59,2	19,5	11,0	10,2	0,1
600	15NiCSZ	70,6	7,0	7,00	15,4	0,0
	15NiYSZ	72,4	4,8	6,20	16,6	0,0
	15NiZ	69,0	7,7	11,0	12,2	0,1

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise dos produtos líquidos da reforma a vapor de etanol. De um modo geral, observa-se que os catalisadores baseados em zircônia apresentam uma alta seletividade para os produtos gasosos, principalmente a 600°C, onde não se observam outros compostos químicos além do etanol. A formação de éter etílico está presente nas reações levadas a 500°C sobre os catalisadores de 15NiZ e 15NiYSZ e pode ser formada segundo a reação [9].



e a acetona, formada unicamente sobre 15NiYSZ a 500°C, pode ser através das reações [10] ou [11].



Ambas reações, [10] e [11], são favorecidas termodinamicamente nas condições de reação, mas não foi detectada a presença de formaldeído, indicando que a reação [11] seria a mais provável. Também, não foi observada a presença de acetaldeído, produto da desidrogenação do etanol, o que indicaria que esta não é a via seguida nas condições utilizadas ou que estes catalisadores tem uma forte habilidade para quebrar a ligação C-C do acetaldeído segundo a reação [3].

Tabela 2. Composição dos líquidos dos produtos da reforma a vapor de etanol, razão molar etanol/água 1:3

T (°C)	Catalisador	Composição dos produtos líquidos (%molar)			Conversão do Etanol* (%)
		Éter etílico	Acetona	Etanol	
500	15NiCSZ	0	0	0,9	100
	15NiYSZ	1,1	1,0	2,1	99,96
	15NiZ	0,9	0	3,3	99,95
600	15NiCSZ	0	0	2,1	99,98
	15NiYSZ	0	0	0,8	99,99
	15NiZ	0	0	1,9	99,97

* Conversão total de etanol em produtos líquidos e gasosos.
 $X_{EtOH} = (F_{EtOH}^0 - F_{EtOH}^1) / F_{EtOH}^0$

Conclusões

Dos resultados obtidos pode-se concluir que os catalisadores baseados em níquel suportados em espécies de zircônia são ativos e muito seletivos para as reações de reforma de etanol.

A ZrO₂ modificada provoca um forte decréscimo na concentração do CO, quando se compara a ZrO₂ pura, provavelmente devido à maior mobilidade do oxigênio, produto do aumento das vacâncias de oxigênio nas ZrO₂ modificadas, que estariam favorecendo o aumento da concentração do CO₂.

O desempenho na produção de H₂ e conversão do CH₄ segue a ordem: 15NiZ < 15NiCSZ < 15NiYSZ.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ pela bolsa de doutorado concedida a Jorge D.A. Bellido.

Referências Bibliográficas

- V. Klouze; V. Fierro; P. Denton; H. Katz; J.P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit; C. Mirodatos *J. Power Sour.* **2002**, 105, 26.
- B.A. Peppley; J.C. Amhlett; L.M. Kearns; R.F. Mann *Appl. Catal. A* **1999**, 179, 21.
- B. Lindstrom; L.J. Pettersson *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, 26, 923.
- E.Y. Garcia; M.A. Laborde *Int. J. Hydrogen Energy* **1991**, 16, 307.
- Y. Wang; K. Murata; T. Hayakawa; S. Hamakawa; K. Suzuki *J. Chem. Technol. Biotechnol* **2001**, 76, 265.
- K. Vasudeva; N. Mitra; P. Umansankar; S.C. Dhingra *Int. J. Hydrogen Energy* **1996**, 2, 13.
- W.-S. Dong; H.S. Roh; K.-W. Jun; S.-E. Park; Y.-S. Oh *Appl. Catal. A* **2002**, 226, 63.
- JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pensilvania, USA, 1994, CD-ROM.
- H.S. Roh; W.S. Dong; K.W. Jung; S.E. Park *Chem Lett* **2001**, 88.
- A.M. Diskin; R.H. Cunningham; R.M. Ormerod *Catal. Today* **1998**, 46, 147.
- R. Molina; G. Poncelet *J. Catal.* **1998**, 173, 257.
- B. Chen; J.L. Falconer *J. Catal.* **1993**, 14, 214.
- H. Teterycz; R. Klimkiewicz; L. Laniecki *Appl. Catal. A* **2003**, 249, 313.
- W.-P. Dow; T.-J. Huang *J. Catal.* **1996**, 160, 171.
- J.-M. Wei; B.-Q. Xu; J.-L. Li; Z.-X. Cheng; Q.-M. Zhu *Appl. Catal. A* **2000**, 196, L167.
- N.B. Jackson; J.G. Ekerdt *J. Catal.* **1990**, 126, 31.



Reforma autotérmica do propano visando obtenção de hidrogênio em catalisadores Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃

Wagner L.S. Faria¹, Lídia C. Dieguez, Martin Schmal

Núcleo de Catálise, Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia bloco G, Ilha do Fundão, 21945-970, Rio de Janeiro, Brasil. E-mail: wagner@peq.coppe.ufrj.br.

Resumo-Abstract

Reforma com vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica de hidrocarbonetos são importantes rotas para geração de hidrogênio para células a combustível. A reforma autotérmica do propano foi estudada em catalisadores de Pd suportados em CeO₂/Al₂O₃. A reação procedeu sob diferentes condições da carga, sendo a atividade catalítica avaliada por reação superficial à temperatura programada (TPSR). O efeito do precursor de Pd na atividade foi avaliado, bem como na maximização da relação H₂/CO. A reforma autotérmica do propano possui três regiões distintas: a primeira, em temperatura relativamente baixa, corresponde à oxidação do propano; a segunda, após todo o oxigênio ter sido consumido, refere-se à reforma com vapor (geração de H₂) e, ainda, uma terceira região, esta em temperatura mais elevada, onde ocorre a reforma do CO₂. Dentre os catalisadores estudados, o catalisador com precursor acetilacetato de Pd mostrou-se o mais ativo, sendo a temperatura de início da reforma cerca de 100K menor em relação ao catalisador com o precursor de cloreto de Pd, fato este atribuído à presença de íons cloreto competindo por sítios de Pd.

Steam reforming, partial oxidation and autothermal reforming of hydrocarbons are important routes to hydrogen generation for use in fuel cells. The propane autothermal reforming was studied in supported CeO₂/Al₂O₃ based Pd catalysts. The reaction was carried out under different feed conditions and the catalytic activity was avalied by temperature programmed surface reaction (TPSR). The Pd efects precursor in activity was studied as well to maximize H₂/CO relation. Propane autothermal reforming showed three zones: the first, in relative low temperatures, was attributed to propane oxidation; the second, when the oxygen was completely consumed, refers to steam reforming (H₂ generation) and, still, one third zone, at high temperatures, where occurs CO₂ reforming. The Pd acetylacetate precursor catalyst had shown the most active, the start temperature of reforming was 100K less than Pd chlorine precursor catalyst. This fact was attributed to presence of chlorine ions on the catalyst surface competing for Pd sites.

Introdução

Nos últimos anos, as restrições ao limite de emissões na atmosfera de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x), advindos de motores à combustão interna, vêm crescendo consideravelmente (1). As indústrias automobilísticas estão sendo constantemente pressionadas para o desenvolvimento de tecnologias limpas, como células a combustível (2).

Atualmente existe um interesse considerável no uso de hidrogênio nestas células por sua alta reatividade eletroquímica quando comparado com os combustíveis fósseis (3-4). A membrana de troca de prótons (PEMFC) é a mais promissora célula para uso veicular e em

pequenas instalações de energia, devido a sua alta compactabilidade e densidade de energia. Além disso, permite uma partida rápida do motor elétrico (5). Nestas células, em um processo eletroquímico, hidrogênio produzido pela reforma reage com o oxigênio advindo do ar, gerando eletricidade e, como subprodutos, água e calor (6).

Catalisadores de três-vias ("three-way") são amplamente empregados em conversores catalíticos pois permitem simultaneamente, mesmo que em uma pequena faixa de razão ar/combustível, a oxidação de HC's e CO, além da redução de NO_x (7).

Paládio apresenta boa atividade em reações de oxidação, principalmente na oxidação do CO. A principal vantagem de utilização do Pd está no custo: os preços

para Pd, Pt e Rh em ordem de relatividade são 1:4.4:7.6 (8). Cério é utilizado como promotor pois estabiliza termicamente o suporte (9), mantém o metal em um estado disperso (10), possibilita alta estocagem de oxigênio (11) e previne formação de coque (12).

Propano é um possível combustível para produção de hidrogênio pois é produzido em altas quantidades relativas a partir do gás natural e pelo refino do petróleo bruto. Por ser um líquido em pressões de aproximadamente 9 bar, é facilmente estocado e distribuído (13).

No presente trabalho, foram verificadas a influência do precursor do metal na atividade catalítica e a relação O_2/C_3H_8 ótima para a produção de hidrogênio, através de dados termodinâmicos e medidas de reação superficial à temperatura programada.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Foi utilizado uma $\gamma-Al_2O_3$ (AL-3916P, Engelhard Corp., 208m²/g e 0.47 cm³/g) previamente calcinada a 823K por 16 horas em mufla acrada, a uma taxa de aquecimento de 2K/min. Posteriormente, uma solução de Ce(acac)₃ (Aldrich Corp.) em tolueno (Vetec, 99% P.A.) foi preparada por refluxo com agitação, por 3 horas, na temperatura de ebulição do solvente. O sistema CeO₂/Al₂O₃ foi preparado adicionando a solução de cério em tolueno à $\gamma-Al_2O_3$ previamente calcinada através de reações das hidroxilas superficiais da alumina com o acetilacetato de cério (Ce(acac)₃), em técnica descrita como ancoragem, obtendo um suporte com teor de cério próximo da monocamada (18% em peso de CeO₂, 193m²/g e 0.40cm³/g). Este sistema foi extensamente caracterizado em estudo anterior (14).

Foram preparados três catalisadores com 1% em peso de paládio suportados em CeO₂/Al₂O₃ usando o método de impregnação úmida variando entre eles o sal precursor do metal. Os sais precursores utilizados foram Pd(acac)₂, Pd(NO₃)₂ e PdCl₂, obtendo assim os catalisadores descritos respectivamente como: PdCeacac, PdCeN e PdCeCl. Por fim, as amostras foram secas em mufla a 393K por 18 horas e calcinadas sob fluxo de ar a 773K por 4 horas.

Reações

Medidas de TPSR foram realizadas em uma unidade multipropósito, equipada com um espectrômetro de massa (Balzers, Prisma - QMS 200). A intensidade dos sinais das massas 2, 28, 29, 32, 44 com relação, respectivamente, a H₂, CO, C₃H₈, O₂ e CO₂, foram monitoradas continuamente. Quantificações foram realizadas através de calibrações de cada componente e expressas em frações molares. Foi utilizado um reator de vidro pirex em forma de U, contendo um leito catalítico com 25 mg do catalisador diluídos em 250 mg de vidro moído, devido à exotermicidade da reação.

As vazões totais utilizadas em todos os experimentos foram de 150ml/min. A mistura reacional de entrada consistia de 0.5% C₃H₈ e 0.5R% O₂ diluídos em He, onde R é definido como a razão molar O₂/C₃H₈. Diferentes condições reacionais foram avaliadas de acordo com modificações no valor de R.

Anteriormente à realização da reação propriamente dita, no qual se utilizou uma taxa de aquecimento de 10K/min até se atingir a temperatura de 823K, as amostras foram pré-tratadas. Os catalisadores foram primeiramente calcinados com 5%O₂/He a 673K por 60 min, seguido de passagem do He puro a 773K por 90 min e, por fim, redução em H₂ puro a 773K por 60 min e resfriamento até a temperatura ambiente em atmosfera de He. Cabe ressaltar que, no pré-tratamento, todas as vazões utilizadas foram de 50ml/min.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 estão detalhados os perfis de composição para o catalisador PdCeacac na razão R=5. Na realidade, esta razão corresponde à quantidade estequiométrica requerida para oxidação total do propano via reação (a):

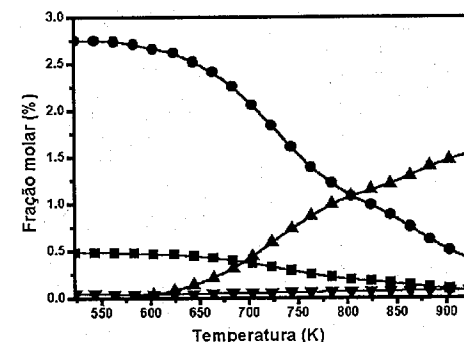
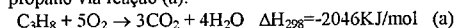


Figura 1. Perfil de composição para o catalisador PdCeacac com R=5. Legenda utilizada: (■) C₃H₈, (●) O₂, (▲) CO₂, (▼) CO.

Na proporção estequiométrica, praticamente todo o propano foi consumido através da reação (a) com formação de CO₂ e H₂O. A conversão do propano iniciou-se em 523K e atingiu cerca de 85% em 923K. A quantidade de hidrogênio produzido foi insignificante nesta condição reacional. Para efeito de comparação foi utilizada uma razão R=2.5, ou seja, a metade da quantidade de oxigênio requerida para oxidação total do propano. Os perfis de composição para o catalisador PdCeacac são mostrados na Figura 2.

Na condição R=2.5, o consumo de propano teve início próximo de 523K e aumentou abruptamente em 700K.

Concomitantemente, a concentração de oxigênio no meio reacional decresceu até seu consumo completo. Somente a partir deste ponto, H₂ e CO começaram a ser formados e ainda ocorreu um salto na quantidade de CO₂ devido ao início da reação de reforma (c). Em temperaturas mais elevadas (>880K), ocorreu uma sobrelevação nas composições de CO e H₂ em detrimento do CO₂, fenômeno este atribuído à reação de reforma do CO₂ (d).

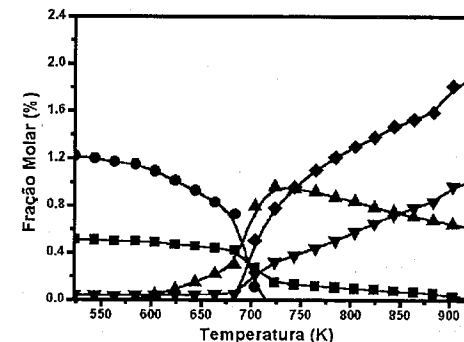
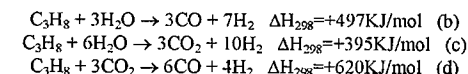


Figura 2. Perfil de composição para o catalisador PdCeacac com R=2.5. Legenda utilizada: (■) C₃H₈, (●) O₂, (▲) CO₂, (▼) CO e (◆) H₂.

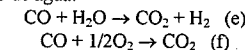
A Figura 2 pode então ser dividida em três regiões distintas, onde ocorrem, respectivamente: oxidação (T<690K), reforma com vapor (690K<T<880K) e reforma com vapor + reforma com CO₂ (T>880K).



O termo oxidação se refere apenas a geração de CO₂ e H₂O através da reação (a). Reforma com vapor está relacionada com a reação de um hidrocarboneto, no caso o propano, com vapor de água. O termo reforma autotérmica ou reforma oxidativa designa o processo em que ocorre simultaneamente oxidação seguida de reforma. A principal vantagem desse processo está baseada no consumo de energia, pois a reação inicial de oxidação, por ser extremamente exotérmica, gera calor para as posteriores reações de reforma, que são endotérmicas (15).

Os eletrodos de uma célula PEMFC são extremamente sensíveis à presença de CO e são em sua maioria constituídos de Pt. Pelo fato da alta adsorção de CO em Pt, há uma diminuição na densidade de corrente gerada nestas células e, por conseguinte, uma diminuição na geração de energia por parte da célula (16). Etapas posteriores de remoção do CO, tais como reações de deslocamento de água (e) e oxidação do CO (f) são

requeridas para que o gás de saída, rico em hidrogênio, esteja enquadrado nas especificações em termos de concentração de CO para o uso nas células. Catalisadores de três vias são bastante ativos para a reação de oxidação do CO e deslocamento de água. Whittington et al (17) reportaram que, dentre os metais nobres suportados em CeO₂/Al₂O₃, o Pd possuía a maior atividade para a reação de oxidação e Pt a maior atividade para a reação de deslocamento de água.



Cálculos de equilíbrio são importantes para estabelecer os limites das concentrações de produtos como função de temperatura, pressão e composição sem informações a respeito da especificidade das reações ou performance de catalisadores, sendo extremamente útil sua utilização anteriormente à análise da performance catalítica. Na realidade, os cálculos de equilíbrio representam o resultado de uma reação perfeitamente catalisada. Os perfis de concentração foram calculados baseados no princípio dos multiplicadores de Lagrange (18), utilizando a hipótese de gás ideal (pressões baixas e temperaturas relativamente elevadas). Neste procedimento, a questão de quais reações químicas estão envolvidas nunca entra diretamente em quaisquer das equações, mas a escolha de um conjunto de espécies é inteiramente equivalente à escolha de um conjunto de reações independentes entre as espécies. Por isso, ao proceder o cálculo por esta metodologia, é necessário o conhecimento prévio dos possíveis produtos da reação.

A Figura 3 mostra o perfil de composição termodinâmica na pressão de 1 bar utilizando temperaturas na faixa de 323-923K. O gás de entrada, a fim de efeito de comparação, foi exatamente o mesmo do experimento com R=2.5, ou seja, uma carga contendo 0.5% C₃H₈, 1.25% O₂ e 98.25% He.

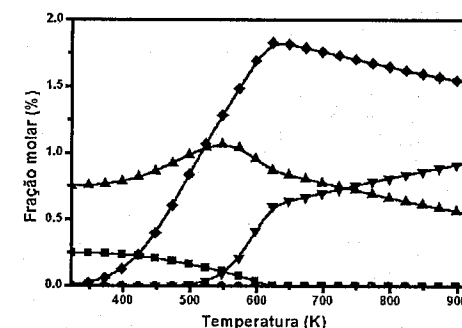


Figura 3. Simulação termodinâmica com R=2.5. Legenda utilizada: (■) C₃H₈, (●) O₂, (▲) CO₂, (▼) CO e (◆) H₂.

O perfil apresenta características bastante interessantes, principalmente no que se refere à produção de

hidrogênio. A mesma inicia-se em temperaturas baixas, alcança um máximo em cerca de 600K e, por fim, decresce com o aumento da temperatura a partir deste ponto. Além disso, não foi observada a ocorrência da reforma do CO₂, como verificado experimentalmente (Figura 2). A queda na produção de hidrogênio em altas temperaturas é atribuída à reação de deslocamento reverso de água, altamente indesejável, visto que permite o consumo de H₂ com concomitante formação de CO. Reações exotérmicas possuem elevados valores de constante de equilíbrio em baixas temperaturas. Por este motivo, a reforma tem início em temperaturas baixas (300K).

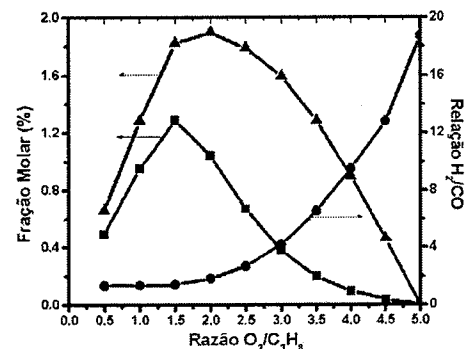


Figura 4. Efeito da razão O₂/C₃H₈. Legenda utilizada: (▲) H₂, (■) CO e (●) Relação H₂/CO.

Com o objetivo de avaliar o efeito da razão O₂/C₃H₈, foram feitas diversas simulações termodinâmicas variando esta razão (Figura 4). As produções de H₂ e CO foram avaliadas, para cada razão, no ponto de máxima produção de hidrogênio. Para valores de R pequenos (0.5 < R < 1.5), a água formada pela oxidação não permite a conversão total do propano na subsequente reação de reforma e, por este fato, as formações de H₂ e CO são pequenas. Em valores de R elevados, próximos do valor necessário para a oxidação completa do propano (R=5), quantidades ínfimas de CO e H₂ são formadas. Nessa região, todo o propano é praticamente convertido em CO₂ e H₂O após a reação de oxidação, como já demonstrado experimentalmente (Figura 1). A região central, compreendida entre 1.5 < R < 2.5, possibilita a formação das maiores quantidades de hidrogênio. Dentro dessa região, a razão R=2.5 possui o maior valor da relação H₂/CO, sendo então utilizado nos experimentos seguintes com o objetivo de avaliar os precursores de Pd. Todavia, a relação H₂/CO nessa faixa de valores de R é relativamente baixa. Para valores de R maiores do que 2.5, a quantidade de hidrogênio decresce, mas em contrapartida, existe a possibilidade da obtenção de um gás de saída contendo altas relações H₂/CO. Esta relação,

por sua vez, segue a mesma tendência de R, visto que a mesma cresce continuamente com o aumento de R.

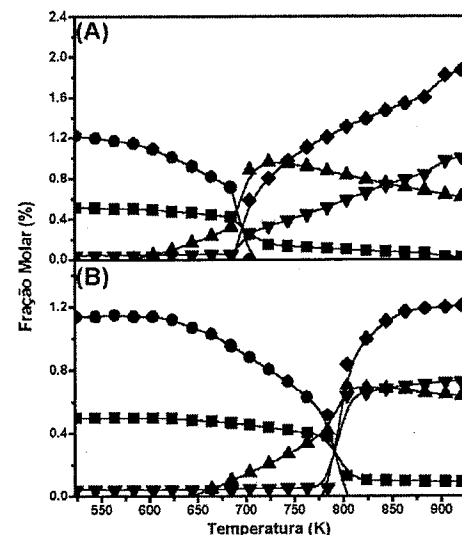


Figura 5. Perfil de composição para o catalisador PdCeacac (A) e PdCeCl (B). Legenda utilizada: (■) C₃H₈, (●) O₂, (▲) CO₂, (▼) CO e (◆) H₂.

A Figura 5 mostra os perfis de composição dos catalisadores PdCeacac e PdCeCl em R=2.5. O catalisador PdCeacac foi reproduzido novamente apenas com o intuito de comparação, visto que seu comportamento foi discutido anteriormente (Figura 2). A diferença principal entre os catalisadores está relacionada com a temperatura de início da reforma. Note que no catalisador PdCeCl esta temperatura se localiza em torno de 800K, ou seja, um aumento de 100K quando comparado com o Pdceacac. Em estudo anterior (19), por medidas de XPS, foi verificado que o cloro ainda permanecia na superfície mesmo após o pré-tratamento realizado. Provavelmente esse cloro residual compete com o C₃H₈ pelos sítios de Pd. Em ambos os catalisadores, a presença do O₂ residual parece estar inibindo a reforma, pois somente a partir de seu consumo total H₂ e CO são formados e de maneira extremamente rápida. Uma consideração sobre o perfil do CO em ambos os catalisadores cabe ser citada. Sua produção é concomitante com o H₂ e, a partir de uma determinada temperatura (aproximadamente 850K em ambos os catalisadores), a fração molar de CO se torna maior em relação ao CO₂. Na condição reacional estudada em questão (R=2.5), a reação de reforma (b) parece estar predominando em relação à reação (c) em temperaturas elevadas (>850K). No que tange à produção de

hidrogênio, o catalisador PdCeacac atinge uma produção de 1.9%, enquanto que, no PdCeCl essa produção não ultrapassa 1.2%. Cabe ressaltar que os reagentes (O₂ e C₃H₈) estão bem diluídos em Hc (98,25%). Por esse motivo, os valores de frações molares de H₂ estão nessa ordem de grandeza. Ao inverso do catalisador PdCeacac, não ficou evidenciada a ocorrência da reação de reforma do CO₂ no catalisador PdCeCl.

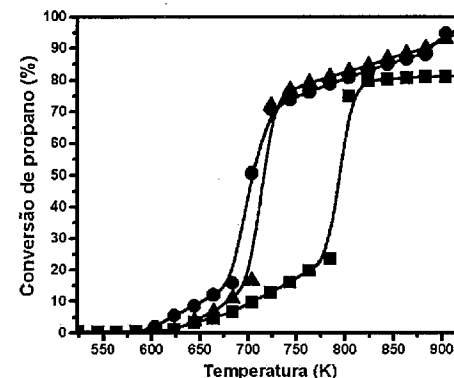


Figura 6. Conversão do C₃H₈ para os diferentes precursores com R=2.5. Legenda utilizada: (■) PdCeCl, (●) PdCeacac, (▲) PdCeN.

Perfis de conversão do propano nos diferentes precursores de Pd com R=2.5 são mostrados na Figura 6. O perfil referente ao PdCeacac se assemelha muito ao do catalisador PdCeN. Por este motivo, o perfil de composição do catalisador PdCeN não foi incluído na Figura 5. Além disso, de acordo com a Figura 6, o catalisador PdCeacac se mostrou o mais ativo na região de oxidação, enquanto na região de reforma os dois perfis praticamente se igualam. Para efeito de comparação, foi definido T₂₀ como sendo a temperatura na qual se atinge 20% de conversão de C₃H₈. Para os catalisadores PdCeCl, PdCeN e PdCeacac os valores de T₂₀ são, respectivamente, iguais a 764, 700 e 678K. Independente do catalisador utilizado, todos os perfis obtidos são da forma sigmoidal. Sendo assim, podemos definir uma ordem de atividade baseada em baixas conversões do C₃H₈: PdCeacac > PdCeN >> PdCeCl. Note que PdCeacac e PdCeN atingem praticamente 96% de conversão do propano em 923K, enquanto o PdCeCl, nesta mesma temperatura, não ultrapassa 80%.

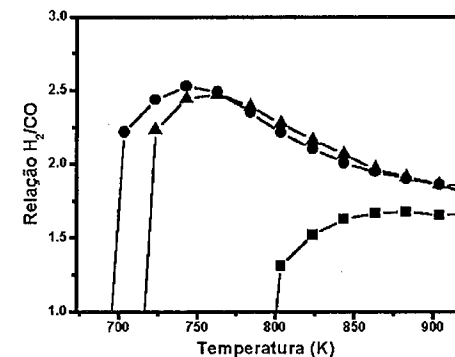


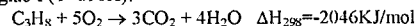
Figura 7. Relação H₂/CO para os diferentes precursores de Pd em R=2.5. Legenda utilizada: (■) PdCeCl, (●) PdCeacac, (▲) PdCeN.

Foram avaliadas as relações H₂/CO nos diferentes catalisadores utilizando R=2.5 (Figura 7). Em relação ao catalisador PdCeCl, além do aumento de temperatura em relação ao início da reforma, como já discutido anteriormente, este apresenta baixas relações H₂/CO, sendo que seu máximo valor se situa próximo de 1.5. O catalisador PdCeacac apresentou, em uma ampla faixa de temperatura, as maiores relações H₂/CO. Note que a razão decresce a partir de aproximadamente 750K neste catalisador. Isso significa que, no início da reforma, (690 < T < 750K) a reação (c), que gera CO₂, é preferencial. Maiores temperaturas resultarão em menores valores da razão H₂/CO, apesar da produção de hidrogênio aumentar (vide Figura 2). Agora nesta condição, a reforma está direcionada em relação à reação (b). Esta que, por sua vez, gera CO. O catalisador PdCeN apresentou um perfil deslocado para maiores temperaturas e uma relação máxima um pouco menor quando comparado com o catalisador PdCeacac. Medidas de quimissorção (20) mostraram que a dispersão dos catalisadores PdCeCl, PdCeN e PdCeacac são iguais respectivamente a 25, 40 e 47%. A baixa performance por parte do catalisador PdCeCl pode ser explicada pela baixa dispersão do catalisador e pelos íons cloreto presentes na superfície, como já discutido anteriormente.

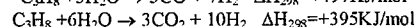
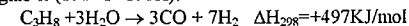
Conclusões

Hidrogênio foi obtido a partir da reforma autotérmica do propano em quantidades relativas significativas em catalisadores Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃, sob condições subestoequimétricas de O₂. Etapas posteriores de remoção do CO são necessárias, visto que esse gás é produzido pela reforma e inibe uma posterior utilização da corrente de H₂ nas células a combustível. Perfis de TPSR mostraram que a reforma autotérmica do propano se divide em três regiões distintas, onde ocorrem as seguintes reações:

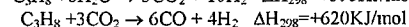
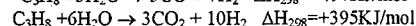
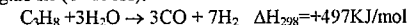
Região I (T<690K):



Região II (690<T<890K):



Região III (T>890K):



De acordo com dados termodinâmicos, a razão O_2/C_3H_8 ótima para maximização da produção de hidrogênio situa-se entre 1.5 e 2.5.

O catalisador PdCeCl se mostrou o menos ativo para as reações em questão. Sua fraca performance é atribuída a sua baixa dispersão e pela presença dos íons cloreto na sua superfície competindo por sítios ativos de Pd. Dentre todos os catalisadores estudados, o catalisador com precursor acetilacetato de Pd se mostrou o mais ativo, sendo a temperatura de início da reforma cerca de 100K menor em relação ao catalisador com o precursor de cloreto de Pd.

Agradecimentos

Um dos autores (W.L.S. Faria) agradece a Capes pelo apoio financeiro concedido. Agradecimentos ao CNPq, Finep (Pronex) pelo apoio financeiro ao projeto.

Referências Bibliográficas

1. A.K. Avci; I. Ölsan; D.L. Trimm *Topics in Catalysis* **2003**, *22*, 359.
2. K. Narusawa, M. Hayashida, Y. Kamiya, H. Roppongi, D. Kurashima, K. Wakabayashi *JSAE Review* **2003**, *24*, 41.
3. R. Ran, G. Xiong, S. Sheng, W. Yang, N. Stroh, H. Brunner *Catalysis Letters* **2003**, *88*, 55.
4. S.H. Clarke, A.L. Dicks, K. Pointon, T. A. Smith, A. Swann *Catalysis Today* **1997**, *38*, 411.
5. B.S. Çaglayan, A.K. Avci, Z.I. Önsan, E. Aksoylu *Applied Catalysis A* **2004**, *in press*.
6. M. Pacheco, J. Sira, J. Kopasz *Applied Catalysis A* **2003**, *250*, 161.
7. J. Barbier, D. Duprez *Applied Catalysis B* **1993**, *3*, 61.
8. www.thebulliondesk.com, em 29/04/2005.
9. A. Piras, A. Trovarelli, G. Dolcetti *Applied Catalysis B* **2000**, *28*, 77.
10. S. Damyanova, C.A. Perez, M. Schmal, J.M.C. Bueno *Applied Catalysis A* **2002**, *234*, 271.
11. C. Descorn, R. Taha, N.M. Moral, D. Duprez *Applied Catalysis A* **2002**, *223*, 287.
12. S. Wang, G.Q. Lu *Applied Catalysis B* **1998**, *19*, 267.
13. B. Silberova, H.J. Venvik, A. Holmen *Catalysis Today* **2004**, *in press*.

14. R. S. Monteiro, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.
15. I. Aartun, T. Gjervan, H. Venvik, O. Görke, P. Pfeifer, M. Fathi, A. Holmen, K. Schubert *Chemical Engineering Journal* **2004**, *101*, 107.
16. K. Narusawa, M. Hayashida, Y. Kamiya, H. Roppongi, D. Kurashima, K. Wakabayashi *JSAE Review* **2003**, *24*, 41.
17. B.I. Whittington, C.J. Jiang, D.L. Trimm *Catalysis Today* **1995**, *26*, 41.
18. J.M. Smith; H.C. Van Ness; M.M. Abbott *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*; LTC, Rio de Janeiro, 2000, 5ª edição, 541-545.
19. A.L. Guimaraes, L.C. Dieguez, M. Schmal *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 4311.
20. R.S. Monteiro, L.C. Dieguez, M. Schmal *Catalysis Today* **2001**, *65*, 77.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Reformado de metano con CO₂. Efecto del tratamiento térmico y la interacción metal soporte en catalizadores basados en níquel.

Alberto Marcelo Becerra, Adolfo Eduardo Castro Luna*

Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales INTEQUI-CONICET-UNSL, Av. 25 de Mayo 384. (5730) Villa Mercedes (S.L.), Argentina. cstrin@fices.unsl.edu.ar

Resumen-Abstract

Resumen

Para estudiar el efecto de la interacción metal soporte en el reformado de CH₄ con CO₂ se prepararon una serie de catalizadores de níquel soportado sobre dos aluminas comerciales y una alumina preparada vía sol-gel. Los precursores de los catalizadores se calcinaron en aire a diferentes temperaturas. El incremento en la intensidad de las interacciones Ni-Al₂O₃ no resultó favorable para la reducción de los catalizadores. Sin embargo, los catalizadores con fuerte interacción Ni-Al₂O₃ suprimieron efectivamente la deposición de carbón, la cual puede atribuirse a la formación de espinela de níquel, NiAl₂O₄, durante la calcinación.

Palabras clave: Catalizadores de Ni/Al₂O₃, reformado de metano, dióxido de carbono, gas de síntesis.

Abstract

To gain insight into the effect of metal-support interaction on the CO₂ reforming of CH₄, a series of alumina-supported nickel catalysts using two commercial aluminas and an alumina prepared by a sol-gel process were prepared by calcination of the catalyst precursors in air at different temperatures. The increase in the intensity of Ni-Al₂O₃ interactions was found to be unfavorable to the reduction of the catalysts. However, the catalysts with strong Ni-Al₂O₃ interactions suppressed carbon deposition effectively, which can be attributed to the formation of nickel spinel, NiAl₂O₄, after calcination.

Keywords: Ni/Al₂O₃ catalysts, methane reforming, carbon dioxide, synthesis gas.

Introducción

En los últimos años, el reformado catalítico de metano con CO₂ para producir gas de síntesis ha atraído la atención en investigación y desarrollo [1,2]. Este proceso, también conocido como reformado seco, tiene varias ventajas sobre el reformado de metano con vapor o la oxidación parcial de metano. El gas de síntesis producido tiene una baja relación H₂/CO y es más apropiado para la síntesis de Fischer-Tropsch de hidrocarburos líquidos y derivados oxigenados [3]. Además de las varias aplicaciones en transmisión de energía química [4,5], la protección del medio ambiente también estimula un interés adicional, ya que ambos, metano y dióxido de carbono contribuyen al efecto invernadero [6]. El conocimiento de la reacción es limitado. Generalmente se considera que el reformado de metano con CO₂:

$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$ (1)
esta acompañado de varias reacciones secundarias de las cuales la reacción inversa de gas de agua es la más importante:



Metales soportados del Grupo VIII han sido extensamente investigados [2]. Sin embargo, el potencial termodinámico para la deposición de carbón y la alta temperatura de operación limitan su aplicación. La formación de carbón puede ser producida por la deshidrogenación de CH₄:



o por la reacción de Boudouard,



La formación de carbón puede ser evitada termodinámicamente, a altas temperaturas y con relaciones CO_2/CH_4 mayores que la unidad [7]. Sin embargo, desde el punto de vista industrial, es más deseable conducir el proceso a temperatura relativamente menor y con una relación CO_2/CH_4 cercana a la unidad. Aunque los catalizadores basados en metales nobles han probado ser menos sensibles al coquizado [1,8], el alto costo y la baja disponibilidad limitan su uso en este proceso. Desde un punto de vista industrial, es más deseable desarrollar catalizadores basados en níquel, que sean resistentes a la deposición de carbón y exhiban operación estable por prolongados periodos de tiempo.

La deposición de carbón esta fuertemente relacionada con la estructura del catalizador. Bradford y Vannice [9], Hu y Ruckenstein [10], Fujimoto y Tomishige [11], han reportado que soluciones sólidas de NiO-MgO pueden estabilizar pequeñas partículas de níquel, las cuales han interactuado con el soporte impidiendo la agregación de las partículas metálicas, e inhibir la deposición de carbón. Zhang y Verykios [12], Au et al [13], atribuyen la ausencia de desactivación por deposición de carbón y la mejora en la actividad catalítica sobre un catalizador de Ni/La₂O₃ al aislamiento de sitios de níquel por especies de LaO_x, Chen y Ren [14], han reportado que la espinela de níquel NiAl₂O₄, formada durante la preparación tiene un buen efecto supresor de la deposición de carbón sobre catalizadores de Ni/γ-Al₂O₃. Ross et al [15], han sugerido que los sitios de níquel derivados de óxido de níquel y aluminato superficial tienen diferentes actividades intrínsecas para la reacción CH₄-H₂O.

En este trabajo se reportan estudios de reducción a temperatura programada y difracción de rayos X. Particular énfasis se puso en el efecto de la temperatura de calcinación sobre la interacción entre óxido de níquel y soporte sobre una serie de catalizadores basados en dos aluminas comerciales y una alumina preparada por un proceso sol-gel. Los soportes, los precursores del catalizador y los catalizadores fueron caracterizados por medidas de área BET, análisis térmico diferencial, hidrogenación a temperatura programada y quimisorción de CO.

Experimental

Las aluminas comerciales usadas como soportes fueron Ketjen CK-300 y Kaiser A-202. La gamma alumina preparada vía sol-gel, (designada pCO) fue preparada usando secbutóxido de aluminio como material de partida. Detalles del proceso de preparación se mencionan en un trabajo anterior [16].

Los precursores de los catalizadores (NiO/alumina) fueron preparados por la técnica de impregnación a humedad incipiente, tratando los soportes con una solución acuosa de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Merck), la pasta obtenida fue secada a 373-393 K y luego calcinada en aire a 873 y 1173 K por 4 h. Con el objeto de determinar posibles modificaciones de los

soportes, provocadas por la técnica de impregnación, se prepararon muestras en blanco impregnando los soportes con agua desionizada. Se preparó aluminato de níquel calcinando por 24 h a 1373 K una mezcla 2:1 (mol/mol) de Al(NO₃)₃·9H₂O (Anhedra) y Ni(NO₃)₂·6H₂O (Merck). NiO en polvo fue preparado calcinando Ni(NO₃)₂·6H₂O. La pureza de NiAl₂O₄ y NiO fue confirmada por difracción de rayos X (DRX).

Para determinar gravimétricamente el contenido de níquel (%p/p Ni), los precursores de los catalizadores fueron disueltos en ácido nítrico y el ion níquel fue precipitado con dimetilgloxima. Se usó el promedio de tres análisis.

El comportamiento térmico de los soportes desde temperatura ambiente hasta 1673 K fue estudiado por Análisis Térmico Diferencial (ATD). Los ensayos fueron llevados a cabo a una velocidad de calentamiento de 10 K/min empleando una termobalanza Netzch STA 409.

Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K fueron realizadas con un equipo Micromeritics Digisorb 2600. El área superficial específica fue calculada de acuerdo con la teoría BET, y el volumen de poro de la cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones cercanas a la saturación.

La distribución y tamaño medio de poro fueron calculados usando la rama de desorción de la isoterma de nitrógeno, y para poros mayores de 1500 Å se utilizó la porosimetría de mercurio empleando un instrumento Micromeritics Autopore 9220.

Las fases cristalinas fueron determinadas por difracción de rayos X (DRX). Los diagramas de rayos X de polvos (Debye Scherrer) fueron obtenidos con un difractómetro Rigaku 2002 Miniflex, usando radiación Cu Kα (λ = 1.5418 Å) filtrada con Ni y con NaCl y cuarzo como estándar de calibración externa. Las muestras fueron reducidas a polvo fino y se usaron sin adhesivo. Cuando fue posible, el tamaño del cristal de níquel fue calculado la reflexión Ni (1,1,1) y la fórmula de Scherrer corregida por el ensanchamiento experimental de línea.

El área metálica expuesta y de aquí la dispersión metálica (D) de los catalizadores reducidos frescos fue determinada cromatográficamente por adsorción de pulsos de CO a temperatura ambiente, siguiendo el procedimiento descrito por Lemaitre et al [17]. Los experimentos de quimisorción fueron conducidos en un microreactor de cuarzo. Usando H₂ como carrier y un inyector Valco C8UWB de dos posiciones con dos loops de muestra de 10 microlitros, se enviaron pulsos de CO al catalizador hasta que no se observó incremento en la intensidad de la señal de CO. Se estimó el consumo de CO y se lo empleo para calcular el área metálica superficial y la dispersión metálica suponiendo Ni(s)/CO = 2.

Para la determinación del comportamiento de reducción de los catalizadores se llevaron a cabo experimentos de reducción a temperatura programada

(RTP). Se usó un equipo convencional de RTP-HTP con un reactor tubular de cuarzo con un diámetro interior de 6 mm. Las muestras (30 mg) fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 623 K en flujo de N₂ hasta que no se observó desorción de gases, las muestras fueron luego enfriadas hasta temperatura ambiente y se cambió el gas portador por la mezcla reaccionante (5% H₂/N₂) a una velocidad de flujo de 30 ml/min. Se adoptó un incremento lineal de temperatura desde temperatura ambiente hasta 1123 K a una velocidad de 10 K/min. La cantidad de H₂ consumido se detectó empleando un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-14A) equipado con un detector de conductividad térmica y conectado a un procesador de datos (Shimadzu C-R4A).

La deposición de carbón fue caracterizada por el método de hidrogenación a temperatura programada (HTP), empleando el mismo dispositivo que se usó en los análisis de (RTP). El catalizador usado fue colocado en un reactor de lecho fijo de cuarzo (6 mm DI). Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 1123 K a una velocidad de 10 K/min empleando H₂ puro (30 ml/min). La señal correspondiente a la formación de CH₄ fue registrada por un detector de llama (FID) en el mismo GC y procesador de datos ya mencionados.

El reformado de metano con CO₂ se llevó a cabo en reactor de lecho fijo. En la sección de alimentación, los reactivos fueron conducidos a través de un conjunto de controladores de flujo máscico Brooks 5876A. Se usó un reactor de lecho fijo de cuarzo (12 mm DI), calentado por un horno con tres zonas de calentamiento independiente, cada uno con su correspondiente controlador de temperatura PID, facilitando una operación isotérmica. El perfil de temperatura a lo largo del lecho fue medido por una termocupla deslizando tipo K situada en el eje central del reactor. La zona de reacción conteniendo el catalizador y un diluyente sólido inerte tenía una longitud de 5 cm. Se usaron esferas de α-alumina en la sección de precalentamiento y en la sección posterior al lecho catalítico. Metano (99,99%) e hidrógeno (99,9%) fueron provistos por L'Air Liquide y dióxido de carbono (99,9%) por Argon.

Típicamente 0,1 g de catalizador (molido a 0,12-0,25 mm) diluido con α-alumina inerte fueron reducidos *in situ* en corriente de H₂ (30 ml/min) a 1123 K durante 14 h previo a la reacción. Una vez que se obtuvieron las condiciones de operación seleccionadas, se tomaron muestras del gas efluente cada 30 min. y fueron analizadas por un cromatógrafo de gas en línea (Shimadzu GC3BT) usando un detector de conductividad térmica y una válvula muestreadora. Se usó una columna de Carbosphere de 2 m y argón como gas portador para lograr la separación de hidrógeno, monóxido de carbono, metano y dióxido de carbono. Los datos fueron procesados con un integrador Spectra-Physics 4600.

Las condiciones de operación fueron: temperatura: 1023 K, presión: 1 bar, W/F^{CH₄}: 0,7 g h/mol, relación molar de alimentación: CO₂/CH₄: 1 y

relación molar H₂/CH₄: 0,4 para prevenir reoxidación del catalizador y por lo tanto desactivación. El reactor fue operado en modo integral dando las conversiones de los reactivos como respuestas experimentales.

Las frecuencias de turnover (TOF) fueron calculadas desde las conversiones medidas por medio de los valores de dispersión de los catalizadores frescos reducidos.

Resultados y discusión

El contenido de níquel fue; Ni/Ketjen: 9,3 %p/p, Ni/Kaiser: 13,5 %p/p, Ni/pCO: 10,5 %p/p.

Las curvas DTA/TG mostraron una conducta similar para las muestras Ketjen y pCO: aparece una transformación endotérmica alrededor de 373 K y una exotérmica a 1373 K. La primera corresponde a la pérdida de agua libre y la segunda a la transformación de alumina de transición a la fase estable de alfa alumina

El diagrama DTA/TG del soporte Kaiser no fue tan claro en cuanto a la presencia de boehmita: la transformación endotérmica de boehmita a gamma alumina no pudo detectarse aunque se observó una pérdida de peso a la temperatura correspondiente, pero boehmita fue claramente detectada por difracción de rayos X. Además se detectó la pérdida de agua libre y la transformación a alfa alumina.

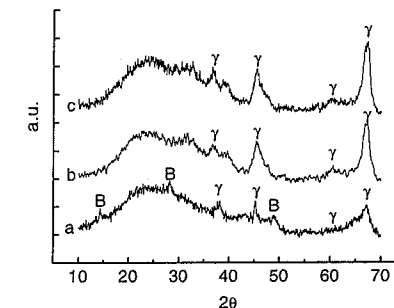


Fig. 1 Diagramas DRX de los soportes. a) alumina Kaiser, b) alumina Ketjen. c) alumina pCO. γ: gamma alumina, B: boehmita.

La Figura 1 muestra los diagramas de rayos X de los soportes. La estructura cristalina de los soportes Ketjen y pCO corresponden a γ-Al₂O₃, no hay transformación del soporte durante la preparación o uso de los catalizadores en la reacción de reformado. El soporte Kaiser esta compuesto de boehmita y γ-Al₂O₃. Boehmita se transforma en γ-Al₂O₃ durante la preparación del soporte y no hay posterior cambio de fase durante el uso del catalizador. Para las aluminas pCO y Ketjen se observan las líneas características de γ-Al₂O₃ a 2θ = 37-37,4° (3,1,1), 45-45,4° (4,0,0), 60-60,5° (5,1,1) and 67° (4,4,0). Para la alumina Kaiser, se

pueden observar además de las líneas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ las correspondientes a boehmita a $2\theta = 14\text{-}14.5^\circ$ (0,2,0), $28\text{-}28.2^\circ$ (1,2,0) y $49\text{-}49.2^\circ$ (2,0,0). El comportamiento de reducción de los catalizadores sin reducir se estudió entre 298-1123 K. El consumo de hidrógeno en función de la temperatura para los precursores de los catalizadores NiO/Al₂O₃ calcinados a 873 y 1173 K junto con los perfiles de temperatura de NiO y NiAl₂O₄ se muestran en la Figura 2.

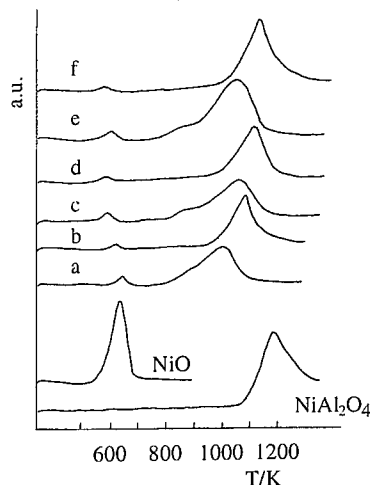


Fig. 2 Perfiles de RTP de los precursores de los catalizadores. a) NiO/pCO calcinado a 873 K, b) NiO/pCO calcinado a 1173 K, c) NiO/Ketjen calcinado a 873 K, d) NiO/Ketjen calcinado a 1173 K, e) NiO/Kaiser calcinado a 873 K, f) NiO/Kaiser calcinado a 1173 K.

Hubo un cambio de color, desde verde oscuro para las muestras calcinadas a 873 K a un color azul en las muestras calcinadas a 1173 K.

Se pueden distinguir dos bandas en los RTP de las muestras calcinadas. Una primera banda de reducción se observa alrededor de 663 K. La intensidad de este pico disminuye en cuanto aumenta la temperatura de calcinación. El segundo gran pico de reducción a mayor temperatura muestra una amplia zona de reducción entre 773 y 1173 K. Esta amplia zona de reducción se torna mas aguda en cuanto se incrementa la temperatura de calcinación, y el máximo se desplaza a mayores temperaturas, desde 1063 para las muestras calcinadas a 873 K a 1123 K para las muestras calcinadas a 1173 K.

Las muestras calcinadas a 873 K también muestran un hombro alrededor de 920 K. La amplia zona de reducción a alta temperatura, asociada a especies de Ni, las cuales son extremadamente difíciles de reducir mostraron patrones de reducción comparables.

Una muestra de NiO reducida bajo las mismas condiciones mostró un único pico con un máximo a 663 K, y una muestra de NiAl₂O₄ reducida en las mismas condiciones mostró un solo pico con un máximo a 1190 K. Estas observaciones indican la existencia de especies de NiO con poca o ninguna interacción metal soporte, las cuales son las responsables de los picos a baja temperatura. El hombro alrededor de 920 K (para las muestras calcinadas a 873 K) puede ser atribuido a especies de NiO con mayor interacción metal-soporte. El amplio pico de reducción a alta temperatura corresponde a compuestos de Ni resultantes de muy fuerte interacción metal-soporte.

De acuerdo con Morikawa et al [18] y Salagre et al [19] Ni en NiAl₂O₄ es reducible por encima de 873 K y tiene una fuerte interacción con el soporte. Por lo tanto los resultados experimentales de RTP indican que las especies de níquel en los catalizadores existen principalmente como estructuras similares a las de espinela de níquel, NiAl₂O₄, debido a la fuerte interacción del oxido metálico y el soporte de alumina [20,21].

La figura 3 muestra los diagramas de DRX de los catalizadores sin reducir. De los difractogramas es difícil discriminar entre NiAl₂O₄ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido a que las reflexiones de estas fases se superponen. Ambas fases son pobremente cristalinas, como lo evidencian las amplias reflexiones.

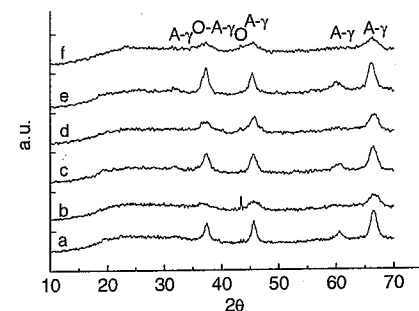


Fig. 3 Diagramas DRX de los catalizadores no reducidos. a) NiO/pCO calcinado a 1173 K, b) NiO/pCO calcinado a 873 K, c) NiO/Ketjen calcinado a 1173 K, d) NiO/Ketjen calcined at 873 K, e) NiO/Kaiser calcined at 1173 K, f) NiO/Kaiser calcined at 873 K. O: NiO, A: NiAl₂O₄, γ: $\gamma\text{-alumina}$.

Junto con el incremento en la temperatura de calcinación ellos exhiben decreciente intensidad de la línea a $2\theta = 43.2^\circ$, la cual corresponde a NiO (2,2,2). Al mismo tiempo se observa un incremento en las intensidades de las líneas a $2\theta = 31.2\text{-}31.5^\circ$, $37\text{-}37.4^\circ$, $45\text{-}45.4^\circ$, $59\text{-}60^\circ$ y $65\text{-}66^\circ$ para los catalizadores sin reducir, sugiriendo la aparición de NiAl₂O₄, tal como fuera previamente sugerido por Chen y Ren [14], Xu et al [21].

La comparación entre estos difractogramas con aquel de NiAl₂O₄, en conjunto con el color azul de las muestras calcinadas a 1173 K y la amplia zona de reducción a alta temperatura observada en los perfiles de RTP dan apoyo a esta observación. La Figura 4 muestra los diagramas de rayos X de los catalizadores sin reducir. Para las muestras reducidas aparecen las líneas de níquel metálico a $2\theta = 44\text{-}44.5^\circ$ (1,1,1) y $2\theta = 51\text{-}51.5^\circ$ (2,0,0), acompañadas por la desaparición de la línea de NiO a $2\theta = 43.2^\circ$ y la disminución de la intensidad de las líneas a $2\theta = 37\text{-}37.4^\circ$, $45\text{-}46^\circ$, $59\text{-}60^\circ$ and $65\text{-}67^\circ$, revelando la reducción de NiAl₂O₄. Además el análisis de RTP de los catalizadores

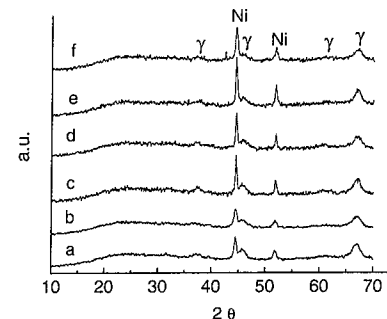


Fig. 4 Diagramas DRX de los catalizadores reducidos. a) Ni/pCO calcinado a 1173 K, b) Ni/pCO calcinado a 873 K, c) Ni/Ketjen calcinado a 1173 K, d) Ni/Ketjen calcinado a 873 K, e) Ni/Kaiser calcinado a 1173 K, f) Ni/Kaiser calcinado a 873 K. Ni: níquel metálico. γ: $\gamma\text{-alumina}$.

Table 1. Catalytic Activity

Catalyst	T _{calc} (K)	T _R (K)	X _{CH₄} (%)	X _{CO₂} (%)	H ₂ /CO	CH ₄ /CO ₂	S _{CO} (%)	R _{CO} (%)	R _{H₂} (%)	TOF _{CH₄} (s ⁻¹)	TOF _{CO₂} (s ⁻¹)	D (%)
Ni/pCO	1173	1023	81.9	89.2	0.91	0.92	100	84.6	78.0	9.1	9.9	2.0
	873	1023	61.9	74.0	0.76	0.84	103	68.4	53.4	6.7	8.0	2.1
Ni/Ketjen	1173	1021	65.1	80.5	0.78	0.81	100	71.5	57.0	10.9	13.5	1.5
	873	1023	62.3	77.6	0.75	0.80	101	71.2	53.5	5.6	7.0	2.8
Ni/Kaiser	1173	1024	55.8	74.9	0.68	0.74	101	63.4	45.4	3.8	5.1	2.5
	873	1023	50.8	70.7	0.66	0.72	100	58.7	40.5	2.8	4.0	3.0

Luego de un periodo transiente de 10-12 h los catalizadores basados en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pCO y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ketjen mostraron un nivel constante de actividad por más de 48 h. Por otra parte los catalizadores basados en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Kaiser mostraron un continuo decrecimiento del nivel de actividad, particularmente aquel calcinado a 873 K, luego de un periodo transiente de creciente actividad (presentado en la Tabla 1). La Figura 5 muestra las conversiones de CH₄ y CO₂ en función del tiempo de operación para los catalizadores calcinados a 1173 K.

La Figura 6 muestra los perfiles de HTP luego de 40 h de la reacción CH₄-CO₂. La curva a) no muestra señal de

reducidos a 1123 K por 14 h no mostraron consumo de hidrógeno, indicando la reducción de NiAl₂O₄.

La Tabla 1 muestra de parámetros tales como temperatura de calcinación (T_{calc}) de los precursores de los catalizadores y temperatura de reacción (T_R) sobre la conversión de CH₄, X_{CH₄}, conversión de CO₂, X_{CO₂}, rendimiento de H₂, R_{H₂}, y rendimiento de CO, R_{CO}.

Solo CO, H₂ y H₂O fueron detectados como productos de la reacción. Ambas conversiones incrementan con la temperatura de reacción, siendo la conversión de metano consistentemente menor que la de CO₂ debido a la influencia de la reacción inversa de gas de agua. La Tabla 1 también muestra la selectividad a CO, S_{CO} y rendimiento en CO, R_{CO}, como así también la relación molar de los reactivos consumidos, CH₄/CO₂ en función de la temperatura de reacción. S_{CO} es prácticamente cercana a la unidad, teniendo en cuenta el error experimental.

Los datos experimentales mostrados en la Tabla 1, indican que la temperatura de calcinación tiene un efecto negativo sobre la dispersión metálica, D, para los catalizadores Ni/Ketjen y Ni/Kaiser y no afecta la dispersión metálica de los catalizadores Ni/pCO. En todos los casos, ambas conversiones aumentan para las muestras calcinadas a mayor temperatura. También puede observarse que la frecuencia de turnover, TOF, aumenta con el incremento de la temperatura de calcinación sugiriendo que para estas condiciones el reformado de metano con CO₂ se comporta como una reacción sensible a la estructura.

CH₄ en todo el rango de temperatura estudiado para el catalizador Ni/pCO calcinado a 1173 K, lo que implica ausencia de depósitos de carbón. La curva b) para el mismo catalizador Ni/pCO calcinado a 873 K muestra una muy pequeña cantidad de carbón alrededor de 673 K. En el caso de las curvas c) y d) para el catalizador Ni/Ketjen ocurre un comportamiento semejante con un pequeño depósito de carbón a temperatura similar al catalizador anterior para la muestra calcinada a menor temperatura. Para el catalizador Ni/Kaiser en las curvas e) y f) se muestra un comportamiento diferente ya que la presencia de carbón se registra a alrededor de 1120 K. El catalizador Ni/Kaiser calcinado a 873 K, presentó en la reacción, desactivación y grandes cantidades de material

carbonoso. En síntesis, en los catalizadores estudiados se observan 2 picos correspondientes a depósitos de carbón que pueden deberse a 2 especies de carbón con distinta reactividad o a carbón depositado sobre diferentes sitios superficiales o a ambos procesos en simultáneo. Noronha et al [22] desde experimentos de oxidación a temperatura programada (OTP) encontraron que el carbón que se consume a baja temperatura se debe a carbón depositado cerca de las partículas metálicas y que el carbón

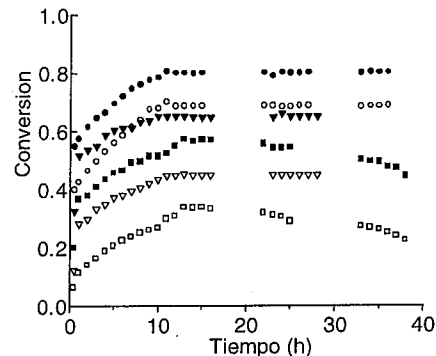


Fig. 5 Perfiles de conversión en función del tiempo de operación. Símbolos llenos: X_{CO_2} ; símbolos abiertos: X_{CH_4} . (●) Ni/pCO, (▼) Ni/Ketjen, (■) Ni/Kaiser. T = 1023K, $W/F_{CH_4} = 0.7 \text{ g.h.mol}^{-1}$, $CO_2:CH_4 = 1.0$, $H_2:CH_4 =$

Conclusiones

Este trabajo muestra que el pretratamiento térmico influye en la actividad catalítica de los catalizadores estudiados. Un incremento en la temperatura de calcinación produce una mayor cantidad de compuestos de níquel tales como $NiAl_2O_4$ como resultado de fuertes interacciones metal-soporte.

No obstante las altas temperaturas requeridas para la reducción (>973 K), la formación de espínela de níquel superficial, $NiAl_2O_4$, tiene un efecto positivo en la reducción de la deposición de carbón.

Para los catalizadores basados en las aluminas comerciales Ketjen y Kaiser, el incremento en la temperatura de calcinación tiene un efecto negativo sobre la dispersión metálica, este sin embargo, no afecta la dispersión metálica de los catalizadores basados en la alumina pCO preparada por un proceso sol-gel. La frecuencia de turnover, TOF, aumenta con el incremento de la temperatura de calcinación, lo cual sugiere que para estas condiciones el reformado de metano con CO_2 se comporta como una reacción sensible a la estructura. Los catalizadores preparados con la alumina obtenida por un proceso sol-gel presentaron la mas alta actividad en las condiciones estudiadas.

Referencias

consumido a alta temperatura corresponde a carbón depositado sobre el soporte. Nagaoka et al [23] e Irusta et al [24] reportan que el carbón que se oxida a mayor temperatura requiere temperaturas superiores a 1173 K para reaccionar con hidrógeno. Los depósitos carbonosos formados sobre nuestros catalizadores que se consumen con hidrógeno a baja y alta temperatura podrían haber sido depositados sobre el metal y sobre el soporte.

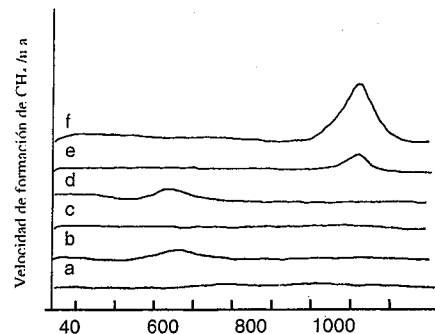


Fig. 6 Perfiles de HTP de catalizadores usados a) Ni/pCO calcinado a 1173 K, b) Ni/pCO calcinado a 873 K, c) Ni/Ketjen calcinado a 1173 K, d) Ni/Ketjen calcinado a 873 K, e) Ni/Kaiser calcinado a 1173 K, f) Ni/Kaiser calcinado a 873 K.

- J. R. Rostrup-Nielsen, J. H. B. Hansen, *J. Catal.*, 144, (1993) 38.
- M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 41, (1), (1999) 1.
- D. L. Trimm, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 16, (1977) 155.
- J. T. Richardsaon, S.A. Parypatyadar, *Appl. Catal.*, 61, (1990) 293.
- S. Wang, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Energy and Fuels*, 10, (1996) 896.
- B. Delmon, *Appl. Catal. B*, 1, (1992) 139.
- A. Sacco, F. W. A. H. Geurts, G. A. Jablonski, S. Lee, R. A. Gately, *J. Catal.*, 119, (1989) 322.
- A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, M. L. H. Green, J.M. Thomas, *Catal. Lett.* 11, (1991) 219.
- M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Appl. Catal. A: General*, 142, (1966) 73.
- Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.*, 36, (1996) 145.
- K. Tomishige, K. Fujimoto, *Catalysis Survey from Japan*, 2, (1998) 3.
- Z. Zhang, X. E. Verykios, *Appl. Catal. A: General*, 138, (1996) 109.
- J. Z. Luo, Z. L. Yu, C. F. Ng, C. T. Au, *J. Catal.*, 194, (2000) 198.
- Y. Chen, J. Ren, *Catal. Lett.*, 29, (1994) 39.
- J. R. H. Ross, M. C. F. Steel, A. Zeini-Isfahani, *J. Catal.*, 52, (1978) 280.

- M. I. Dimitrijewits, M. M. Guraya, C. P. Arciprete, A. Castro Luna, A. Becerra, *Granular Matter*, 3, (2001) 101.
- J. L. Lemaitre, P. G. Menon, F. D. Delannay, in F. Delannay (Ed.), *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Marcel Decker Inc., New York, 1984, p.323.
- K. Morikawa, T. Shirasaki, M. Okada, *Adv. Catal.* 20, (1969) 97.
- P. Salagre, J. L. G. Fierro, F. Medina, J. E. Sueiras, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 106, (1996) 125.
- Z. X. Cheng, X. G. Zhao, J. L. Li, Q. M. Zhu, *Appl. Catal. A: General*, 205, (2001) 31.
- Z. Xu, Y. Li, J. Zhang, L. Chang, R. Zhou, Z. Duan, *Appl. Catal. A: General*, 210, (2001) 45.
- F. Noronha, E. Fendley, R. Soares, W. Alvarez, D. Resasco, *Chem. Eng. J.* 82, (2001) 21.
- K. Nagaoka, K. Seshan, J. Lercher, K. Aika, *Catal. Lett.* 70, (2000) 109.
- S. Irusta, L. M. Cornaglia, E. A. Lombardo, *J. Catal.* 210, (2002) 263.



Reformado de n-octano sobre catalizadores Pt-Re-Ni/Al₂O₃

Alexilda Oliveira^{1,2}, Javier M. Grau¹, Carlos L. Pieck¹, María do Carmo Rangel², José M. Parera¹, Nora S. Fígoli^{1*}

¹ INCAPE, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL, CONICET), Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mail: nfigoli@fiqus.unl.edu.ar

² GECCAT Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Federação, 41170280 Salvador, Bahia, Brazil

Resumen-Abstract

Se estudió el efecto de la adición de Re y Ni a un catalizador Pt/Al₂O₃. Se prepararon catalizadores mono, bi y trimetálicos, los cuales fueron sulfurizados y usados en la reacción de n-octano a 450 °C, presión atmosférica, WHSV = 3,4 e H₂/n-octano (molar) = 7,3 durante 6 h. Se encontró que el catalizador que contiene 0,3 % de Pt y de Re y 0,08 % Ni presenta un comportamiento superior a Pt y Pt-Re/Al₂O₃. Esta es la concentración óptima de Ni, observándose un comportamiento menos ventajoso para concentraciones mayores y menores. El agregado de Ni modifica la acidez del catalizador.

The effect of Re and Ni addition to a Pt/Al₂O₃ catalyst was studied. Mono, bi and trimetallic catalysts were prepared; they were sulfurized and used in the n-octane reaction at 450 °C, atmospheric pressure, WHSV = 3,4 and H₂/n-octane (molar) = 7,3 during 6 h. It was found that the catalyst containing 0.3% Pt and Re and 0.08% Ni presents a better behaviour than Pt and Pt-Re/Al₂O₃. This is the optimum Ni concentration; a less convenient behaviour was obtained with lower or higher Ni concentrations. Ni addition modifies the catalyst acidity

Introducción

La reformación catalítica es una de los procesos más importantes en refinación y petroquímica, en el cual nafténicos y parafinas son transformados en isómeros y aromáticos (1-4). El hidrógeno es un importante producto secundario (2).

La reacción de transformación de parafinas en aromáticos por cierre del anillo fue primeramente anunciada en 1936 en la reacción de n-heptano a tolueno. El primer proceso catalítico comercial se puso en marcha en 1940 y fue muy importante durante la Segunda Guerra Mundial para la producción de tolueno y combustibles para aviones. Los catalizadores más comunes fueron óxidos de Mo o Cr suportados en alúmina. Por razones económicas, luego de la guerra declinó el uso del proceso. En 1949 Universal Oil Products Company (UOP) anunció el proceso Platforming, usando un catalizador bifuncional metal-ácido (5). Este catalizador

era más selectivo que los anteriores para las reacciones de isomerización y deshidrociclización de parafinas, principales componentes de las naftas vírgenes. El Pt es por lejos el mejor metal para proveer la función metálica. Para evitar la hiperactividad inicial el Pt es sulfurado.

La capacidad de adsorción de Cl por la γ -Al₂O₃ mantiene un nivel de Cl de aproximadamente 1 % bajo las condiciones normales de reacción de reformado (aproximadamente 500 °C). Este soporte produce menos craqueo que otros más ácidos como SiO₂-Al₂O₃ o Al₂O₃ fluorada (6).

El catalizador Pt/Al₂O₃ fue continuamente mejorado, pero siempre la función metálica es provista por el Pt (promovido o no) y la función ácida por el soporte (alúmina promovida con cloro). En 1968 Chevron patentó la adición de Re al Pt (7), comenzando así la era de los catalizadores bimetalicos. Luego se

desarrollaron otros catalizadores bimetalicos: Pt-Sn/Al₂O₃ (8), Pt-Ge/Al₂O₃ (9) y Pt-Ir/Al₂O₃ (10).

Las más importantes mejoras en el proceso de reformado fueron debidas a la introducción de nuevos catalizadores. Como la adición individual de Re, Ir, Sn, Ge, etc al catalizador de Pt tiene efectos benéficos, se puede suponer que la adición simultánea de varios de esos elementos puede tener un efecto aditivo, razón por la cual se investigaron los catalizadores multimetalicos. Hay muchas patentes sobre catalizadores tri y multimetalicos que indican sus ventajas en selectividad y estabilidad. El catalizador trimetalico tiene dos elementos que promueven la actividad del Pt, pero eso no implica que estos dos elementos estén en estado metálico total, parcialmente o en ningún porcentaje.

Relativo a la literatura abierta o científica sobre catalizadores multimetalicos para reformado, algunos artículos comenzaron a aparecer en los últimos años, mientras que las patentes lo hicieron muchos años antes. Macleod et al. (11) estudió la desactivación de catalizadores bi y trimetalicos para reformado. Los trimetalicos fueron 0.3%Pt-0.3%Ir-0.03%Ge y 0.3%Pt-0.3%Ir-0.3%Ge. Los catalizadores fueron usados en la reacción de n-octano. El catalizador con sólo 0.03%Ge fue el más activo y estable, mucho más que Pt, Pt-Ir y el que contenía 0.3%Ge. El principal efecto del Ge fue disminuir la hidrogenólisis de Pt-Ir e incrementar la estabilidad. Recientemente se publicaron resultados sobre la adición de Re y Sn a Pt/Al₂O₃ en sus propiedades ácidas y metálicas (12,13). Los estudios mostraron que Re y Sn afectan no sólo la función metálica sino también la ácida. Las modificaciones dependen del orden de adición de los elementos. Otro catalizador que fue patentado (14) pero no estudiado en la literatura es Pt-Re-Ge/Al₂O₃. Existe también una patente sobre un catalizador Pt-Ni con el agregado de Ge, Sn o Pb sobre un soporte poroso (15).

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de la adición de Re y Ni en las propiedades de un catalizador Pt/Al₂O₃.

Experimental

Preparación de los catalizadores – Se usó como soporte γ -Al₂O₃ Ketjen CK-300 (S_g = 180 m²g⁻¹, V_g = 0.49 cm³g⁻¹). Se prepararon los siguientes catalizadores: Pt, Pt-Re, Pt-Ni y Pt-Re-Ni. Las concentraciones de Pt y Re fueron 0.3%, variándose la concentración de Ni. Se utilizó el método de coimpregnación del soporte con la solución de los precursores metálicos, los que fueron H₂PtCl₆, NH₄ReO₄ y Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O. Los sólidos fueron secados a 120 °C, calcinados a 500 °C durante 3 h y reducidos a la misma temperatura por 3 h. La sulfurización fue efectuada pasando 0.019 cm³ h⁻¹ de CS₂ y 60 cm³ min⁻¹ de H₂ a 500 °C durante 30 min y finalmente H₂ a la

misma temperatura durante 8 h para eliminar el S fisisorbido. La Tabla 1 muestra la nomenclatura y composición de los catalizadores preparados. Todos ellos contienen aproximadamente 0,9 % Cl, concentración normal para catalizadores de reformado (4).

Tabla 1 – Nomenclatura y composición de los catalizadores (% en peso).

Catalizador	Pt	Re	Ni
Pt	0,3	-	0
Pt-Re	0,3	0,3	0
Pt-Ni	0,3	0	0,08
Ni	0	0	0,08
Pt-Re-Ni _{0,04}	0,3	0,3	0,04
Pt-Re-Ni _{0,08}	0,3	0,3	0,08
Pt-Re-Ni _{0,3}	0,3	0,3	0,3
Pt-Re-Ni _{0,4}	0,3	0,3	0,4
Pt-Re-Ni _{0,5}	0,3	0,3	0,5

Caracterización de los catalizadores – El contenido de Pt, Re y Ni se midió por absorción atómica usando un equipo ARL modelo 3410. El contenido de cloro se midió por el método de Volhard-Charpentier. La acidez total y distribución de fuerza ácida fue medida por desorción de piridina a temperatura programada (11). El reformado de n-octano, (Carlo Erba RPE, 99% puro para GLC) se llevó a cabo a 450 °C, presión atmosférica, WHSV=3,4 e H₂/n-C₈ (molar) =7,3 durante 6 h. Los productos de reacción fueron analizados por CG en línea.

Bajo las condiciones de reacción no se observaron limitaciones de transferencia de masa interna o externa (12,13). El coque depositado sobre los catalizadores luego de la reacción de n-octano, se midió por oxidación a temperatura programada (13).

Resultados y Discusión

La Figura 1 presenta los perfiles de desorción de piridina a temperatura programada para algunos de los catalizadores. Se puede observar que la adición de Re al Pt produce un pequeño incremento en la acidez total (área) y en la fuerza ácida de los sitios (mayor temperatura de desorción de la piridina). En cambio el agregado de una cantidad pequeña de Ni (0.08%) a Pt o a Pt-Re produce un mayor incremento en la acidez y en la fuerza ácida. El agregado de mayor cantidad de Ni produce la disminución de la cantidad y fuerza ácida de los sitios.

Las primeras experiencias de reformación de n-octano con los catalizadores conteniendo Ni mostraron una gran actividad hidrogenolítica, siendo metano el principal producto. Por esta razón todos los catalizadores fueron sulfurados siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental.

La Figura 2 muestra la actividad catalítica, medida como conversión, en función del tiempo en corrida para

los distintos catalizadores.

Todos los catalizadores presentan desactivación, pero se estabilizan cerca de los 150 min, excepto el bimetalico Pt-Ni. Al estar sulfurados, los catalizadores tienen menor conversión que los no sulfurados, pero su estabilidad y selectividad a productos líquidos es mucho mayor. Por ejemplo, Pt/Al₂O₃ sulfurado tiene una conversión de 29 %, en cambio en ausencia de azufre, la conversión inicial es 55 %, disminuyendo a

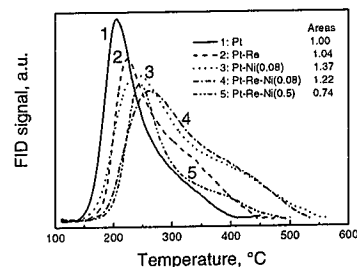


Figura 1. Perfiles de desorción térmica programada, DTP, de piridina

aproximadamente 20 % a los 200 min. Como el trimetalico Pt-Re-Ni_{0,08} es el más activo, se prepararon un monometalico (Ni) y un bimetalico (Pt-Ni) con igual concentración de Ni. Se observa que el monometalico con solamente Ni es muy poco activo; al contener también Pt se observa un bimetalico muy activo.

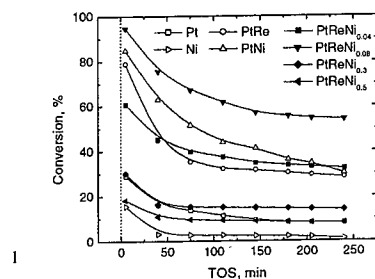


Figura 2 Conversión de n-octano en función del tiempo

La Tabla 2 muestra la conversión inicial de n-octano (X_i, a los 5 min); en los catalizadores fueron tabulados de acuerdo al valor de esta conversión. Se presenta

también el valor de la acidez, la conversión al final de la corrida (X_f, a 240 min) y el porcentaje de carbón depositado sobre el catalizador durante la corrida. Se observa que las mayores conversiones se obtienen con los catalizadores de mayor acidez. A bajas cargas de Ni la acidez y la actividad se incrementan comparadas con las de Pt/Al₂O₃. A altas cargas de Ni disminuye la acidez y la actividad, posiblemente por el cubrimiento de los sitios activos por átomos de Ni y por el óxido de níquel, que a su vez neutralizarían acidez. Se debe notar que Pt-Re-Ni_{0,08} es el catalizador que presenta el menor porcentaje de caída de conversión (45%), mientras que este valor es 63% para Pt-Re y 72 % para Pt/Al₂O₃.

Tabla 2 – Reacción de n-octano en los catalizadores, ordenados de acuerdo a valores decrecientes de conversión a 5 min de reacción Acidez relativa y coque al final de reacción.

Catalizador	X _i ¹ (%)	X _f ² (%)	Acidez relativa ³	C ⁴ (%)
Pt-Re-Ni _{0,08}	95	52	1.22	0,34
Pt-Ni	85	28	1.37	-
Pt-Re	79	29	1.04	0,33
Pt-Re-Ni _{0,04}	63	32	-	-
Pt-Re-Ni _{0,3}	29	14	-	0,09
Pt	29	8,2	1	0,11
Pt-Re-Ni _{0,5}	18	8,3	0,43	0,08
Ni	15	2,5	-	-

¹X_i, Conversión inicial (5min)

²X_f, Conversión final (240 min)

³Acidez, área relativa a la de Pt del DTP de piridina

⁴C, carbón depositado sobre el catalizador luego de 240 min en reacción

Es importante considerar los rendimientos a productos que tienen valores interesantes de número de octanos. La Fig. 3 compara el rendimiento en isoparafinas para los catalizadores trimetalicos en función del contenido de Ni. Los isómeros C₄-C₇, producidos por isomerización-craqueo de n-octano, no presentan mayores diferencias, pero iC₈ tienen un rendimiento superior para el catalizador Pt-Re-Ni_{0,08}. También para este catalizador se obtiene un mayor rendimiento en aromáticos, como puede verse en la Fig. 4. El rendimiento a benceno y tolueno, producidos por hidrogenólisis de aromáticos de C₈, no presentan al máximo agudo que presentan los aromáticos de C₈.

La Fig. 5 muestra, para varios catalizadores, el rendimiento a los principales grupos de productos. Se ve que Pt-Re-Ni_{0,08} presenta la ventaja de un gran rendimiento a aromáticos y el mayor rendimiento a isómeros. Pero también presenta la desventaja de tener el mayor rendimiento a parafinas lineales C₂₋₇, productos de gran actividad craqueante. Los catalizadores con más Ni producen más C₁. A pesar de estar sulfurado, el Ni conserva gran parte de su actividad hidrogenolizante produciendo C₁.

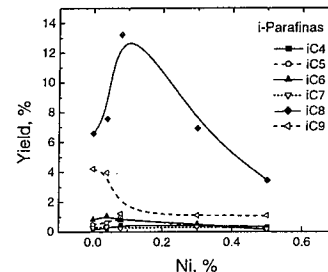


Figura 3 Conversión a i-parafinas obtenida con catalizadores con distinto contenido de Ni a los 240 min

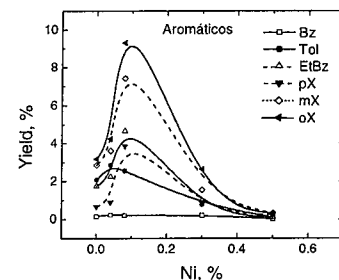


Figura 4 Rendimiento en aromáticos en función del contenido de Ni

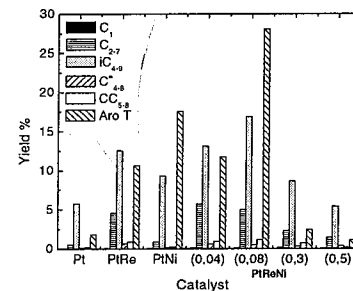


Figura 5 Rendimiento hacia los distintos productos con los diferentes catalizadores a 240 min

Conclusiones

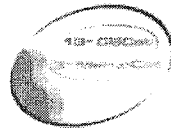
El agregado de Ni en determinada concentración mejora el comportamiento de los catalizadores de Pt y Pt-Re/Al₂O₃. Se obtiene una mayor actividad y mayor rendimiento en isómeros de C₈ y en aromáticos. El agregado de Ni modifica la acidez del soporte

Agradecimientos

J.M.P., N.S.F., J.M.G y C.L.P. agradecen el apoyo económico de CONICET y UNL.

Referencias Bibliográficas

- 1 B.C. Gates, J.R. Katzer and G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw Hill Book Comp., New York, 1979.
- 2 M.D. Adgar, *Catalytic Reforming of Naphtha in Petroleum Refineries*, in Leach, E., Ed., Applied Industrial Catalysis, Academic Press, New York, 1983, Vol. 1, 124-48.
- 3 C.N. Satterfield, *Processing of Petroleum and Hydrocarbons in Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw Hill Book Comp., New York, 1980. 4 J.M. Parera and N.S. Figoli, in *Catalytic Naphtha Reforming*, G.J. Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera, Eds., Marcel Dekker, Inc., New York, 1995, p. 45.
- 5 V. Haensel, US Patent 2 479 109; 2 479 110, 1949.
- 6 B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C. A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, Mc. Graw-Hill Book Comp., New York, 1979.
- 7 H. E. Klusdahl, US Patent 3 415 737, 1968.
- 8 R. E. Rausch, US Patent 3 745 112, 1975.
- 9 K. R. McCallister T. P. O'Neal, French Patent 2 078 056, 1971.
- 10 J. H. Sinfelt, US Patent 3 953 368, 1976.
- 11 N. Mc Leod., J.R. Fryer, D. Stirling, G. Webb, *Catal. Today* **1998**, *46*, 37.
- 12 L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Figoli, J.M. Grau, P. Reyes and J.M. Parera, *Appl. Catal. A* **2004**, *269*, 91.
- 13 L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Figoli, C.R. Vera and J.M. Parera, *Appl. Catal. A* **2004**, *269*, 105.
- 14 G.J. Antos, U.S. Patent 4,312,788, 1982.
- 15 F.C. Wilhem, Pt. Franc. 2.081.634, 1971



Síntese de Fischer-Tropsch sobre catalisadores de Co/SiMCM-41

Marcelo J. B. Souza¹*, Antonio O. S. Silva², Anne M. G. Pedrosa³, Luis A. M. Pontes² e Antonio S. Araujo³

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Natal, RN, 59078-970, CP 1662.

E-mail: marcelojbs@yahoo.com.br

²Universidade Salvador, UNIFACS, Departamento de Engenharia Química, Salvador, BA..

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Natal, RN, 59078-970, CP 1662.

Resumo-Abstract

A conversão de gás de síntese em produtos líquidos através da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é um importante processo para a geração de combustíveis limpos de compostos de enxofre e nitrogênio. Catalisadores baseados em ferro são bastante utilizados em processos convencionais devido ao seu baixo custo. Recentemente algumas pesquisas têm mostrado que o uso de cobalto como promotor mostrou bons resultados. Os materiais mesoporosos da família MCM-41 foram descobertos por cientistas da Mobil no início dos anos noventa e desde então têm mostrado grande sucesso como suportes e catalisadores em vários processos da indústria do petróleo como craqueamento catalítico e hidrotreatamento. Neste trabalho são apresentadas novas alternativas para a SFT com o uso de cobalto suportado em peneiras moleculares tipo MCM-41. Um estudo comparativo com os catalisadores usuais baseados em sílica foi realizado com diferentes concentrações de cobalto.

The conversion of synthesis gas to liquid products via Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is an important process in the generation of clean fuels without sulfur and nitrogen compounds. Iron based catalysts are very used in the conventional process due its cheap manufacture price. Recently, the use of cobalt as promoter gave good results. MCM-41 mesoporous materials were discovered by Mobil scientists in the nineties and ever since they have great success as support and catalyst in several processes of the oil industry such as catalytic cracking and hydrotreating. In this work are presented new alternatives for FTS with the use of cobalt supported on molecular sieves of the type MCM-41. A comparative study with the usual catalysts based on silica was accomplished with different levels of cobalt.

Introdução

A partir dos anos 90 com a descoberta realizada por pesquisadores da Mobil Oil Corporation dos materiais mesoporosos da família M41S, houve uma verdadeira revolução no campo de síntese de peneiras moleculares (1). A grande novidade veio quando se teve a idéia de usar moléculas tensoativas de cadeia longa para promover o efeito de direcionamento estrutural. Podem ser identificados basicamente três tipos de mesofases para a família M41S: a fase hexagonal (MCM-41), a cúbica (MCM-48) e a lamelar (MCM-50). A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é um importante processo que visa a produção de hidrocarbonetos através de gás de síntese (mistura de CO e H₂) e tem sido muito estudada atualmente, principalmente devido a possibilidade de produção de combustíveis na faixa da gasolina e diesel isentos de compostos de enxofre e nitrogênio (2).

Dependendo da fase ativa utilizada podem ser obtidos diversos produtos. Catalisadores a base de níquel como fase ativa são bastante seletivos a metano, enquanto que catalisadores a base de cobre são bastante utilizados quando se deseja obter compostos oxigenados. Ferro e cobalto são bastante promissores na produção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina, diesel e dependendo das condições do processo ceras. Neste trabalho foram investigadas as propriedades catalíticas de uma série de catalisadores baseados em cobalto suportado em sílica amorfa e sílica nanoestruturada do tipo MCM-41.

Experimental

O SiMCM-41 foi sintetizado de partindo de sílica amorfa (Merck), silicato de sódio contendo 63 % de SiO₂

e 18 % de Na₂O (Riedel-deHäen), brometo de cetiltrimetilamônio (Vetec) e água como solvente. Para o ajuste diário do pH, foi utilizada uma solução de 30 % em volume de ácido acético (3). Os materiais precursores foram misturados para se obter um hidrogel com a seguinte composição molar: 4,58SiO₂: 0,35Na₂O: 1CTMABr: 200H₂O. O procedimento para se obter 1,3 g de SiMCM-41 calcinado foi o seguinte: (i) 0,911 g de sílica, 0,705 g de silicato de sódio e 8,33 mL de água destilada foram colocados em um Béquer de 50 mL e agitados por 2 horas à 60 °C; (ii) foi preparada uma solução de 1,743 g de cetiltrimetilamônio em 8,33 mL de água destilada e adicionada na mistura (i), sendo essa nova mistura agitada por 1 hora à temperatura ambiente. O hidrogel obtido foi colocado em um autoclave de teflon (45 mL) revestido de aço e transferido para a estufa onde permaneceu à 100 °C por um período de 4 dias. Após esse procedimento o material foi lavado, seco e para remoção do direcionador orgânico o SiMCM-41 foi calcinado (4) partindo da temperatura ambiente até alcançar a temperatura de 450 °C com uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio a 80 mL min⁻¹. O material permaneceu por 1 hora a 450 °C em nitrogênio e depois por mais uma hora adicional em ar sintético na mesma temperatura e fluxo. A deposição de cobalto sobre a superfície da sílica amorfa (Merck) e do SiMCM-41 foi realizada por impregnação com excesso de solvente. Neste caso partiu-se de nitrato de cobalto III (Lafan) e foram preparadas soluções em etanol de modo a depositar concentrações de 5,0 e 10,0 % em cada suporte. O método de deposição do cobalto foi o de impregnação por excesso de solvente.

Os suportes impregnados com nitrato de cobalto foram secos em estufa a 100 °C por um período de 4 horas e calcinados partindo da temperatura ambiente até alcançar a temperatura de 450 °C com uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica ar sintético. A composição química dos catalisadores foi determinada por EDX (Shimadzu, EDX-800). As análises de DRX foram realizadas em um equipamento da Shimadzu (XRD-6000) pelo método do pó usando radiação de CuK e varreduras angulares de 1 a 10° e 10 a 90° com passo de 0,01°.

As curvas termogravimétricas (TG) dos suportes de sílica e SiMCM-41 impregnados com nitrato de cobalto foram obtidas em uma termobalança TA 951 da Mettler. As curvas foram obtidas aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 900 °C em atmosfera dinâmica de ar sintético a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

As análises de redução por temperatura programada (RTP) foram realizadas em uma unidade modelo SAMP3. Neste caso cerca de 20 mg de cada amostra foi aquecida de 250 °C até 650 °C a 10 °C min⁻¹ sob uma mistura de 1,5 % de H₂/argônio a 30 mL min⁻¹. As reações de hidrogenação do CO para a produção de hidrocarbonetos (STF) foram realizadas em um micro

reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo acoplado on-line a um cromatógrafo a gás CP3800 (Varian) com válvula pneumática de injeção automática e coluna do tipo CP-SIL, com diâmetro de 0,53 mm e comprimento de 60 metros. O sistema foi operado com fluxo contínuo na temperatura de 250 °C e pressão de 1 atm. Em cada corrida utilizou-se cerca de 200 mg de catalisador o qual foi reduzido "in situ" através do seguinte procedimento: aquecimento da temperatura ambiente até 400 °C a uma taxa de 2 °C min⁻¹ em atmosfera de hidrogênio na vazão de 55 mL min⁻¹, em seguida amostra permaneceu nestas condições por 5 horas.

O gás de síntese utilizado para as reações de hidrogenação de CO foi uma mistura de padrão primário com uma razão molar H₂/CO igual a 2. A vazão final da mistura foi ajustada para se atingir uma velocidade espacial de CO igual 520 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Durante as reações o cilindro contendo a mistura de H₂/CO era mantido numa capela com constante exaustão e os gases de saída do reator direcionados para a fora do laboratório por uma linha fechada, visto que o CO é altamente tóxico.

Resultados e Discussões

Por meio das análises de TG (Figura 1) em atmosfera de ar sintético foi possível observar a decomposição do nitrato de cobalto sobre a superfície dos suportes a base de sílica amorfa e SiMCM-41. Em todos os casos foram observados tipicamente dois eventos de decomposição. O primeiro de 30-100 °C referente à liberação de água fisicamente adsorvida e o segundo evento de 100-300 °C (para o suporte de SiO₂) e 100-400 °C (para o suporte de SiMCM-41) referente a decomposição do nitrato de cobalto produzindo o óxido de cobalto (Co₃O₄) sobre a superfície dos suportes. Essas análises serviram como base para determinar a temperatura ótima de calcinação dos materiais impregnados aos catalisadores finais.

Através dos difratogramas apresentados na Figura 2 foi possível observar que foram obtidos materiais mesoporosos tipo MCM-41 com estrutura bem ordenada. São observados tipicamente quatro picos, referentes aos índices (100), (110), (200), (210). Esses picos segundo Beck e colaboradores (1) são característicos de uma estrutura hexagonal, comum a materiais do tipo SiMCM-41. Pode-se notar que com o aumento no carregamento de cobalto ocorreu uma diminuição moderada na intensidade relativa dos picos, ocasionada possivelmente pela deposição excessiva de óxido de cobalto sobre a superfície sobrepondo a fase do SiMCM-41. Na Figura 3 podemos observar que na faixa angular de 2θ = 10 a 90° foram observados sete picos de difração referente às fases cristalinas de óxido de cobalto sobre a superfície do SiMCM-41 e do SiO₂. Esses picos são referentes aos planos cristalinos (111), (220), (311), (222), (400), (511) e (440) do Co₃O₄ (5). Logo, a impregnação do cobalto

sobre ambos os suportes produziu fases cristalinas de Co_3O_4 e a intensidade relativa dos picos aumentou proporcionalmente com a concentração de cobalto.

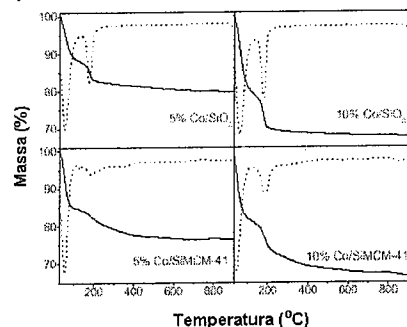


Figura 1. Curvas TG e suas respectivas DTG mostrando o perfil de decomposição do nitrato de cobalto sobre a superfície de SiO_2 e SiMCM-41 em diferentes carregamentos.

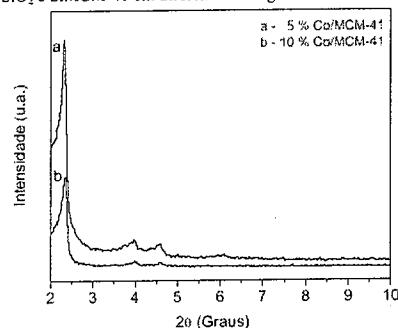


Figura 2. DRX das amostras de 5% Co/SiMCM-41 (a) e 10% Co/SiMCM-41 (b) utilizando faixa angular de 2 a 10° .

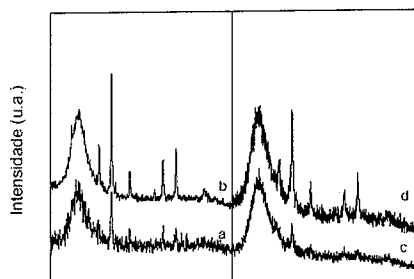


Figura 3. DRX das amostras de 5% Co/SiO_2 (a), 10% Co/SiO_2 (b), 5% Co/SiMCM-41 (c) e 10% Co/SiMCM-41 (d) utilizando faixa angular de 10 a 90° .

Por meio das análises de RTP (Figura 4) foi possível observar as interações metal-suporte das espécies de cobalto durante a redução para formação de cobalto metálico disperso sobre a superfície do SiO_2 e SiMCM-41 . A Figura 4 mostra os perfis típicos de redução para obtenção dos catalisadores metálicos suportados. Independentemente do carregamento foram observados tipicamente dois eventos de redução nas amostras de 5% Co/SiMCM-41 (c) e 10% Co/SiMCM-41 (d). O primeiro evento ocorre na faixa de 300-425 $^\circ\text{C}$ e é referente a passagem de Co(III) para Co(II) ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$); o segundo evento ocorre na faixa de 425-500 $^\circ\text{C}$ e é referente a passagem do Co(II) para cobalto metálico ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$). No caso das amostras de 5% Co/SiO_2 (a) e 10% Co/SiO_2 (b) foram observados comportamentos similares na faixa de temperatura de 300-425 $^\circ\text{C}$ referente a passagem do Co(III) para Co(II) porém na etapa subsequente (Co(II) para Co(0)) foi observado a obtenção de dois grandes eventos sobrepostos na faixa de 425-600 $^\circ\text{C}$. Segundo Bessel (6) a deposição de óxido de cobalto sobre sílica pode apresentar esse tipo de perfil de redução, caracterizando a presença de partículas de óxido de cobalto de grande tamanho e com forte interação com o suporte, ocasionando um deslocamento dos eventos de redução para temperaturas maiores. A comparação dos diâmetros médios de cristallitos de Co_3O_4 sobre SiO_2 e SiMCM-41 obtidos pela lei de Scherrer ($d_{\text{hkl}} = (K\lambda)/(\beta_{1/2}\cos(\theta_{\text{hkl}}))$) (Tabela 1) mostra que as partículas de Co_3O_4 sobre o SiO_2 (14,75 nm para 5% Co/SiO_2 e 15,03 nm para 10% Co/SiO_2) são maiores que as depositadas no SiMCM-41 (10,22 nm para 5% Co/SiMCM-41 e 12,24 nm para 10% Co/SiMCM-41). As partículas de Co_3O_4 sobre SiMCM-41 apresentaram assim menores diâmetros e uma melhor interação com o suporte, obtendo-se redução em temperaturas inferiores a 500 $^\circ\text{C}$.

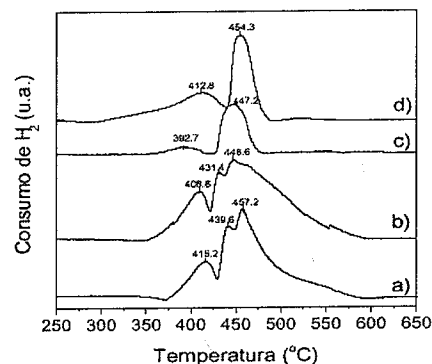


Figura 4. RTP das amostras de 5% Co/SiO_2 (a), 10% Co/SiO_2 (b), 5% Co/SiMCM-41 (c) e 10% Co/SiMCM-41 (d).

Na Equação de Scherrer temos que: d_{hkl} é dimensão do cristal perpendicular ao plano hkl de difração, $b_{1/2}$ a largura a meia altura do pico de difração corrigida do alargamento característico do equipamento expressa em radianos, $\cos(\theta_{\text{hkl}})$ representa o cosseno da metade do ângulo do pico de difração. K é constante de Scherrer (0,89) e λ é o comprimento de onda da radiação empregada (0,15418 nm). O plano usado para o cálculo da dimensão média dos cristallitos foi o (311).

Tabela 1. Composição química e diâmetros médios de cristallito dos catalisadores Co/SiO_2 e Co/SiMCM-41 .

Catalisador	Teor de Co (%)	Diâmetro de cristallito (nm)
5 % Co/SiO_2	5,1	14,75
10 % Co/SiO_2	9,8	15,03
5 % Co/SiMCM-41	4,8	10,22
10 % Co/SiMCM-41	10,2	12,24

A Tabela 2 mostra os valores de conversão de CO, seletividades dos catalisadores a gás industrial (C1-C2), gás liquefeito de petróleo-GLP (C3-C4) e outros hidrocarbonetos (C5+) e dados de probabilidade de crescimento da cadeia. A seletividade a gás industrial varia entre 19 a 31 % sendo que esta seletividade tende a diminuir com o teor de cobalto. As quantidades de GLP produzidas mostram-se menos dependentes da concentração de cobalto e mais dependentes do tipo de suporte. Neste caso os catalisadores baseados em sílica apresentaram uma melhor seletividade na faixa de 47 a 50 %. Os catalisadores de cobalto suportado em SiMCM-41 apresentaram melhor seletividade na faixa de C5+ (39 a 57 %) em comparação com os catalisadores suportados em sílica cuja seletividade a C5+ foi de 26 a 27 %. De um modo geral foi observado que os catalisadores de cobalto sobre SiMCM-41 apresentaram uma maior tendência a formação de produtos mais pesados, visto que suas probabilidades de crescimento de cadeia foram relativamente altas (0,71 e 0,77) mesmo para um teste catalítico realizado a baixa pressão. Embora mostrando maior seletividade a hidrocarbonetos mais pesados, os catalisadores de cobalto sobre SiMCM-41 apresentaram menor conversão de CO (8 % para 5% Co/SiMCM-41 e 21 % para 10% Co/SiMCM-41). Neste caso a conversão mostrou-se fortemente dependente com o teor de cobalto. Para as amostras Co/SiO_2 , a conversão de CO foi maior, porém foi observado uma menor dependência com o teor de cobalto (24 % para 5% Co/SiO_2 e 18 % para 10% Co/SiO_2).

Tabela 2. Valores de conversão (X em %), Seletividade de produtos (S em %) e probabilidade de crescimento de cadeia (α) para os catalisadores Co/SiO_2 e Co/SiMCM-41 .

Catalisador	X	S			α
		C1-C2	C3-C4	C5 +	
5 % Co/SiO_2	24	26,3	47,1	26,5	0,58
10 % Co/SiO_2	18	22,6	50,0	27,4	0,57
5 % Co/SiMCM-41	8	31,2	29,8	39,1	0,71
10 % Co/SiMCM-41	21	19,7	23,1	57,2	0,77

As Figuras 5, 6, 7 e 8 mostram os gráficos para determinar a probabilidade de crescimento da cadeia definida de acordo com o modelo proposto por Anderson-Schulz-Flory - ASF (7-9). O modelo ASF utilizado é apresentado pela equação: $\ln(X_{i/n}) = n \ln(\alpha) + \ln((1 - \alpha)^2)$. Plotando-se $\ln(X_{i/n})$ em função do número de carbonos da fração (n) é possível se obter uma reta cuja inclinação é uma função de α .

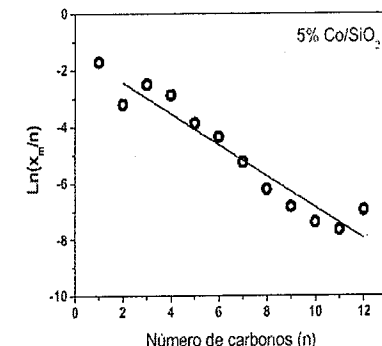


Figura 5. Curva de AFS para determinação da probabilidade de crescimento da cadeia (α) da hidrogenação de CO sobre 5% Co/SiO_2 .

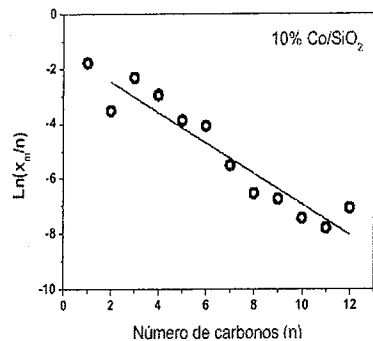


Figura 6. Curva de AFS para determinação da probabilidade de crescimento da cadeia (α) da hidrogenação de CO sobre 10 %Co/SiO₂

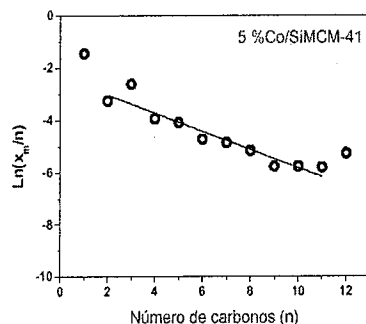


Figura 7. Curva de AFS para determinação da probabilidade de crescimento da cadeia (α) da hidrogenação de CO sobre 5 %Co/SiMCM-41.

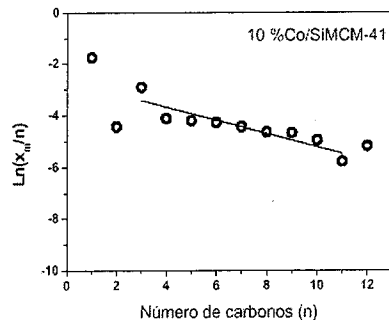


Figura 8. Curva de AFS para determinação da probabilidade de crescimento da cadeia (α) da hidrogenação de CO sobre 10 %Co/SiMCM-41.

Conclusões

Catalisadores a base de cobalto suportados em SiMCM-41 foram preparados com diferentes carregamentos de cobalto. De acordo com os resultados de DRX todos os catalisadores em estudo exibiram os principais picos característicos do MCM-41 com estrutura hexagonal. Embora a impregnação do cobalto no suporte não tenha mudado a sua estrutura, este procedimento provocou uma diminuição na intensidade relativa dos principais picos. O óxido de cobalto foi depositado sobre o suporte na forma de Co₃O₄. Os perfis RTP mostraram dois picos de redução para o cobalto os quais estão relacionados com a redução da espécie Co₃O₄ formada (a qual apresenta cobalto +2 e +3). Os catalisadores a base de cobalto suportado em SiMCM-41 mostraram-se ativos para a SFT. Um estudo comparativo com os catalisadores baseados em sílica foi realizado com diferentes concentrações de cobalto. Em geral, os catalisadores de cobalto sobre SiMCM-41 apresentaram uma menor conversão de CO e uma maior tendência a formação de produtos mais pesados (C₅⁺) do que os catalisadores do tipo Co/SiO₂. Também foi observado uma forte dependência da conversão com o teor de cobalto para as amostras do tipo Co/SiMCM-41, enquanto que para as amostras do tipo Co/SiO₂ foi observado uma menor dependência com o teor de cobalto.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Agência Nacional do Petróleo pelo apoio financeiro e bolsas concedidas (PRH/ANP-14) e CNPq/FINEP.

Referências bibliográficas

1. J.S. Beck; J.C. Vartuli; W.J. Roth; M.E. Leonowicz; C.T. Kresge; K.D. Schmitt; C.T. W. Chu; D.H. Olson; E.W. Sheppard; S.B. Mccullen Y.B. Higgins; I.L.A. Schelenker *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
2. C.D. Frohning; H. Koelbel, M. Ralek; W. Rottig; F. Schnur, H. Schulz. *Fischer-Tropsch Process, Chemical Feedstocks From Coal*. John Wiley & Sons, New York, 1982.
3. A.S. Araujo; M. Jaroniec *Thermochim. Acta*, **2000**, *363*, 175.
4. M.J.B. Souza; A.O.S. Silva; J.M.F.B. Aquino; V.J. Fernandes Jr. *J. Thermal Anal. Calorim.* **2004**, *75*, 693.
5. A.M.G. Pedrosa; M.J.B. Souza; D.M.A. Melo; A.S. Araujo; L.B. Zinner; J.D.G. Fernandes; A.E. Martinelli *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 725.

6. S. Bessel *Appl. Catal. A: Gen.* **1993**, *96*, 253.
7. R. B. Anderson In: P. H. Emmett (Ed.). *Catalysis*, New York: Reinhold, P.4., 1956.
8. P.J. Flory *J. Amer. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1877.
9. G. V. Schulz *Z. Phys. Chem.* **1935**, *30*, 379.



Síntese e caracterização de catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-12 para aplicação na conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos.

Antonio O. S. Silva^{1*}, Antonio S. Araujo¹, Marcelo J. B. Souza¹, Stevie H. Lima¹, Luiz A. M. Pontes².

^{1*}Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Lab. de Catálise e Petroquímica, Campus Universitário, CP 1662, CEP 59078-970, Lagoa Nova, Natal – RN, Brasil, e-mail: osimar@unifacs.br.¹

²Universidade Salvador – UNIFACS, Lab. de Catálise e Meio Ambiente, Av. Cardeal da Silva, 132, Federação, Salvador – Bahia. CEP 40220-141.

Resumo-Abstract

Neste trabalho foi sintetizada uma série de catalisadores mono- e bimetalícos de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-12 para aplicação na conversão catalítica de gás de síntese em hidrocarbonetos, num processo denominado de síntese de Fischer-Tropsch. A zeólita HZSM-12 foi impregnada com soluções aquosas de nitrato de Co e/ou Fe para se obter catalisadores com 9% de metais. Os catalisadores foram caracterizados por: FRX-ED, DRX, IV, MEV, área superficial, medidas de acidez, RTP, DTP de H₂. Os perfis de RTP dos catalisadores bimetalícos apresentam um comportamento de redução intermediário entre os monometalícos indicando que há interações entre o Co e Fe. As medidas de DTP de H₂ indicaram que as dispersões metálicas dos catalisadores bimetalícos foram maiores do que as dos monometalícos. Os dados de conversão de CO indicaram que a atividade dos catalisadores está relacionada à dispersão dos metais sobre o suporte.

In this work was synthesized a series of catalysts mono- and bimetallic of Co and/or Fe supported in HZSM-12 zeolite for application in the catalytic conversion of synthesis gas in hydrocarbons, in a process nominated of synthesis of Fischer-Tropsch. HZSM-12 zeolite was impregnated with aqueous solutions of nitrate of Co and/or Fe for generate catalysts with 9% of metals. The catalysts were characterized by: ED-XRF, XRD, IR, SEM, surface area, measurements of acidity, TPR, TPD of H₂. The TPR profiles of the bimetallic catalysts showed a reduction behavior intermediate in relation to monometallic evidencing that there is interaction between the Co and Fe in these materials. The measures of TPD of H₂ indicated that the metallic dispersions were bigger in the bimetallic catalysts than in the monometallic. The data of CO conversion indicated that the activity of the catalysts is related to the dispersion degree of the metals on the support.

Introdução

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é um processo de conversão de gás de síntese para a produção de hidrocarbonetos bastante conhecido e pesquisado [1], sendo uma das principais rotas de conversão do gás natural. Neste processo, o gás de síntese (uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio) é obtido através da reforma com vapor de água ou oxidação parcial do gás natural. Esta mistura é posteriormente convertida sobre diversos tipos de catalisadores para produzir uma ampla faixa de hidrocarbonetos que podem ser refinados em combustíveis sintéticos [2].

O mundo atual é dependente do transporte de combustíveis líquidos, desse modo à conversão de gás

natural em áreas remotas para combustíveis líquidos é uma alternativa viável para o aproveitamento econômico de muitas destas reservas. Como exemplo de uma possível aplicação destas fontes remotas, a tecnologia atual de conversão poderia fornecer cerca de 100.000 bpd de combustíveis de alta qualidade por uns 20 anos a partir de uma reserva com somente 0,17 trilhões de metros cúbicos de gás [2].

As zeólitas foram investigadas como suporte para metais ativos na síntese de Fischer-Tropsch [3-6], especialmente quando se desejava produzir combustíveis líquidos. O emprego de zeólitas como suporte neste processo, apresenta diversas vantagens, tais como: (i) a presença de sítios ácidos de Brønsted origina um catalisador bifuncional com capacidade de isomerizar e

aromatizar os hidrocarbonetos formados, formando produtos com maior octanagem; (ii) a seletividade de forma da zeólita pode gerar desvios na cinética de polimerização de Anderson-Schulz-Flory (ASF) aumentando a seletividade a hidrocarbonetos líquidos [6].

Neste trabalho foi estudada a síntese, caracterização e as propriedades catalíticas de uma série de catalisadores mono- e bimetalícos de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-12. Estes materiais foram empregados na reação de hidrogenação do monóxido de carbono, visando à produção de hidrocarbonetos líquidos (Síntese de Fischer-Tropsch). A escolha desta zeólita como suporte tem como objetivo verificar a influência do sistema de poros unidimensionais da HZSM-12 sobre as propriedades dos produtos formados na SFT.

Experimental

Síntese dos catalisadores.

A zeólita ZSM-12 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, usando sílica amorfa (93% SiO₂ e 7% H₂O, Merck) como fonte de Si, hidróxido de sódio (98%, Merck) como fonte de Na, pseudoboehmita Catapal B (Vista Chemical, 70% Al₂O₃ e 30% H₂O) como fonte de Al, cloreto de metiltriethylamônio - MTEACl (99%, Sigma) como direcionador estrutural e água destilada como solvente. A composição molar do gel foi definida como: 20 MTEACl : 10 Na₂O : 1,25 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 2000 H₂O, sendo a razão molar Si/Al do gel igual a 40.

O procedimento de preparação do gel para a síntese da ZSM-12 foi similar ao descrito por Silva et al. [7]. A cristalização foi realizada a 140 °C por 144 horas.

Após a síntese, a zeólita foi submetida à calcinação para a remoção do direcionador orgânico a 550 °C em atmosfera de N₂ por 1h e ar sintético por mais 9 h (vazão de 100 mL min⁻¹). Após a calcinação, a zeólita na forma sódica (NaZSM-12) foi convertida para a forma ácida (HZSM-12) através do procedimento clássico de troca iônica com íons amônio e subsequente calcinação [8].

A deposição dos metais foi realizada por impregnação com excesso de solvente utilizando-se Co(NO₃)₂.6H₂O (99%, Merck) como fonte de Co e Fe(NO₃)₃.9H₂O (99%, Merck) como fonte de Fe. Com o objetivo de se determinar a composição relativa dos metais depositados sobre as propriedades catalíticas foram preparados dois catalisadores contendo apenas Co ou Fe, e outros três contendo Co e Fe depositados simultaneamente, mas em diferentes proporções. A concentração dos metais foi fixada em 9% em massa para todas as amostras.

Caracterização.

A amostra de NaZSM-12, previamente calcinada, foi submetida à análise química, via absorção atômica. Os catalisadores contendo Fe e/ou Co foram analisados por fluorescência de raios X por energia dispersiva.

Os materiais foram submetidos à difração de raios X (DRX) em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-

6000. O perfil de DRX foi utilizado para identificação do material (tipo de estrutura cristalina) e também, na verificação da presença de fases contaminantes por comparação com os dados publicados na literatura [9]. As análises de DRX após a impregnação dos metais Co e/ou Fe foram utilizadas na identificação dos óxidos formados após a calcinação. Os dados obtidos foram comparados às fichas de DRX dos diversos tipos de óxidos de Co e Fe conhecidos [10].

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bomem modelo MB 100, usando KBr como agente dispersante.

As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura ESEM da Philips.

As áreas superficiais dos catalisadores antes e após a impregnação com os metais foram determinadas através da adsorção de N₂ a 77 K usando o método de BET, em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000.

A avaliação das propriedades ácidas dos catalisadores foi obtida através da adsorção de n-butilamina por um método em fluxo descrito na literatura [11].

As análises de redução à temperatura programada (RTP) foram realizadas em um equipamento similar ao desenvolvido por Robertson et al. [12]. Estas medidas foram obtidas utilizando-se uma mistura redutora contendo 1,5 % de H₂ em Ar, com uma vazão de 30 mL min⁻¹ e como gás de referência Ar de alta pureza, na mesma vazão. O consumo de H₂ foi monitorado com um detector de condutividade térmica (DCT) de alta sensibilidade mantido a 100 °C. O filtro criogênico utilizado para a remoção da água foi preparado pela adição de N₂ líquido a isopropanol.

O procedimento para as análises de RTP consistiu das seguintes etapas: (i) transferiu-se cerca de 20 mg de amostra (seca em estufa por 12h) para um reator em U de quartzo; (ii) ajustou-se as vazões de Ar e da mistura redutora para 30 mL min⁻¹; (iii) aqueceu-se a amostra até 100 °C sob vazão de Ar e manteve-se o sistema nestas condições por 30 min (remoção da umidade); (iv) substituiu-se a vazão de Ar pela mistura redutora e após a estabilização da linha de base, aqueceu-se a amostra até 800 °C a 10 °C min⁻¹ para obtenção do perfil de RTP.

As análises de DTP de H₂ foram realizadas no mesmo equipamento de RTP. No caso de DTP de H₂, o detector trabalha com polarização invertida em relação e utiliza o Ar tanto no ramo de referência do detector como no ramo de análise (gás de arraste que flui sobre a amostra). Antes de cada análise de DTP, reduziu-se o catalisador sob fluxo de H₂ (vazão de 30 mL min⁻¹), aquecendo-se de 30 até 400 °C com razão de aquecimento de 2 °C min⁻¹. Em seguida, o sistema foi mantido a 400 °C por 10 h. A adsorção de H₂ foi obtida deixando-se a amostra reduzida resfriar-se lentamente até 30 °C sob a corrente de H₂.

Os perfis de DTP de H₂ dos catalisadores foram obtidos utilizando-se uma vazão de Ar de 30 mL min⁻¹.

¹Endereço Atual: Universidade Salvador – UNIFACS, Lab. de Catálise e Ambiente, Av. Cardeal da Silva, 132, Federação, Salvador-BA, CEP 40220-141.

Antes de cada medida, as amostras foram tratadas com Ar a temperatura ambiente por 1 hora, para remover o H₂ fisissorvido. Em seguida, o sistema foi aquecido de 30 até 400 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e mantido nesta temperatura até a estabilização da linha de base indicar o fim da desorção. A determinação da quantidade de H₂ desorvida dos catalisadores foi obtida pelo método descrito por Jacobs et al. [13].

Testes catalíticos

As reações de hidrogenação do CO foram realizadas em um reator de leito fixo de fluxo contínuo na temperatura de 240 °C a pressão de 1 atm. Em cada corrida foi utilizada cerca de 500 mg de catalisador, o qual foi reduzido "in situ" através de um procedimento similar ao adotado antes das medidas de DTP de H₂. O gás de síntese utilizado nas reações foi uma mistura padrão primário da White Martins com uma razão molar H₂/CO igual a 2. O fluxo de gás de síntese foi colocado em contato com o catalisador reduzido elevando-se lentamente a vazão da mistura, para se evitar superaquecimento do leito catalítico devido à exotermicidade da reação.

A vazão final da mistura foi ajustada para se atingir uma velocidade espacial de gás síntese igual 2100 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ (medida nas condições de temperatura e pressão ambiente). Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás da Varian modelo CP 3800

equipado com uma válvula de injeção de amostra.

Resultados e Discussão

A composição química da zeólita HZSM-12 está indicada na Tabela 1. Estes dados evidenciam que a razão Si/Al da zeólita HZSM-12 é menor que a do gel de síntese. Este comportamento também foi observado por Gopal et al. [14] para ZSM-12 sintetizada utilizando-se o hidróxido de tetraetilamônio como direcionador orgânico. Sendo este fenômeno atribuído a diminuição da eficiência de cristalização.

As concentrações de Co e Fe obtidas dos dados de FRX estão muito próximas dos valores teóricos indicando que o processo de impregnação foi realizado com precisão.

O perfil de DRX da zeólita ZSM-12 (não mostrado) foi similar ao publicado na literatura [9], indicando que o método de síntese empregado neste trabalho foi efetivo para a produção da zeólita ZSM-12 na forma pura.

As análises de DRX dos catalisadores de Co e/ou Fe, calcinados (figura 1) exibem picos adicionais pertencentes aos óxidos de Co e Fe. Para o catalisador contendo apenas Co, foi identificado o Co₃O₄ como único tipo de óxido de Co formado. De modo similar, o único óxido de Fe identificado na amostra contendo apenas Fe foi o Fe₂O₃.

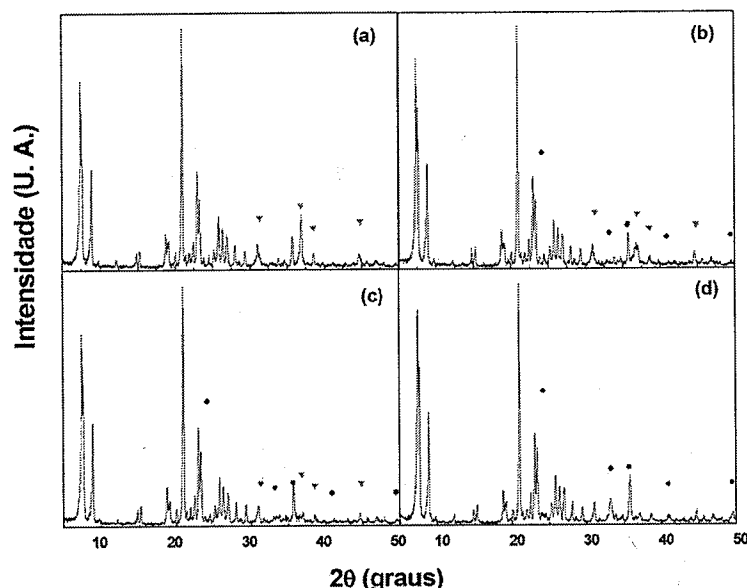


Figura 1 – Difratogramas de raios X dos catalisadores, mostrando a presença de picos adicionais referentes aos óxidos (▼) Co₃O₄ e (●) Fe₂O₃. Onde (a) 9%CoHZ12; (b) 6%Co3%FeHZ12; (c) 3%Co6%FeHZ12 e (d) 9%FeHZ12.

Tabela 1 – Composição química da amostra de HZSM-12

Amostra	Composição na Forma de Óxido (%)			Razão Molar Si/Al
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
HZSM-12	0,15	2,48	97,32	33,3

No caso dos catalisadores bimetálicos foram identificados, também apenas o Co₃O₄ e o Fe₂O₃ como as únicas formas de óxidos de Co e Fe presentes nas amostras. Apesar dos metais terem sido depositados simultaneamente, a partir de uma solução contendo os dois elementos, durante a calcinação há uma segregação dos metais sobre o suporte formando seus respectivos óxidos individuais nas formas mais estáveis.

Outro aspecto importante observado nos perfis de DRX é que as intensidades dos picos estão praticamente idênticas em todas as amostras indicando que o grau de cristalinidade da zeólita utilizada como suporte permanece quase que inalterado após a impregnação dos metais.

Os espectros de IV dos catalisadores não calcinados mostram a presença de duas bandas adicionais. Uma centrada em 1634 cm⁻¹ que foi atribuída à água interagindo com a superfície da zeólita. A outra próxima a 1384 cm⁻¹ foi atribuída à presença do NO₃⁻. Após a calcinação, a banda referente à água sofre uma diminuição considerável, tornando-se de mesma intensidade da que ocorre na HZSM-12. Já a banda do NO₃⁻, desaparece completamente após a calcinação indicando a decomposição completa deste íon.

As amostras contendo as maiores concentrações de cobalto (9CoHZ12, 6Co3FeHZ12 e 4,5Co4,5FeHZ12) apresentam uma banda adicional próxima a 664 cm⁻¹, a qual diminui de intensidade à medida que a concentração de Co decresce no catalisador. Esta banda aparece na mesma região de uma banda do Co₃O₄, indicando a formação deste óxido após a calcinação.

As análises de MEV da zeólita HZSM-12 indicam que esta é formada pelo aglomerado de cristais na forma de bastonetes medindo cerca de 2 µm.

Na Tabela 2 estão indicados os valores de área superficial dos catalisadores. Os materiais contendo metais apresentaram uma redução na área superficial, devido a dois motivos principais: (i) bloqueio dos poros da zeólita pelos óxidos de Co e/ou Fe formados pela decomposição dos sais impregnados; (ii) diminuição da quantidade de zeólita na amostra, pois cerca de 12% da massa dos catalisadores contendo metais é formada pelos óxidos de Co e/ou Fe que possuem uma área superficial muito mais baixa que a zeólita.

As amostras com concentrações de Fe maiores que 4,5% apresentam áreas superficiais menores que 261 m² g⁻¹, indicando que há bloqueio dos poros da zeólita pela deposição das partículas de óxidos dos metais, pois os perfis de DRX (figura 1) mostram que o grau de cristalinidade dos suportes são muito próximo.

Tabela 2 – Dados de área superficial determinada pelo método de BET para os catalisadores sintetizados neste trabalho.

Amostra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Razão A _{cat} /A _{sup} (%)
HZ12 ^a	297	--
9CoHZ12 ^b	292	98
6Co3FeHZ12 ^b	251	85
4,5Co4,5FeHZ12 ^b	261	88
3Co6FeHZ12 ^b	230	77
9FeHZ12 ^b	223	75

^a Denominação das amostras adotada ao longo do trabalho.

^b HZ12 representa a zeólita HZSM-12.

^c O número antes dos símbolos dos elementos representa o % de cada metal na amostra

Na Tabela 3 estão indicadas as concentrações de sítios ácidos de Brønsted determinadas com base nos dados de composição química e em medidas de adsorção de n-butilamina. A concentração de H⁺ foi calculada como sendo a diferença entre as concentrações de Al e Na ([H⁺] = [Al] - [Na]), ou seja, para cada átomo de Al que não possui carga compensada por um cátion Na⁺ está associado um sítio ácido de Brønsted. A quantidade de n-butilamina desorvida dos catalisadores na faixa de 300-550 °C foi atribuída, com base nos dados da literatura [11, 15], à remoção de moléculas formando complexos com estequiometria de 1:1 com os átomos de alumínio presente na zeólita. Desse modo, a quantidade de amina desorvida pode ser empregada para se determinar a o número de sítios ácidos de Brønsted presente nestes materiais.

Tabela 3 – Concentrações dos sítios ácidos de Brønsted determinados através da composição química e das medidas de adsorção de n-butilamina.

Amostra	Concentração de sítios ácidos (mmol/g)		
	H ⁺	n-butilamina	n-butil./H ⁺
HZ12	0,42	0,43	1,03
9CoHZ12	0,37 ^b	0,42	1,13
6Co3FeHZ12	0,37 ^b	0,38	1,03
4,5Co4,5FeHZ12	0,37 ^b	0,37	1,00
3Co6FeHZ12	0,37 ^b	0,35	0,95
9FeHZ12	0,37 ^b	0,39	1,05

^a Calculada a partir das concentrações de Al e Na.

^b Concentração de sítios ácidos correspondentes apenas ao suporte descontando os óxidos de Co e/ou Fe impregnados.

A partir dos perfis de RTP dos catalisadores (Figura 2), observou-se que à redução da amostra contendo apenas Co, foi similar ao do Co_3O_4 , indicando que há pouca interação do Co com do suporte. No caso da amostra contendo apenas Fe, o perfil de RTP apresenta-se semelhante ao do Fe_2O_3 , porém o segundo estágio de redução está bastante deslocado para altas temperaturas, indicando que este metal tem uma maior interação com o suporte do que o Co.

O perfil de RTP dos catalisadores bimetalicos mostrou um comportamento intermediário entre os contendo somente um dos metais, mas foi possível identificar que a presença do Co (que se reduz mais facilmente que o Fe) ocasiona um deslocamento do pico de redução, associado ao óxido de Fe, para menores temperaturas. Isto indica que o cobalto pode atuar como catalisador na redução do ferro, possivelmente via a adsorção de moléculas de H_2 e subsequente dissociação para a produção de hidrogênio radicalar na superfície do suporte, os quais são mais reativos e reduzem os óxidos de Fe mais facilmente, aumentando o grau de redução da amostra.

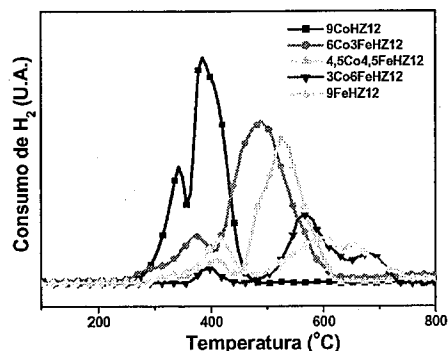


Figura 2 – Perfis de RTP dos catalisadores contendo Co e/ou Fe

Os dados de adsorção de H_2 foram utilizados para a determinação da dispersão metálica dos catalisadores, conforme indicados na Tabela 4. Quando comparamos as duas definições de dispersão metálica, torna-se evidente que os valores obtidos para a dispersão corrigida são sempre maiores do que os da não corrigida, pois estes são calculados considerando apenas os átomos dos metais que foram realmente reduzidos. A dispersão metálica corrigida apresentou valores entre 14,3 e 17,7%, esta pequena faixa de variação é possivelmente ocasionada pela grande similaridade que existe entre os átomos de Co e Fe. É importante destacar que o catalisador com maior dispersão foi um bimetalico contendo 6% de Co e 3% de Fe (6Co3FeHZ12). A partir da dispersão metálica foram calculados os diâmetros médios dos cristalitos, conforme indicado na Tabela 4. Estes dados indicam que todas as amostras apresentam partículas metálicas de tamanhos próximos, com diâmetros corrigidos entre 5,9 e 8,3 nm.

Tabela 4 – Dispersão metálica e diâmetro dos cristalitos determinados por adsorção de H_2 para os catalisadores de Co e/ou Fe suportados na zeólita HZSM-12.

Amostra	Dispersão Metálica ^a (%)		Diâmetro dos Cristalitos (nm)		Grau de redução (%)
	Não cor.	Cor.	Não cor.	Cor.	
9CoHZ12	12,7	14,3	7,6	6,7	89
6Co3FeHZ12	14,7	17,7	7,2	5,9	83
4,5Co4,5FeHZ12	14,2	16,7	7,7	6,5	85
3Co6FeHZ12	12,8	15,9	8,9	7,1	81
9FeHZ12	11,7	14,8	10,5	8,3	79

^aPara os catalisadores bimetalicos foi definida com base na fração atômica e na dispersão individual de cada metal na amostra.

A partir dos dados de conversão de CO em função das concentrações de Co e Fe nos catalisadores (Figura 3), observa-se que a amostra contendo 6% de Co e 3% de Fe foi a mais ativa nestas condições de reação. Resultado similar foi encontrado por Ishihara et al. [16], para catalisadores bimetalicos de Co e Fe suportados em sílica contendo uma concentração de 10% de metais. As amostras bimetalicas contendo concentrações de Co inferiores a 4,5% apresentaram as mais baixas conversões, sendo superiores apenas ao catalisador monometálico de Fe. Esta menor atividade destes catalisadores está relacionada à maior atividade intrínseca do Co na reação de Fischer-Tropsch [17]. Comparado ao Fe, o Co é muito mais resistente à oxidação pelo vapor de água produzido durante a reação. Desse modo, sobre condições de reações idênticas os catalisadores de Co tendem a apresentarem maiores conversões do que os de Fe [18].

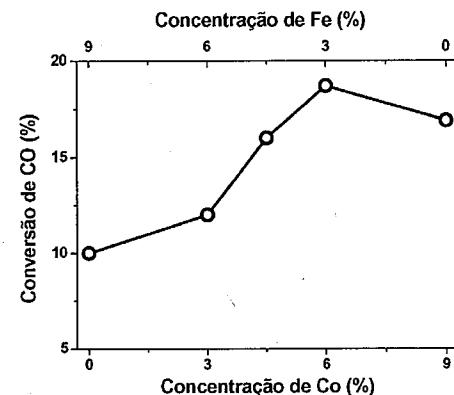


Figura 3 – Curva de conversão de CO após 6,5 horas de reação em função das concentrações de Co e Fe nas amostras.

Na Tabela 5 estão indicadas as seletividades dos catalisadores a gás industrial ($\text{C}_1\text{-C}_2$), gás liquefeito de petróleo - GLP ($\text{C}_3\text{-C}_4$) e hidrocarbonetos líquidos (C_5+), além dos dados de probabilidade de crescimento da cadeia. A amostra 6Co3FeHZ12 apresenta a maior seletividade para C_5+ , este comportamento indica que esta proporção entre o Fe e o Co, favorece a formação de partículas metálicas com propriedades superficiais mais adequadas as reações de aumento da cadeia. Os valores de α obtidos para estes catalisadores foram relativamente baixos (na faixa de 0,58 a 0,63), quando comparado aos catalisadores de composição similar suportados em TiO_2 [19]. Provavelmente, os maiores valores de α obtidos com TiO_2 como suporte, estão relacionadas à maior pressão do sistema (10 atm.), pois as reações de crescimento de cadeia são favorecidas pela contração de volume, de modo que os valores de α tendem a ser maiores em pressões mais altas.

Tabela 5 – Seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia das amostras suportadas na zeólita HZSM-12.

Amostra	Seletividade (%)			Probabilidade de Crescimento da Cadeia (α)
	$\text{C}_1\text{-C}_2$	$\text{C}_3\text{-C}_4$	C_5+	
9CoHZ12	27,1	40,8	32,1	0,60
6Co3FeHZ12	20,2	37,5	42,3	0,63
4,5Co4,5FeHZ12	26,1	42,3	31,6	0,60
3Co6FeHZ12	22,4	42,0	35,6	0,62
9FeHZ12	21,4	47,2	31,4	0,58

Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível elaborar as seguintes conclusões:

- Após a calcinação dos catalisadores bimetalicos ocorre a segregação dos metais formando os óxidos Fe_2O_3 e Co_3O_4 .
- Os catalisadores contendo Fe e/ou Co apresentaram uma redução na área superficial em relação ao suporte, devido ao bloqueio dos poros da zeólita pelos óxidos de Co e/ou Fe e a diminuição da quantidade de zeólita na amostra.
- O catalisador com maior dispersão metálica foi um bimetalico contendo 6% de Co e 3% de Fe (amostra 6Co3FeHZ12).
- Os dados de conversão de CO em função das concentrações de Co e Fe nos catalisadores

indicaram que o catalisador mais ativo foi o contendo 6% de Co e 3% de Fe (amostra com maior dispersão metálica).

Agradecimentos

A Agência Nacional do Petróleo – ANP através do Programa de Recursos Humanos de N^o 14 e N^o 30 (PRH-14 e PRH-30) da UFRN e a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelas bolsas concedidas. Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) e a Financiadora de Estudos e Projeto (FINEP) pelo apoio financeiro. A

Referências Bibliográficas

1. R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Academic Press, New York, 1984.
2. I. Wender, *Fuel Processing Technol.*, **1996**, *48*, 189.
3. V. U. S. Rao and R. J. Gormley, *Catal. Today*, **1990**, *6*, 207.
4. G. Calleja, A. De Lucas and R. Van Grieken, *Appl. Catal.*, **1991**, *68*, 11.
5. N. O. Egiebor and W. C. Cooper, *Appl. Catal.*, **1989**, *55*, 47.
6. S. Bessel, *Appl. Catal. A*, **1996**, *96*, 253.
7. A. O. S. Silva, M. J. B. Souza, J. M. F. B. Aquino e A. S. Araújo in Anais do 12^o Congresso Brasileiro de Catalise, Angra dos Reis, 2003, Vol. 1, 63.
8. A. O. S. Silva, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.
9. M. M. J. Treacy, J. B. Higgins; R. Von Ballmoos, *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 3^o Ed., Elsevier, New York, 1996.
10. CD-ROM do International Center Standard Diffraction – ICSD, (fichas do Co_3O_4 #063164 e do Fe_2O_3 #082902), 2002.
11. A. O. S. Silva, M. J. B. Souza, J. M. F. B. Aquino, V. J. Fernandes Jr. and A. S. Araújo, *J. Therm. Anal. Cal.*, **2004**, *76*, 783.
12. S. D. Robertson, B. D. Mcnicol, J. M. De Baas, S. C. Kloet, J. W. Jenkins, *J. Catal.*, **1975**, *37*, 424.
13. G. Jacobs, T. K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet and B. H. Davis, *Appl. Catal. A*, **2002**, *233*, 263
14. S. Gopal, K. Yoo, P. G. Smirniotis, *Microp. Mesop. Mat.*, **2001**, *49*, 149.
15. D. J. Parrillo, A. T. Adamo, G. T. Kokotailo, R. J. Gorte, *Appl. Catal.*, **1990**, *67*, 107.
16. T. Ishihara, K. Eguchi, H. Arai, *Appl. Catal.*, **1987**, *30*, 225.
17. M. E. Dry, *App. Catal. A*, **1996**, *138*, 319.
18. M. E. Dry, *Catal. Today*, **1990**, *6*, 183.
19. D. J. Duvenhage, N. J.; Coville, *Appl. Catal. A*, **1997**, *153*, 43.



Síntese e caracterização de nanocompósitos de PtCu/zeólita Y e polímero condutor eletrônico para aplicação em células a combustível do tipo PEM

Maria Iaponeide Fernandes Macêdo¹, Ronaldo Custódio de Souza Oliveira¹, Marcelo Hawrylak Herbst², Claudio Jose de Araujo Mota¹, Ana Maria Rocco^{1*}

1-Instituto de Química, 2- Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro
mariamacado@iq.ufrj.br *amrocco@iq.ufrj.br

Resumo-Abstract

Foram obtidos nanocompósitos de polipirrol com zeólita NaY trocada com cobre e platina. Por EPR observou-se que as formas polaron e bipolaron do polipirrol apresentaram dependência do tempo de reação. Por FTIR observaram-se as bandas a 1563 e 1715 cm⁻¹ indicando a formação de polipirrol encapsulado e superficialmente adsorvido na zeólita, respectivamente. A comparação das intensidades dos dois picos de DRX situados em 2θ ~10° atribuído ao plano 220 e 2θ ~12° atribuído ao plano 331, ou seja I₃₃₁ > I₂₂₀ confirmam a formação do polipirrol encapsulado, corroborando com as análises do FTIR.

In the present work, nanocomposites formed by polypyrrole and Zeolyte NaY (Pt and Cu exchanged) were obtained and characterized. Polaron and bipolaron forms of polypyrrole were detected by EPR and their relation presented a dependence on the reaction time. From FTIR spectra, the bands at 1563 and 1715 cm⁻¹ were observed, indicating the formation of encapsulated polypyrrole and superficially adsorbed on the Zeolyte, respectively. The comparison of X-ray diffraction intensities at 2θ ~ 10° attributed to the 220 plane and 2θ ~ 12° attributed to the plane 331 (I₃₃₁ > I₂₂₀) confirms the formation of encapsulated polypyrrole, in agreement with the FTIR analysis.

Introdução

Zeólitas contendo metais são catalisadores de grande importância industrial, sobretudo na indústria petroquímica, por agregar um caráter metálico proveniente de metais altamente dispersos e um caráter ácido/básico, proveniente das zeólitas, sendo por isso denominados catalisadores bifuncionais.

Além do grande interesse do ponto de vista industrial, cabe ressaltar a grande importância destes sistemas para a compreensão dos princípios fundamentais da catálise em sistemas heterogêneos, como a estereoseletividade, impedindo a entrada de alguns isômeros de carga, enquanto permitem a entrada de outros, impedindo a saída de alguns produtos formados nas cavidades zeolíticas, ou selecionando entre diferentes estados de transição com diferentes necessidades espaciais (1-2).

A substituição dos cátions de compensação originais por metais de transição promove alterações no equilíbrio ácido-base, podendo gerar sítios básicos fortes de Lewis (3-5), tornando o estudo de zeólitas trocadas com cátions platina e cobre importantes para compreensão da importância da basicidade desses materiais. Os cátions

(Pt⁺² e Cu⁺²) podem ocupar distintas posições na estrutura da zeólita, dependendo de seu tamanho, do método de incorporação e de seu grau de hidratação, quando em solução aquosa.

As características estruturais das zeólitas favorecem a obtenção de partículas metálicas altamente dispersas em seu interior, favorecendo reações como a polimerização. Além disso, as alterações no equilíbrio ácido-base também afetam os cátions dos metais de transição introduzidos em zeólitas, alterando as propriedades das partículas metálicas obtidas após redução, e consequentemente, modificando seu comportamento catalítico (2-6). Esse comportamento também é diretamente influenciado pelo tamanho e localização das partículas metálicas, os quais, por sua vez, também dependem da natureza dos precursores usados e das condições em que os íons são decompostos e/ou reduzidos.

O preparo de zeólitas contendo metais é normalmente composto de três etapas, a saber: introdução do precursor metálico, calcinação e redução. Estas três etapas influenciam as características finais das partículas metálicas e, consequentemente, sua atividade catalítica

(1,7,8). Quando complexos são empregados, a calcinação tem a finalidade de remover os ligantes, podendo também ocorrer migração do cátion, mesmo que este ainda não tenha perdido a totalidade de seus ligantes. Esta migração irá afetar a redução, uma vez que a energia de ativação da redução de cátions metálicos localizados em cavidades sodalita e prismas hexagonais é muito maior que a de cátions metálicos localizados nas supercavidades.

Os nanocompósitos aqui preparados destinam-se à aplicação como componentes para anodos de Células a Combustível do tipo PEM (Polymer Electrolyte Membrane). Para ser usada como material de anodo, a zeólita, que é condutora iônica deve tornar-se condutora eletrônica. Neste sentido o objetivo do presente trabalho é realizar uma dupla troca na zeólita NaY com Pt²⁺ e Cu²⁺, promover a redução da Pt (catalisador da oxidação do H₂) e manter os íons Cu²⁺, os quais atuaram como agente oxidante na polimerização do pirrol nas cavidades e supercavidades da zeólita

Experimental

Precursores

A matriz hospedeira utilizada foi a zeólita NaY cedida pelo CENPES-PETROBRÁS, com código PP0568. Esta zeólita tem partículas de diâmetro médio de 19,7 µm e área superficial de 746 m²/g. Apresenta SAR (razão Si/Al) de 3,3 e teores de 65,9% de SiO₂, 20% de Al₂O₃, 13,1% de Na₂O e 25% de H₂O.

O sal de platina usado foi o cloreto de tetramin platina II, Pt(NH₃)₄Cl₂ (Aldrich) com 98% de pureza.

O sal de cobre usado foi o nitrato de cobre P.A., Cu(NO₃)₂.14H₂O (Tedia).

A purificação do pirrol (Aldrich) foi feita através de destilação a vácuo e o monômero foi conservado em frasco ambar ao abrigo da luz e em freezer. Soluções de pirrol em acetonitrila (Vetec) 1, 8, e 16% v/v foram utilizadas para impregnação da zeólita e posterior polimerização.

Preparo dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados a partir da zeólita NaY. As amostras Pt-Y, Cu-Y e Pt-Cu-Y foram obtidas pelo método da troca iônica.

Para preparar a amostra PtCu-Y (5% Pt⁺², 25% Cu⁺²) a zeólita foi suspensa em água sob agitação em balão pyrex por 30 minutos à temperatura ambiente. Uma solução de 5% (m/m) de Pt(NH₃)₄Cl₂ foi adicionada, gota a gota, por 6 h à suspensão da zeólita aquecida a 80° C sob agitação. A suspensão foi resfriada até à temperatura ambiente, mantendo-se a agitação por 20 h, sendo após filtrada e lavada com água destilada a 50° C até ausência de cloretos. A amostra foi seca em estufa por 24 h a 120°

C. A zeólita trocada. Pt/Y foi colocada no balão Pyrex e trocada com solução de 25% (m/m) de Cu(NO₃)₂.14H₂O, adicionada gota a gota por 4 horas à temperatura ambiente sob agitação. A suspensão foi filtrada e seca a vácuo por 12 h.

Para observar as temperaturas de redução dos íons metálicos foi realizada análise de Redução a Temperatura Programada (TPR) em um equipamento em fluxo, que utiliza um microreator de quartzo em forma de U. Antes do início da redução, a zeólita com dupla troca foi pré-tratada a 300° C por 2 h. sob fluxo de argônio, de modo a remover toda água para não interferir na análise. A seguir, a amostra foi aquecida sob fluxo de 30 ml/min com uma mistura 1,74% de H₂/Ar e taxa de aquecimento de 10° C/min, de 25° C até 550° C, permanecendo nesta temperatura por mais 1 h. O consumo de H₂ foi monitorado contra temperatura, utilizando um detector de condutividade térmica.

Amostras da zeólita com Pt e Cu²⁺ foram utilizadas na impregnação com pirrol.

Inserção de pirrol e polimerização

A inserção de pirrol nos canais da matriz hospedeira foi realizada a partir das soluções 1, 8 e 16% (v/v) do pirrol em acetonitrila, sob agitação, por 48 e 72 horas. A formação do polipirrol (Ppy) ocorre quimicamente induzida pela presença do Cu²⁺ no retículo, especialmente nas supercavidades.

Caracterização

As medidas de EPR foram realizadas no Espectrômetro Bruker ESP 380-operando numa Banda-X com modulação de campo de 100 kHz. A amplitude de modulação foi de 0,5 mT. As medidas do sinal de ressonância, g, foram obtidas contra DPPH (diphenilpicril-hidrazina). Os espectros foram medidos à temperatura ambiente e simulados utilizando o software (Bruker Sinfonia) do equipamento Bruker.

As análises de FTIR foram feitas em um Espectrofotômetro Nicolet Magna IR-760 usando pastilha de KBr na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 1 cm⁻¹ e varredura de 128.

Análises de DRX foram feitas através de um Difrátmetro de Raios-X Miniflex da Rigaku (V= 15 KV, I= 30 mA) que utiliza radiação CuKα (λ=1,5418 Å). O intervalo angular, 2θ, de 5-70° usando passos de 1°/min.

Análises de MEV foram realizadas no aparelho Zeiss DSM 940. As amostras foram dispersas em etanol e tratadas em ultrassom. Gotas desta dispersão foram colocadas sobre o porta amostra e seca a vácuo, seguida da metalização.

Resultados e Discussão

Redução a Temperatura Programada (TPR)

A Figura 1 mostra as curvas de TPR da zeólita CuY e PtCuY após calcinação a 300°C.

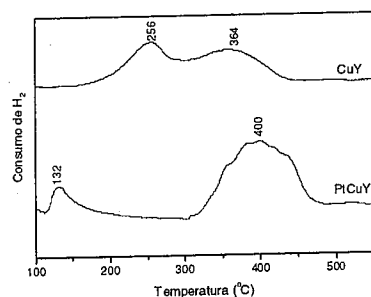


Figura 1 - Curvas de TPR das amostras CuY e PtCuY.

A curva de TPR CuY mostra dois picos na temperatura de 256 e 364°C, o primeiro pico corresponde à redução do Cu^{2+} a Cu^+ e o segundo pico a redução de Cu^+ a cobre metálico (Cu^0) (9,10)

A curva de TPR da amostra PtCuY após calcinação a 300°C mostra dois picos na temperatura de 132 e 400°C, o primeiro pico foi atribuído à redução da Pt^{2+} a Pt^0 e o segundo pico a redução de Cu^{2+} a Cu^0 . O sinal mais largo, deve-se, provavelmente, às duas etapas de redução do Cu^{2+} .

Ressonância Paramagnética de Elétron (EPR)

A Figura 2 mostra o perfil do espectro de EPR das amostras CuY, PtCuY e das amostras PtCuY com Ppy (8% v/v) obtidos após 2 e 3 dias de reação de polimerização.

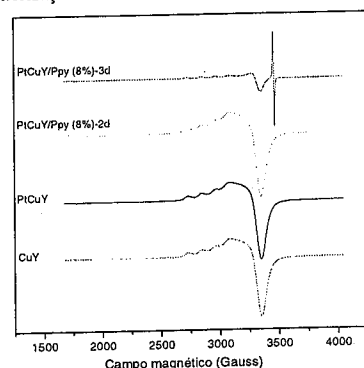


Figura 2 - Espectros de EPR das zeólitas Cu/Y, PtCu/Y e das amostras PtCu/Y/Ppy.

Nesta figura observam-se quatro ombros na região das hiperfinas paralelas, tanto no espectro da amostra CuY como no espectro do catalisador PtCuY. Este perfil é característico de Cu (II) em simetria axial, com resolução das quatro linhas da região paralela. Essa observação sugere que tanto a zeólita CuY, tratada a 300°C para eliminação de água intrazeolítica, quanto a amostra PtCuY, que foi analisada após redução a temperatura programada (TPR), apresentam os íons cobre com pouca mobilidade em seus sítios devido às interações hiperfinas bem definidas.

No espectro da amostra PtCuY/Ppy-2 d, a forma da linha EPR é pouco alterada, se comparada a do espectro do PtCuY. Pelo espectro de EPR não é observado o pico no intervalo $g = 2,0025 - 2,0028$, atribuído ao cátion radical polaron. O EPR é sensível aos elétrons desemparelhados e, de acordo com o mecanismo de reação descrito na literatura (11), ocorre primeiramente à formação do polipirrol neutro (sem elétrons desemparelhados, com banda de *gap* característica de um material isolante) e, posteriormente dá-se a oxidação do mesmo. Portanto, nestas condições de síntese (tempo e concentração de radicais) e análise (potência aplicada), o polaron não deve existir em concentração suficiente para ser detectado pela técnica.

Para o PtCuY/Ppy-3d, observa-se um sinal de radical orgânico com $g = 2,0028$, característico da presença de polarons, o que é coerente com o mecanismo oxidativo, evidenciando que está ocorrendo, a partir deste ponto, uma predominância da população de polarons.

Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional no infravermelho auxilia na identificação das interações específicas existentes entre o retículo da zeólita (matriz hospedeira-*host*) na região do infravermelho longínquo; na região do infravermelho próximo pode-se verificar a presença do polipirrol encapsulado (convidado-*guest*) (12) e/ou oligômeros do mesmo adsorvidos superficialmente (13).

A Figura 3 mostra os espectros de FTIR das amostras CuY e CuY após TPR, e dos catalisadores PtCuY e PtCuY após TPR.

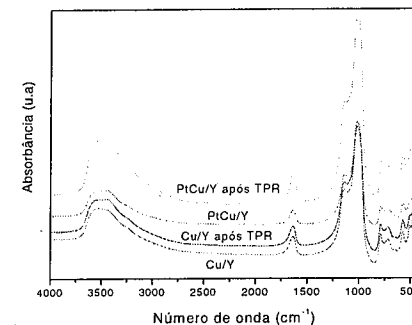


Figura 3 - Espectros FTIR das amostras.

Observa-se na Figura 3 que não houve mudança no perfil dos espectros das amostras após tratamento térmico. No espectro da CuY, a banda centralizada a 1635 cm^{-1} é atribuída à vibração de deformação (H-O-H) da água estrutural ligada na superfície do grupo silanol. Nakayama et al (14) estudando a inserção de polipirrol em zeólita Y, encontraram também a vibração de deformação (H-O-H) na zeólita.

Observa-se na região de 900 a 1300 cm^{-1} uma banda larga com um máximo a 1015 cm^{-1} e um ombro definido a 1153 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas ao retículo da zeólita (14 - 16). É também observada a banda a 789 cm^{-1} atribuída ao silicato presente na zeólita (14).

Na Figura 4 são apresentados os espectros das amostras polimerizadas a partir das soluções 1, 8 e 16% (v/v) de pirrol em acetonitrila nos tempos de 2 e 3 dias de reação. Além das bandas atribuídas às zeólitas, observam-se bandas a aproximadamente 1712 e 1469 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos do anel pirrólico e uma banda a 1541 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos C-C e C-N do anel (17). Os picos na faixa de 900 a 1200 cm^{-1} também são atribuídos às vibrações do anel pirrólico.

Em todas as amostras obtidas no presente trabalho, foi constatada a presença dos ombros centrados a 1563 e 1715 cm^{-1} na banda a 1635 cm^{-1} no espectro de FTIR, aos quais atribuiu-se a presença de polipirrol intra e extra zeolítico, respectivamente. O primeiro ombro é resultante de uma absorção atribuída ao polímero encapsulado (Opye) em uma forma oxidada, seja cátion-radical (polaron) ou um dicátion-radical (bipolaron), ambas formas condutoras e o segundo a oligômeros ou cadeias poliméricas adsorvidas superficialmente. (Opys)

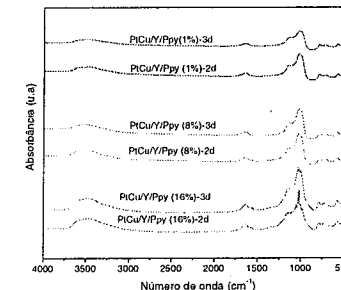


Figura 4 - Espectros de FTIR dos nanocompósitos obtidos a partir das soluções de 1, 8 e 16% (v/v) de pirrol em acetonitrila.

A intensidade destes dois ombros depende da variação dos parâmetros reacionais. Com o objetivo de quantificar as duas diferentes contribuições espectroscópicas (1563 e 1715 cm^{-1}) dos espectros FTIR dos nanocompósitos foi realizado um tratamento de decomposição em funções primitivas gaussianas da banda localizada na região de 1800 a 1500 cm^{-1} . Para os cálculos foram assumidas três diferentes contribuições espectroscópicas, centradas aproximadamente a 1715 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} e 1563 cm^{-1} . O tratamento foi aplicado a partir do espectro vibracional normalizado, utilizando um algoritmo baseado no método dos mínimos quadrados. Portanto, as áreas dos ombros são relativas e os posicionamentos dos ombros decompostos foram ajustados pelo programa Origin® 5.0 de tal forma que a curva simulada seja a mais próxima possível da experimental.

A tabela 1 mostra os resultados das frações espectroscópicas calculadas para todas as amostras analisadas.

Tabela 1 - Resultados da decomposição em funções primitivas gaussianas, da banda centralizada a 1635 cm^{-1} , mostrando as frações espectroscópicas das diferentes contribuições.

Tempo (dias)	Fração 1715 cm^{-1} (%)	Fração 1635 cm^{-1} (%)	Fração 1563 cm^{-1} (%)	Razão das frações $1715/1563$ (%)
Solução de 1% (v/v) de pirrol em acetonitrila				
2	29,0	24,2	46,8	0,62
3	20,1	19,8	60,1	0,33
Solução de 8% (v/v) de pirrol em acetonitrila				
2	16,7	58,3	25,0	0,67
3	36,0	25,3	38,7	0,93
Solução de 16% (v/v) de pirrol em acetonitrila				
2	40,7	32,3	27,0	1,50
3	44,0	30,0	26,0	1,69

Observou-se que a fração espectroscópica atribuída à água intrazeolítica oscilou entre as diferentes amostras. Esse fato pode ser explicado, considerando-se que a zeólita é fortemente higroscópica e, apesar do tratamento térmico uniforme e do armazenamento com P_2O_5 , ao qual todo o material foi submetido, as manipulações foram realizadas em tempos diferentes, o que provavelmente originou diferenças durante as sínteses.

As amostras polimerizadas a partir das soluções 1 e 8% (v/v) de pirrol em acetonitrila possuem, nos tempos de reação estudados, contribuições espectroscópicas de Ppye maiores, sendo os valores das razões entre as duas contribuições consideradas ($1715\text{ cm}^{-1}/1563\text{ cm}^{-1}$), menores que 1.

As amostras polimerizadas a partir da solução mais concentrada 16% (v/v) de pirrol em acetonitrila apresentaram valores de razões superiores a 1. Portanto, nas condições experimentais utilizadas, concentrações maiores de pirrol favorecem o aumento da fração de Opys.

Este fato é devido, provavelmente, à dificuldade, em tempos menores e maiores concentrações, de difusão do pirrol para os sítios de Cu (II) do hospedeiro (supercavidade).

Observou-se pelos resultados da Tabela 1 uma tendência: a solução de pirrol mais concentrada favorece, a formação de OPys, enquanto que as soluções mais diluídas favorecem a formação de Ppye.

Difração de Raios X (DRX)

A Figura 5 mostra os difratogramas obtidos para as amostras NaY, CuY, e dos PtCuY após TPR.

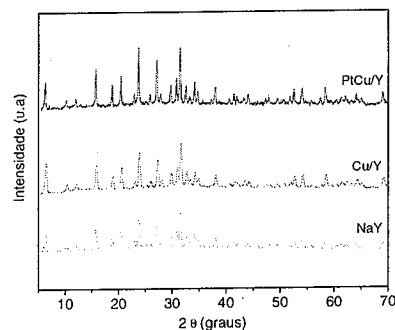


Figura 5 - DRX das amostras

Observa-se pelo DRX que não houve diferença significativa na posição dos picos, uma vez que a estrutura cristalina é determinada pelas conexões dos tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , sugerindo que a matriz zeolítica manteve a sua cristalinidade.

A Figura 6 mostra os difratogramas de Raios-X para os nanocompósitos obtidos com 1, 8 e 16% de solução de pirrol em acetonitrila.

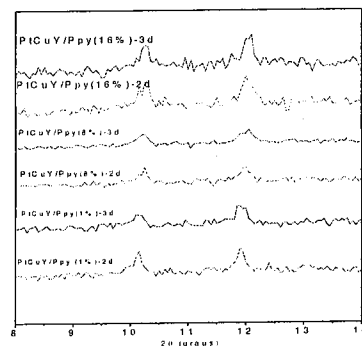


Figura 6- DRX dos nanocompósitos

A comparação das intensidades de dois picos situados a $2\theta \sim 10^\circ$, atribuído ao plano (2 2 0) e $2\theta \sim 12^\circ$, atribuído ao plano (3 3 1) nas amostras, qualificam, segundo esta técnica, a presença ou não de material orgânico encapsulado.

Se a intensidade do pico atribuído ao plano (3 3 1) for maior que a do pico (2 2 0), existe material orgânico encapsulado, caso contrário, trata-se da amostra PtCuY sem materiais orgânicos incorporados ou detectáveis pela técnica (18).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 7 mostra as microscopias eletrônicas de varredura das amostras NaY, CuY, PtCuY e PtCuY(TPR)/polipirrol. Observam-se um pequeno aumento no estado de agregação dos grãos de zeólita após as trocas iônicas.

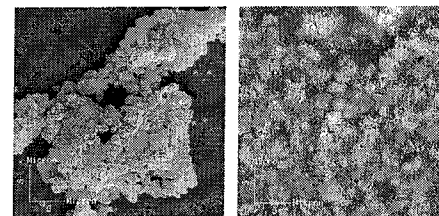
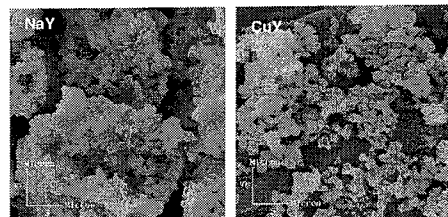


Figura 7 – MEV das amostras

Na microscopia da amostra após TPR PtCuY(TPR) e polimerizado com pirrol são observadas algumas alterações como o aumento do tamanho de grão, e pequenos pontos brilhantes dispersos de forma relativamente homogênea em volta dos grãos, indicando a redução da Pt na superfície externa dos grãos. Pode-se ainda notar o crescimento de polipirrol em torno dos grãos.

Conclusões

Pelos resultados do TPR foi observado que na amostra CuY a redução dos íons cobre ocorre em dois passos: $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^0$ enquanto que na amostra PtCuY a redução dos íons cobre ocorre somente em um passo detectável pelo TPR.

Foi detectado por EPR o sinal de radical orgânico com $g = 2,0028$, característico da presença de polarons após 3 dias de reação, evidenciando que está ocorrendo, a partir deste ponto, uma predominância da população de polarons.

Por FTIR conclui-se que as intensidades dos ombros característicos para o polipirrol encapsulado em uma forma oxidada, seja cátion radical (polaron) ou um dicátion-radical (bipolaron) (1563 cm^{-1}) e oligômeros e/ou polipirrol superficialmente adsorvidos (1715 cm^{-1}) dependem da variação dos parâmetros reacionais. O que foi confirmado pela variação das frações espectroscópicas destes dois ombros.

A comparação das intensidades dos dois picos de DRX situados em $2\theta \sim 10^\circ$ atribuído ao plano 220 e $2\theta \sim 12^\circ$ atribuído ao plano 331 nos catalisadores, qualificam segundo esta técnica, a presença ou não de material orgânico encapsulado. Se a intensidade do pico atribuído ao plano 331 for maior que a do pico 220, existe material orgânico encapsulado, caso contrário, trata-se de uma material PtCuY sem material orgânico incorporados ou detectáveis, corroborando com as análises do FTIR.

De acordo com os resultados das contribuições espectroscópicas, a tendência observada é que a solução mais concentrada favorece a formação dos oligômeros e/ou polímeros superficialmente adsorvidos, enquanto que as soluções mais diluídas favoreçam o encapsulamento polimérico.

Por MEV observou-se que tanto as amostras NaY, CuY quanto a PtCuY não apresentam diferenças morfológicas relevantes. Nota-se apenas um pequeno aumento no estado de agregação dos grãos de zeólita após as trocas iônicas. Na amostra PtCuY(TPR)/PPy8%-3d são observadas algumas alterações como o aumento do tamanho de grão, e pequenos pontos brilhantes dispersos de forma relativamente homogênea em volta dos grãos, indicando a redução da Pt na superfície externa dos grãos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq-CT-ENERG processo: 551423/2001-3, CT-ENERG-FINEP-PETROBRÁS (convênio nº 0956/2002) pelo suporte financeiro, ao CNPq pelas bolsas e ao NUCAT /COPPE/UFRJ pelas análises de TPR e DRX.

Referências Bibliográficas

1. W. M. H. Sachtler; Z. Zhang, *Advances in Catalysis*, **1993**, 39, 129.
2. D. Barthomeuf, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **1996**, 38, 521.
3. D. Murphy; P. Massiani; R. Franck, *Studies In Surface Science And Catalysis*, **1997**, 105, 639.
4. M. Huang; A. Adnot; S. Kaliaguine, *Journal of Catalysis*, **1992**, 137, 322.
5. C. Besoukhanova; J. Guidot; D. Barthomeuf, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **1981**, 77, 1595.
6. V.B.Kazansky; V. Borovkov; N. Yu., Sokolova; N.I. Jaeger; Schulz-, Eklöf., *Catalysis Letters*, **1994**, 23, 263.
7. W. J. Reagan; A. W. Chester; G. T. Kerr, *Journal of Catalysis*, **1991**, 69, 89.
8. Z. Zhang; W.M.H. Sachtler; H. Chen, *Zeolites*, **1990**, 10 1990.
9. R. G. Herman; J.H. Lunnsford; H. Beyer; P.A., Jacob, J.B. Uytterhoeven, *Journal Phys. Chem.* **1975**, 79 2388.
10. J. O. Petunchi; W. K. Hall, *Journal Catalyst*, **1983**, 80 403.
11. J. M. Graeme, *J. Chem. Soc. Faray Trans.* **1994**, 90, 2579.
12. T. Bein; P. Enzel, *Angel. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1692.
13. M. Sánchez, T. Blasco, *Journal Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3443.
14. M. Nakayama, *Synthetic Metals*, **2002**, 128, 57.
15. S. Nakagaki, *Colloids and Surface A*, **2000**, 168, 261.
16. M. Nakayama, *Synthetic Metals*, **2003**, 138, 419.

17. R. L. Shiriner; *The Systematic Identification of Organic Compounds* ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc, 1997, cap. 6: Spectrometric Methods, 134.
18. M. Nakayama, *Synthetic Metals*, 2003, 138. 419.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Síntesis selectiva de mentol a partir de citral en una sola etapa.

Andrés F. Trasarti, Alberto J. Marchi, Horacio M. Cabral y Carlos R. Apesteguía*

*Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica-INCAPE (UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina.
e-mail: capesteg@fiqus.unl.edu.ar*

Resumen

Se estudió la síntesis selectiva de mentoles a partir de citral en un proceso de una etapa empleando catalizadores bifuncionales metal/ácido. La conversión directa de citral a mentoles involucra tres reacciones consecutivas: (1) hidrogenación de citral a citronelal; (2) isomerización/ciclización de citronelal a isopulegolos; (3) hidrogenación de isopulegolos a mentoles. Las reacciones (1) y (2) se estudiaron empleando diferentes catalizadores monometálicos y óxidos mixtos ácidos, respectivamente. Ni y Pd fueron los metales más selectivos para la reacción (1), mientras que sólidos ácidos conteniendo sitios ácidos tanto de Lewis como de Brønsted, tales como zeolita HBeta (H-BEA) y Al-MCM-41, promovieron eficientemente la reacción (2). En base a estos resultados, se prepararon y evaluaron en la síntesis de mentoles a partir de citral tres catalizadores bifuncionales: Pd(1%)/H-BEA, Ni(3%)/H-BEA y Ni(3%)/Al-MCM-41. El mejor catalizador fue Ni(3 %)/Al-MCM-41, el cual produjo un rendimiento a mentoles de aproximadamente 90% y un 70-75 % de (±)-mentol racémico en la mezcla de mentoles.

Abstract

The selective synthesis of menthols from citral in a one-step process was studied on bifunctional metal/acid catalysts. Direct conversion of citral to menthols involves three consecutive reactions: (1) citral hydrogenation to citronellal; isomerization/ciclyzation of citronellal to isopulegols; (3) isopulegol hydrogenation to menthols. Reactions (1) and (2) were studied using different monometallic catalysts and acidic mixed oxides, respectively. Ni and Pd were the most selective metals for reaction (1) while acid solids containing both Lewis and Brønsted acid sites, such as zeolite HBeta (H-BEA) and Al-MCM-41, efficiently promoted reaction (2). In basis of these results, three bifunctional catalysts were prepared and tested for menthol synthesis from citral: Pd(1%)/H-BEA, Ni(3%)/H-BEA y Ni(3%)/Al-MCM-41. The best catalyst was Ni(3%)/Al-MCM-41, which yielded about 90% menthols and gave 70-75% of racemic (±)-menthol into the menthol mixture.

Introducción

El mentol es de gran interés en la industria debido a su aplicación en productos farmacéuticos, cosméticos y en la industria alimenticia. El mentol (2-isopropil-5-metil-ciclohexanol) es un terpenoide con tres centros quirales, lo que lleva a la existencia de cuatro enantiómeros: mentol, isomentol, neomentol y neo-isomentol. Cada uno de estos enantiómeros posee dos isómeros ópticos (las formas levógira o (-) y dextrógira, o (+)), con lo cual se tienen ocho isómeros posibles. De todos ellos, sólo el (-)-mentol posee las propiedades organolépticas deseadas. Sin embargo la mezcla racémica, (±)-mentol,

también puede utilizarse, aunque posee un menor efecto que el (-)-mentol puro. La mayor parte del mentol es producido por cristalización a partir de aceite de menta, aunque también es producido por síntesis a partir de timol, Haarman & Reimer, y de mircenol, Takasago International Corp. (1-3).

Un esfuerzo considerable a sido dedicado a la producción de (-)-mentol sintético a partir de otras materias primas (4). En este trabajo se informa por primera vez la síntesis de mentoles, con elevada selectividad, a partir de citral en un proceso de una única etapa. Este involucra la hidrogenación inicial de citral a

citronelal, seguida de la isomerización de citronelal a isopulegoleos, los que finalmente se hidrogenan a los correspondientes mentoles. La producción de mentoles a partir de citral es una ruta de síntesis atractiva ya que se trata de una materia prima renovable, que es obtenida principalmente por destilación de aceites esenciales, por ejemplo *lemongrass*, que contiene 70-80% de citral.

En la literatura científica existen numerosos trabajos que estudian, de forma separada, cada una de las tres etapas mencionadas anteriormente. Por ejemplo, la hidrogenación selectiva de citral fue ampliamente investigada sobre diferentes catalizadores metálicos, ya sea para producir geraniol/nerol o citronelal y citronelol (5). Asimismo, la isomerización de citronelal a isopulegol se estudió utilizando tanto catalizadores ácidos sólidos como líquidos (6-9). También se ha informado recientemente la síntesis de mentoles a partir de citronelal, en una etapa, utilizando catalizadores bifuncionales (10). En este trabajo, se desarrollaron catalizadores bifuncionales, con sitios metálicos y ácidos, que promueven selectivamente la conversión directa de citral a mentoles. En un primer paso se seleccionaron los metales que permiten hidrogenar selectivamente el citral a citronelal. Luego, se estudió la ciclización de citronelal a isopulegol sobre diferentes catalizadores ácidos. En base a los resultados obtenidos en las etapas anteriores, se diseñaron y prepararon catalizadores bifuncionales, que fueron ensayados en la conversión de citral. El mejor catalizador resultó ser Ni/Al-MCM-41, el cual produce alrededor de 90% de mentoles, conteniendo un 70-75% de (\pm)-mentol.

Experimental

Catalizadores.

Se prepararon seis catalizadores monometálicos de Pt(0.3%), Pd(0.7%), Ir(1%), Ni(12%), Co(12%) y Cu(12%) soportados sobre SiO₂ en polvo (Grace 62, 99.7%, S_g = 230 m²/g; V_p = 0.49 cm³/g), por el método de impregnación a humedad incipiente a 30°C. Para preparar el catalizador de Pt/SiO₂ se utilizó una solución acuosa Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (Alfa), mientras que en el caso de Ir/SiO₂ se utilizó H₂IrCl₆. En los otros cuatro casos se utilizaron los correspondientes nitratos de Pd, Co, Ni y Cu. Después de la impregnación, los sólidos fueron secados en estufa durante la noche a 90°C y luego tratados térmicamente en N₂ a 400°C. Finalmente, fueron reducidos en H₂ puro a 400°C por 2 h.

Los catalizadores ácidos utilizados fueron Al-MCM-41, Cs-HPA, ZnO/SiO₂ y zeolita Beta (H-BEA). Al-MCM-41 (Si/Al=10) se sintetizó mediante la técnica de Edler and White (11). Se obtuvo un sólido con una superficie específica de 690 m²/g y un diámetro medio de poro de 3 nm. ZnO(25%)/SiO₂ se preparó por impregnación a humedad incipiente a 30°C, empleando una solución de ZnCl₂ (Riedel de Haën, 98.5%) como agente impregnante y SiO₂ Grace 62 como soporte.

Después de la impregnación, la muestra fue secada durante la noche a 90°C y luego tratada en aire a 400°C por 2 horas. Cs-HPA (Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀, S_g = 130 m²/g) fue preparado por precipitación agregando lentamente una solución acuosa de Cs₂CO₃ (Sigma) a una solución acuosa de H₃PW₁₂O₄₀.6H₂O (HPA, Merck p.a). El precipitado obtenido fue filtrado y secado durante la noche a 90°C. Luego fue calcinado en aire a 300°C por 4 h. La H-BEA utilizada es una zeolita comercial (Zeocat PB, Si/Al = 25, S_g = 630 m²/g), la cual se calcinó en aire a 500°C por 4 horas, previo a los experimentos de actividad catalítica.

Los catalizadores bifuncionales Ni(3%)/Beta y Ni(3%)/Al-MCM-41 fueron obtenidos por impregnación a humedad incipiente a 30°C, usando una solución acuosa de Ni(NO₃)₂ (Alfa) como agente impregnante. Luego de la impregnación, los sólidos obtenidos fueron secados en estufa a 90°C durante la noche y después tratados térmicamente en aire a 400°C. Finalmente, fueron reducidos en H₂ puro a 450°C por 2 h.

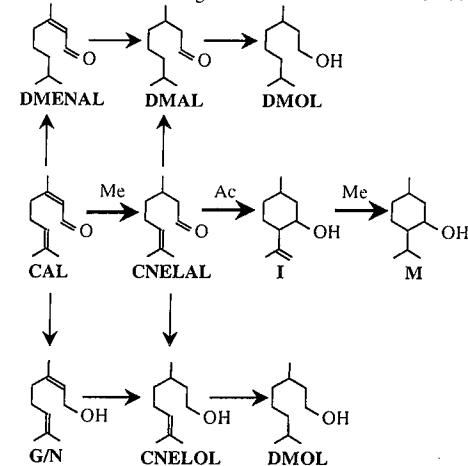
Los catalizadores metálicos fueron caracterizados por quimisorción de hidrógeno y reducción a temperatura programada (RTP). La estructura cristalina de los óxidos fue determinada por difracción de rayos X (DRX) usando un difractómetro Shimadzu XD-D1 y radiación CuK α . La superficie específica fue medida por fisiorción de N₂ a -196°C. Las composiciones elementales se midieron por absorción atómica (AA). La densidad de sitios ácidos fue determinada por desorción a temperatura programada (DTP) de NH₃, preadsorbido a 100°C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La concentración de NH₃ en el efluente fue medida por espectrometría de masas con un equipo Baltzers Omnistar. La naturaleza de los sitios ácidos fue determinada por espectroscopía de infrarrojo (IR) de piridina adsorbida. Los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente con un espectrómetro Shimadzu FTIR-8101 M, después de la adsorción de piridina a temperatura ambiente y subsiguientes evacuaciones a 25, 150, 300 y 450°C.

Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor Parr 4843, usando isopropanol o tolueno (Cicarelli p.a.) como solventes. La hidrogenación de citral (Aldrich, 98%) se llevó a cabo a 70 y 120 °C, a 10 bar, con 150 ml de solvente, 10 ml de citral y 0.2-1 g de catalizador. Previo al ensayo de actividad catalítica, las muestras fueron activadas *ex-situ* en flujo de H₂ puro y trasvasadas en atmósfera inerte al reactor Parr. La isomerización de citronelal (Sigma, 95%) y la conversión de citral (Aldrich, 98%) a mentoles fue estudiada a 70°C y 10 bar, cargando el reactor Parr con 150 ml de tolueno, 2 ml de citronelal o citral y 0.2 g de catalizador. La evolución de las concentraciones de productos y reactivos en el tiempo fue seguida *ex-situ* por cromatografía gaseosa, usando un cromatógrafo Agilent 6850 GC, equipado con detector de ionización de llama, programador de temperatura y una columna capilar

Innowax (Agilent) acoplada a otra columna capilar Supelco α -DEX, ambas de 30 m de longitud. Las muestras fueron tomadas del sistema de reacción utilizando una cámara presurizada para evitar cambios de concentración por variaciones bruscas de presión.

Resultados y Discusión

El esquema general de reacción para la conversión de citral se muestra en Figura 1. El camino de reacción de



citral a mentoles, que es el de interés, involucra tres

Figura 1. Esquema de reacción para la conversión de citral. DMENAL: 3,7-dimetil-2,3-octenal; DMAL: 3,7-dimetil-2-octenal; DMOL: 3,7-dimetil-2-octanol; CAL: E,Z-Citral; CNEAL: (\pm)-citronelal; I: isopulegoleos; M: mentoles; G/N: geraniol/nerol; CNELOL: citronelol; Me: sitios metálicos; Ac: sitios ácidos.

etapas consecutivas: [1] hidrogenación de E,Z-citral (CAL) a (\pm)-citronelal (CNEAL), catalizada por metales (Me); [2] isomerización/ciclización de (\pm)-citronelal a isopulegoleos (I), catalizada por ácidos (Ac); [3] hidrogenación de isopulegoleos a mentoles (M), catalizada por metales. La Figura 1 también muestra que es posible obtener, por hidrogenaciones sucesivas, otros productos no deseados, como geraniol/nerol (G/N), citronelol (CNELOL), 3,7-dimetil-2-octenal (DMAL), 3,7-dimetil-2-octanol (DMOL) y 3,7-dimetil-2,3-octenal (DMENAL). En síntesis, la transformación selectiva de citral a mentoles requiere de catalizadores bifuncionales que sean capaces no solo de promover las reacciones de hidrogenación/isomerización de citral a mentoles, etapas [1]-[3], sino también minimizar las reacciones de hidrogenación en paralelo de citral a geraniol/nerol y a 3,7-dimetil-2,3-octenal y de citronelal a citronelol y a

3,7-dimetil-2-octenal. En otras palabras, desde un punto de vista cinético, la formación selectiva de mentoles a partir de citral requiere que la velocidad de hidrogenación de citral a citronelal sea mucho mayor que la de hidrogenación a los isómeros geraniol/nerol y a 3,7-dimetil-2,3-octenal y que la velocidad de isomerización de citronelal a isopulegol sea mucho mayor que las velocidades de hidrogenación a 3,7-dimetil-2-octenal y citronelol.

Hidrogenación de citral a citronelal

La caracterización de los catalizadores metálicos estudiados para la hidrogenación selectiva de citral a citronelal, primera etapa, se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización por DRX, RTP, BET y quimisorción de H₂ de los catalizadores metálicos soportados sobre SiO₂.

Catalizador	Precursor óxido	T _{Max} °C	S _p m ² /g	V(H ₂) ^(a) cm ³ /mol
Ni/SiO ₂	NiO	390	250	0.53
Cu/SiO ₂	CuO	250	218	0.08
Co/SiO ₂	CoO	380	240	0.16
Pt/SiO ₂	---	---	280	1.49
Pd/SiO ₂	PdO	120	250	1.98
Ir/SiO ₂	---	130	230	1.95

(a) H₂ quimisorbido irreversiblemente

Empleando DRX se determinó que, en general, la descomposición de las sales metálicas, depositadas sobre la sílice de alta superficie específica, condujo a la formación de los correspondientes óxidos cristalinos. Sin embargo, en el caso de la muestra Pt/SiO₂, el pretratamiento térmico en N₂ produjo una reducción casi total del metal presente. Los perfiles de RTP (no mostrados aquí) confirmaron que todos los óxidos pueden ser completamente reducidos al correspondiente metal en las condiciones de activación utilizadas en este trabajo. No se observaron cambios significativos de la superficie específica de la sílice, luego de la impregnación y tratamiento en N₂ a alta temperatura, independientemente de la carga y del tipo de metal utilizados. La Tabla 1 muestra que el volumen de H₂ quimisorbido irreversiblemente, por mol de metal, es mucho mayor en el caso de los metales nobles, Pt, Pd e Ir, que en el caso de los metales no nobles. Para estos últimos, la quimisorción es máxima para el Ni, mientras que el Cu y el Co tienen valores menores y más próximos entre sí.

Los catalizadores de Tabla 1 fueron probados en la hidrogenación del citral a 120°C, usando isopropanol como solvente. En todos los casos, se observaron sólo productos que pueden ser formados en las sucesivas etapas de hidrogenación de citral (Fig. 1); isopulegol

nunca fue detectado, indicando la ausencia de sitios ácidos superficiales en el soporte. La selectividad máxima a citronelal así como las selectividades obtenidas a los 60 minutos de reacción para cada catalizador se muestra en Tabla 2.

Tabla 2. Selectividad en la hidrogenación de citral [T=120°C, P=10 bar, W_{cat}=1 g, Citral:Isopropanol=2:150 (ml)].

Catalizador r	S _{Máx} (a)	S ₆₀ (b)		
		CNELAL	G/N	Otros
Ni/SiO ₂	0.99	0.97	0	0.03
Cu/SiO ₂	0.53	0.53	0.41	0.06
Co/SiO ₂	0.14	0.11	0.81	0.08
Pt/SiO ₂	0.59	0.59	0.25	0.16
Pd/SiO ₂	0.91	0.71	0.00	0.29
Ir/SiO ₂	0.50	0.32	0.60	0.08

(a) Selectividad máxima a citronelal;

(b) Selectividad a 60 minutos de reacción

Los catalizadores Pd/SiO₂ y Ni/SiO₂ inicialmente hidrogenan de manera selectiva el enlace conjugado C=C de la molécula de citral, dando selectividades máximas a citronelal mayores al 90%. Es decir, tanto con Ni como con Pd se verifica que la velocidad de hidrogenación a citronelal es mayor que a geraniol/nerol y a 3,7-dimetil-2,3-octenal. A mayores tiempos de reacción, la selectividad a citronelal disminuye, en ambos casos, ya que éste es hidrogenado a citronelol, en el caso de Ni/SiO₂, y a 3,7-dimetiloctanal, en el caso de Pd/SiO₂. Sin embargo, es importante señalar que la conversión de citronelal a citronelol con Ni/SiO₂ es mucho más lenta que la de citronelal a 3,7-dimetiloctanal con Pd/SiO₂. En contraste, el catalizador de Co/SiO₂ promueve preferencialmente la hidrogenación inicial del grupo funcional C=O de la molécula de citral, dando selectivamente los isómeros geraniol y nerol. Finalmente, los catalizadores Pt/SiO₂, Ir/SiO₂ y Cu/SiO₂ mostraron un comportamiento intermedio, ya que las velocidades de hidrogenación a citronelal y geraniol/nerol fueron similares, de manera tal que la selectividad inicial a citronelal fue aproximadamente 50-60% con estos catalizadores. En base a estos resultados, se concluye que los metales potencialmente aptos para promover selectivamente la primera etapa de la conversión de citral a mentol (Fig. 1) son Ni y Pd.

Isomerización de citronelal a isopulegol

En esta segunda parte, se estudió la isomerización de citronelal a isopulegol considerando varios catalizadores ácidos diferentes. Esta reacción ha sido investigada empleando zeolitas (6), SiO₂-Al₂O₃ y SiO₂-TiO₂ (7),

zirconio sulfatada (8) y ZnBr₂/SiO₂ (9). La exacta naturaleza de los sitios activos requeridos para catalizar eficientemente la ciclización de citronelal a isopulegol es aún tema de discusión. Mientras algunos autores afirman que la reacción puede ser llevada a cabo fácilmente sobre sitios ácidos de Lewis (7,9), otros correlacionan la actividad de ciclización con los sitios ácidos de Brønsted

Tabla 3. Conversión de citronelal a isopulegol [70°C, 5 bar, W_{cat}=200 mg, Citronelal:Tolueno=2:150 (ml)].

Catalizador	X (10 min) (%)	T (X=100%) (min)
H-BEA	95	25
Al-MCM-41	89	25
ZnO/SiO ₂	28	170
Cs-HPA	16	110

accesibles (6). Por otra parte, se ha determinado que el uso de sólidos superácidos no es aconsejable debido a que promueven reacciones laterales como craqueo, deshidratación y eterificación. En este trabajo se emplea un óxido mixto conteniendo únicamente sitios ácidos de Brønsted (Cs-HPA), otro que tiene solamente sitios ácidos de Lewis (ZnO/SiO₂) y dos que poseen tanto sitios de Lewis como de Brønsted (H-BEA y Al-MCM-41).

Los ensayos catalíticos mostraron que los cuatro catalizadores formaban isopulegol como producto principal. Para seleccionar entre ellos, se comparó su actividad en la isomerización de citronelal a isopulegol. Los datos de conversión de citronelal a un dado tiempo de reacción y el tiempo al que se alcanza la conversión total de citronelal se muestran en Tabla 3.

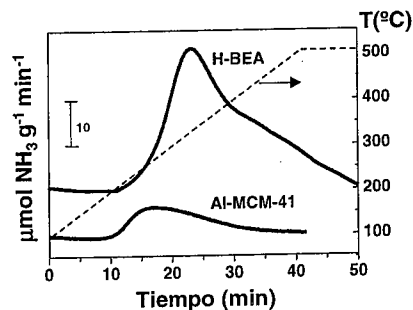


Figura 2. DTP de NH₃ (10°C/min) para zeolita Beta (H-BEA) y Al-MCM-41

Los resultados de Tabla 3 muestran que la velocidad de ciclización del citronelal sigue el patrón: H-BEA ≅

Al-MCM-41 > Cs-HPA > ZnO/SiO₂. Por lo tanto, los sólidos seleccionados para promover la ciclización de citronelal a isopulegol fueron H-BEA y Al-MCM-41. La acidez superficial de estos sólidos fue investigada en detalle. Se midió, en efecto, la densidad total de sitios ácidos y la relación de sitios ácidos de Lewis y Brønsted (L/B) sobre la superficie de H-BEA y Al-MCM-41 a partir de los datos obtenidos por DTP de NH₃ adsorbido a 100°C y FTIR de piridina adsorbida a 150°C. El objetivo fue comparar la acidez de ambos sólidos y determinar su influencia sobre la etapa de isomerización de citronelal a isopulegol. Los resultados obtenidos se dan en Figura 2 y Tabla 4. De los mismos se infiere que la zeolita H-BEA tiene tanto una mayor concentración total de sitios

Tabla 4. Densidad de sitios ácidos de Brønsted y Lewis y relación de sitios de Lewis a Brønsted por FTIR de piridina desorbida a 150°C.

Catalizador	A _T		L/B
	(μmol/g)	(μmol/m ²)	
H-BEA	220	0.36	1.2
Al-MCM-41	56	0.07	1.8

A_T: concentración total (Brønsted+Lewis) de sitios ácidos; L/B: relación de sitios de Lewis a sitios de Brønsted.

ácidos como una mayor densidad de sitios ácidos fuertes en comparación con Al-MCM-41. En contraste, la relación de sitios ácidos de Lewis a Brønsted (L/B) es mayor en Al-MCM-41 que en H-BEA. En acuerdo con nuestros resultados, Chuah et al. (8) determinaron que óxidos mixtos con acidez Lewis fuerte y acidez Brønsted débil poseen una buena actividad y selectividad para la isomerización de citronelal a isopulegol. El mecanismo de isomerización/ciclización propuesto en dicho trabajo implica inicialmente una adsorción fuerte del citronelal sobre los sitios ácidos de Lewis, seguida por una protonación desde los sitios ácidos de Brønsted. La mayor actividad de H-BEA y Al-MCM-41, respecto de Cs-HPA y ZnO/SiO₂, es consistente con la suposición de que tanto sitios de Lewis como de Brønsted son necesarios para catalizar eficientemente la ciclización de citronelal. Además, se confirma que no es necesaria una alta concentración de sitios ácidos fuertes para que la isomerización de citronelal a isopulegol tenga lugar.

Conversión de citral a mentol en una única etapa

En base a los resultados obtenidos en la hidrogenación de citral a citronelal y en la isomerización de citronelal a isopulegol, tres catalizadores bifuncionales diferentes fueron preparados: (a) Pd(1%)/H-BEA; (b) Ni(3%)/H-BEA; (c) Ni(3%)/Al-MCM-41. Estos catalizadores fueron ensayados en la conversión de citral a mentoles a 70°C y 5 bar, usando tolueno como solvente.

En todos los casos se alcanzó conversión total del citral en menos de 6 horas. Los rendimientos en los productos detectados se muestran en Tabla 5. El catalizador Pd/H-BEA da mentoles y 3,7-dimetiloctanal con rendimientos similares, confirmando que el Pd es muy activo para la hidrogenación del enlace C=C aislado de la molécula de citronelal. Es decir, con Pd no se cumple la segunda condición requerida para la conversión selectiva de citral a mentoles ya que la velocidad de isomerización de citronelal a isopulegol no es mucho mayor que la de

Tabla 5. Rendimientos de los productos obtenidos en la conversión de citral a mentoles [70°C, 5 bar, W_{cat}=200 mg, Citral:Tolueno=2:150 (ml)].

Catalizadores	Rendimientos (%)			
	Mentoles	DMAL	Isopulegoles	Otros
Pd/H-BEA	22.0	25.8	18.5	33.7
Ni/H-BEA	81.0	0.0	0.0	19.0
Ni/Al-MCM-41	89.2	0	0	10.8

hidrogenación a 3,7-dimetiloctanal. Por otra parte, aún a 100% de conversión del citral, se tiene una importante cantidad de isopulegoles sin reaccionar y alrededor de un 30% de compuestos provenientes de reacciones laterales indeseables, como por ejemplo craqueo, decarboxilación e hidrogenólisis. Los catalizadores Ni/H-BEA y Ni/Al-MCM-41 resultaron mucho más selectivos a mentoles que el catalizador Pd/H-BEA. En general, a diferencia de lo que ocurre con los catalizadores de Pd, con los catalizadores de Ni no se detectó la formación de 3,7-dimetiloctanal a partir de citronelal y la conversión de isopulegoles a mentoles fue total a 100% de conversión del citral (Tabla 5). En realidad, ninguno de los productos no deseados en la hidrogenación de citral o (±)-citronelal, esto es geraniol/nerol, citronelol, 3,7-dimetil-2,3-octenal y 3,7-dimetiloctanal, se detectaron con los catalizadores de Ni. En otras palabras, estos catalizadores a base de Ni combinan satisfactoriamente las funciones de hidrogenación e isomerización necesarias para promover el camino de reacción deseado (Fig. 1). En Ni/H-BEA y Ni/Al-MCM-41 el citral fue totalmente convertido a citronelal en menos de 80 minutos. La concentración de citronelal se mantiene muy baja durante todo el experimento, ya que es rápidamente convertido a isopulegoles sobre los sitios ácidos del soporte. Luego los isopulegoles son totalmente hidrogenados a mentoles sobre la superficie del Ni metálico. Sin embargo, es importante señalar que se observó la formación de compuestos secundarios en ambos catalizadores de Ni, aunque con un rendimiento mucho menor que en el caso del catalizador de Pd. Es probable que la menor producción de compuestos livianos se deba al hecho de que el Ni es menos activo

que el Pd en reacciones de hidrogenólisis y decarbonilación (12), por lo que sería esperable que la mayor cantidad de subproductos de reacción provenga de las reacciones de craqueo sobre los sitios ácidos del soporte. Precisamente, cuando se utiliza Al-MCM-41, el rendimiento en subproductos livianos disminuye, en acuerdo con la menor acidez de este óxido mixto respecto de la zeolita Beta. La distribución de isómeros del mentol se da en Tabla 6. Es importante destacar que nunca se detectó (±)-neoisomentol, producto no deseado, en la mezcla de mentoles. Sobre Pd/H-BEA, la mezcla racémica de (±)-mentol representa menos del 40%, la cual es mucho menor que la concentración de equilibrio de la

Tabla 6. Distribución de los isómeros de mentol en la conversión de citral a mentoles [70°C, 5 bar, $W_{cat}=200$ mg, Citral:Tolueno=2:150 (ml)].

Catalizador	Distribución de Mentoles (%)		
	(±)-mentol	(±)-neomentol	(±)-isomentol
Pd/H-BEA	47.2	15.6	37.2
Ni/H-BEA	72.0	21.3	6.7
Ni/Al-MCM-41	72.3	20.2	7.5

mezcla de isómeros del mentol. En cambio, con los catalizadores de Ni se puede obtener hasta un 70-75% de (±)-mentol, la cual concuerda bastante bien con la concentración de equilibrio de la mezcla de mentoles. Una mejora en el rendimiento y selectividad a mentoles es esperable a través de una optimización de la formulación catalítica (carga de Ni, relación Si/Al) y de la operación del reactor (presión de H₂, temperatura, solvente).

Conclusiones

Se pueden sintetizar directamente en altos rendimientos mentoles a partir de citral sobre catalizadores bifuncionales optimizados en sus funciones metálicas y ácidas. En particular, utilizando un catalizador de Ni(3%)/Al-MCM-41 se obtienen rendimientos del orden del 90% en mentoles a partir de citral en un proceso de una única etapa, con un 70-75% de (±)-mentol racémico. Las razones para el eficiente rendimiento catalítico de este catalizador bifuncional son la alta selectividad del Ni en la hidrogenación de citral a citronelal, la baja actividad del Ni en reacciones de hidrogenólisis y decarbonilación, la baja acidez del soporte seleccionado y la existencia de tanto sitios ácidos de Lewis como de Brønsted sobre la superficie del mismo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral (UNL), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por el soporte financiero a este proyecto.

Referencias Bibliográficas

- G. S. Clark, *Menthol, Perfumer & Flavorist* **1998**, 25, 33.
- J. Fleischer; K. Bauer; R. Hopp. D.E. 2109456, 1971;
- S. Otsuka; K. Tani; T. Yamagata; S. Akutagawa; H. Kumobayashi; M. Yagi, E.P. 68506, 1982
- N. Sayo; T. Matsumoto, U.S. 6342644, 2002
- P. Gallezot; D. Richard; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, 40, 81.
- M. Fuentes; J. Magraner; C. De Las Pozas; R. Roque-Malherbe; J. Perez Pariente; A. Corma, *Appl. Catal.* **1989**, 47, 367.
- N. Ravasio; M. Antenori; F. Babudri; M. Gargano, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 108, 625.
- G.K. Chuah; S.H. Liu; S. Jaenicke; L.J. Harrison, *J. Catal.*, **2001**, 200, 352.
- C. Milone; A. Perri; A. Pistone; G. Neri; S. Galvagno, *Appl. Catal. A: General*, **2002**, 233, 151.
- C. Milone; G. Gangemi; G. Neri; A. Pistone; S. Galvagno, *Appl. Catal. A: General*, **2000**, 199, 239.
- K.J. Edler; J.W. White, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1226.
- P. Tundo; S. Zinovyev; A. Perosa, *J. Catal.* **2000**, 159, 153.



Testes de Seletividade para as Reações de Hidrogenação Competitivas de Compostos Aromáticos Catalisadas por Nanopartículas de Metais de Transição

Jackson D. Scholten^a, Gledison S. Fonseca^a, Edson T. Silveira^a, Marcos A. Gelesky^a e Jairton Dupont^a

^aLaboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química-UFRGS; Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre-RS; CEP:91501-970 Brasil

^ae-mail: Jackson@iq.ufrgs.br

Resumo-Abstract

Nanocatalisadores à base de metais de transição foram utilizados em reações de hidrogenação de diversos compostos aromáticos. A influência nas taxas de reação promovida pelos grupos substituintes no anel aromático, em reações de hidrogenação de mono-alkilbenzenos catalisadas por nanopartículas de metais de transição, ou por catalisadores heterogêneos suportados e não-suportados, pode ser determinada através de uma constante de seletividade obtida experimentalmente. As constantes de seletividade foram determinadas utilizando tolueno como substrato padrão e considerando que todos os sítios catalíticos são acessíveis para ambos substratos e que eles adsorvem-se semelhantemente na superfície do catalisador. As nanopartículas de irídio apresentaram uma maior seletividade para os diferentes substratos quando comparadas às de ródio e rutênio e semelhante aos valores apresentados por catalisadores heterogêneos clássicos. Por fim, as nanopartículas de metais de transição (irídio, ródio e rutênio) puderam ser usadas como sonda química para estimar constantes de seletividade em reações de hidrogenação competitivas para diferentes alkilbenzenos.

Nanocatalysts of transition metals can be used in hydrogenation reaction of different aromatic compounds. The influence of attached groups in aromatic ring on rate constants of the mono alkyl benzenes hydrogenation by transition metal nanoparticles, or supported and non-supported heterogeneous catalysts, can be determined through of the selectivity constant obtained experimentally. The selectivity constants have been determined using toluene as standard substrate and considering that all catalytic sites are accessible for both compounds and that they have a similar adsorption mode on the catalyst surface. Iridium nanoparticles showed a higher selectivity for different substrates when compared to rhodium and ruthenium nanoparticles and similar values to those presented by classical heterogeneous catalysts. Finally, transition metal nanoparticles (iridium, rhodium and ruthenium) can be used as chemical probes in order to estimate selectivity constants in competitive hydrogenation reaction for different alkyl benzenes.

Introdução

Espera-se que nanopartículas de metais de transição com 1-10nm de diâmetro apresentem propriedades físico-químicas intermediárias entre simples unidades atômicas e estruturas metálicas condensadas (1). O uso de métodos analíticos, tais como MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), EARX (Espectroscopia de Absorção de Raios-X), DRX (Difração de Raios-X), etc, fornecem informações importantes sobre a estrutura e composição das nanopartículas permitindo assim, a compreensão das transformações em nível molecular

promovidas por estes catalisadores (2). O conhecimento da relação entre estrutura e desempenho do catalisador também pode ser obtida através do uso de sondas químicas. Em particular, a hidrogenação competitiva de arenos permite o acesso à relação entre a estrutura molecular e a velocidade de reação na superfície do catalisador em paralelo com a estabilidade dos intermediários formados na superfície dos catalisadores heterogêneos clássicos (3). O desempenho catalítico (atividade e seletividade) das nanopartículas de metais de transição depende de seu tamanho, forma, área superficial e composição (4). Em catálise heterogênea clássica a atividade do catalisador em reações de

hidrogenação de mono-alquilbenzenos, comparadas com a hidrogenação do benzeno, é muito inferior, visto que estes substratos podem assumir diferentes modos de adsorção na superfície do catalisador (5). A estratégia deste trabalho foi investigar como o efeito estérico de grupos substituintes no anel aromático, em reações de hidrogenação, utilizando diferentes mono-alquilbenzenos, afeta nas taxas de reação relativas durante as reações catalisadas por nanopartículas de metais de transição e, posteriormente, comparar os resultados com os valores obtidos para os catalisadores heterogêneos clássicos. Foram obtidas constantes de seletividade à partir da correlação das taxas relativas em pares de reações de hidrogenação competitivas utilizando tolueno como substrato padrão.

Experimental

Considerações Gerais

A formação das nanopartículas e as reações de hidrogenação foram feitas em um reator Fisher-Porter modificado imerso num banho de silicone a 75°C mantido sob agitação e pressão constante de 4 atm de hidrogênio molecular. A queda de pressão foi monitorada através de um transdutor de pressão ligado a um computador. O líquido iônico BMI.PF₆ foi preparado e purificado conforme procedimento conhecido na literatura (6). Solventes e substratos foram devidamente tratados para o posterior uso. Os produtos obtidos foram caracterizados por Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas frente à padrões comerciais e as nanopartículas caracterizadas através de MET e DRX. A origem de cada catalisador heterogêneo suportado é feita de forma individual. Por serem catalisadores comerciais, não foram feitos estudos para uma posterior determinação de propriedades físicas, tais como: área superficial específica, volume de poros, etc.

Nanopartículas de Iridio

As nanopartículas de irídio foram preparadas através da simples redução do precursor organometálico [Ir(cod)Cl]₂ (0,010 g, 0,015 mmol) disperso em 1 mL do líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazol (BMI.PF₆) a 75°C e sob pressão constante de 4 atm de H₂. Após 10 min ocorreu a formação de uma solução escura. As nanopartículas de [Ir(0)] foram lavadas com acetona (3x5 mL), centrifugadas e secas sob pressão reduzida, resultando em um sólido preto.

Nanopartículas de Rutênio

Nanopartículas de rutênio foram obtidas através da redução do precursor [Ru(cod)(cot)] (0,010 g, 0,032 mmol) disperso em 1 mL do líquido iônico BMI.PF₆ a 75°C e sob pressão constante de 4 atm de H₂. Uma solução escura foi obtida decorridas 18 h de reação. As nanopartículas de [Ru(0)] foram isoladas por centrifugação e lavadas com água (5x15 mL) e acetona (5x15 mL), e secas sob pressão reduzida.

Nanopartículas de Ródio

Utilizou-se o precursor RhCl₃.3H₂O (0,01 g, 0,040 mmol) dissolvido em 1 mL do líquido iônico BMI.PF₆ e a redução foi realizada a 75°C e sob 4 atm de H₂, mantendo-se o sistema sob agitação. Decorrida 1h de reação, verificou-se a formação de uma solução escura. As nanopartículas de ródio foram isoladas por centrifugação, lavadas com acetona (3x15 mL) e secas sob vácuo.

RhCl₃-Aliquat 336 ([Rh(0)]Surf.)

O catalisador [Rh(0)Surf.] foi preparado segundo procedimento da literatura (7).

Rh/C

O catalisador heterogêneo de ródio (5%) suportado em carvão foi adquirido através da empresa Degussa S.A. Divisão Química.

Rh/Al₂O₃

Catalisador heterogêneo de ródio (5%) suportado em alumina fornecido pela empresa Strem Chemicals.

Ru/Al₂O₃

Catalisador heterogêneo de rutênio (5%) suportado em alumina fornecido pela empresa Strem Chemicals.

Resultados e Discussão

As velocidades iniciais das reações de hidrogenação de arenos catalisadas por catalisadores metálicos heterogêneos clássicos podem ser expressas pela equação 1.

$$-\left(\frac{d[Areno]}{dt}\right)_0 = \frac{k_{Areno} \cdot K_{Areno} \cdot P_H}{1 + K_{Areno} \cdot [Areno]}$$

Equação 1

Onde [Areno] é a concentração do areno, P_H é a pressão de hidrogênio, K a constante de equilíbrio de adsorção e k a constante cinética. Usando o método competitivo para a hidrogenação de mono-alquilbenzenos A e B, pode-se obter a equação 2.

$$\frac{d[B]}{d[A]} = \frac{k_B \cdot K_B \cdot [B]}{k_A \cdot K_A \cdot [A]} \Rightarrow \frac{k_B \cdot K_B}{k_A \cdot K_A} = \frac{\log(1 - X_B)}{\log(1 - X_A)}$$

Equação 2

Onde X_A e X_B são as conversões dos arenos A e B, respectivamente. A razão $\frac{k_B \cdot K_B}{k_A \cdot K_A}$, que possui os parâmetros cinéticos e termodinâmicos, corresponde à constante de seletividade de B com relação à A (S_{BA}) (8).

Primeiramente foram feitas as reações de hidrogenação competitivas de tolueno com outros alquilbenzenos (benzeno, etilbenzeno, *iso*-propilbenzeno, *sec*-butilbenzeno e *terc*-butilbenzeno) catalisadas por nanopartículas de [Ir(0)] e os resultados são mostrados na figura 1.

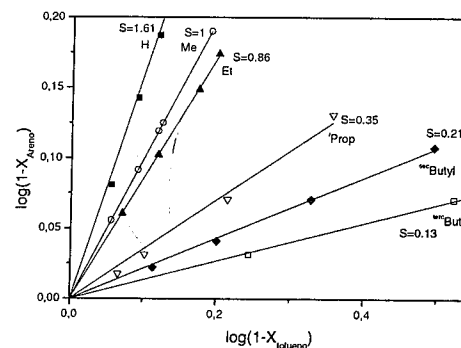


Figura 1. Hidrogenação competitiva entre tolueno e outros arenos a 75°C e 4 atm de H₂ catalisada por nanopartículas de [Ir(0)] (substrato/catalisador=250). A seletividade (S) é expressa pelo coeficiente angular das retas.

As constantes de seletividade (S) obtidas nos experimentos competitivos usando as diferentes nanopartículas e os demais catalisadores estão sumarizadas na tabela 1.

Tabela 1. Constantes de seletividade (S) dos diferentes alquilbenzenos em relação ao tolueno para diferentes tipos de catalisadores utilizados nas reações de hidrogenação competitivas a 75°C, s/c=250 e pressão

Arenos/Catalisador	[Ir(0)]	[Ru(0)]	[Rh(0)]	Rh/C	[Rh(0)] Surf.	Rh/ Al ₂ O ₃	Ru/ Al ₂ O ₃
Benzeno	1,61	3,41	5,11	2,80	5,13	3,45	4,00
Tolueno	1	1	1	1	1	1	1
Etilbenzeno	0,86	0,73	0,73	0,94	0,65	0,92	0,95
<i>iso</i> -Propilbenzeno	0,35	0,28	0,30	0,32	0,17	0,51	0,32
<i>Sec</i> -Butilbenzeno	0,21	0,17	0,14	0,20	0,07	0,35	0,19
<i>Terc</i> -Butilbenzeno	0,13	0,11	0,07	0,16	0,05	0,12	0,11

constante de 4 atm de H₂.

Em todos os casos o coeficiente de correlação foi maior que 0,97. Entre as nanopartículas de metais de transição, as nanopartículas de [Ir(0)] se mostraram mais seletivas aos diferentes substratos comparadas às de [Rh(0)] e [Ru(0)] e tão seletivas quanto os catalisadores heterogêneos clássicos. As nanopartículas de irídio, ródio e rutênio puderam ser utilizadas como sonda química nas reações de hidrogenação competitivas. Assim, utilizando os conjuntos de constantes de seletividade (S) obtidos tendo tolueno como substrato padrão, é possível estimar a constante de seletividade para qualquer outra reação entre dois pares de alquilbenzenos. Por exemplo, a constante de seletividade S calculada (*iso*-propilbenzeno/benzeno) no caso de nanopartículas de [Ir(0)], baseando-se nos dados da tabela 1, é: 0,35/1,61=0,22. Este valor é muito próximo de 0,21 o qual foi medido em um experimento competitivo (*iso*-propilbenzeno/benzeno). As outras nanopartículas ([Rh(0)] e [Ru(0)]) também apresentaram a mesma previsão nas constantes de seletividade quando feito as reações entre quaisquer dois pares de substratos. Baseado nisso, este método pode ser particularmente adequado para se estimar os valores de constantes de seletividade de diferentes pares de alquilbenzenos em reações de hidrogenação competitivas.

Com este trabalho, sugere-se que as nanopartículas são sensíveis aos fatores estéricos promovidos pelos grupos alquilas ligados ao anel aromático assim como os catalisadores heterogêneos clássicos.

Conclusões

As nanopartículas de metais de transição mostraram-se eficientes catalisadores para as reações de hidrogenação de diferentes mono-alquilbenzenos. Mais do que isso, as nanopartículas, assim como os catalisadores heterogêneos clássicos, demonstraram ser sensíveis aos efeitos estéricos promovidos pelos grupos alquila substituintes no anel aromático. Através do uso de reações competitivas entre tolueno e diferentes arenos foi possível obter a constante de seletividade para estas reações.

Nas reações de hidrogenação entre diferentes mono-alquilbenzenos, as nanopartículas de irídio, ródio e rutênio puderam ser utilizadas como sonda química na previsão teórica da reatividade entre diferentes pares de mono-alquilbenzenos, a qual é muito difícil de se obter experimentalmente.

Agradecimentos

CTPETRO-CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. a) A. T. Bell *Science* **2003**, 299, 1688-1691; b) D.R. Rolison *Science* **2003**, 299, 1698-1701; c) R. Scholgl; S. B. A. Hamid *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1628-1637.
2. a) C. B. Duke; E. W. Plummer in *Frontiers in Surface and Interface Science*, North-Holland Ed.; Amsterdam, **2002**; b) Chorkendorf, I.; Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
3. P. Kacer, L. Cerveny, *Appl. Catal.A: Gen.* **2002**, 229, 193-216.
4. M. Boudart, Djega-Mariadassou, *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, 165-211, Capítulo 5.
5. J. A. Moulijn; P. W. N. M. van Leeuwen; R. A. van Santen in *An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Ed.; Elsevier, Amsterdam, **1993**.
6. Dupont J.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F. *Org. Synth.* **2002**, 79, 236-243.
7. a) J. Blum; I. Amer; K. P. C. Vollhardt; H. Schwarz; G. Hohne *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2804-2813; b) K. S. Weddle; J. D. Aiken; R. G. Finke *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5653-5666.

8. J. P. Wauquier; J. C. Jungers *Bull. Soc. Chim.* **1957**, 8-9, 1280-1288.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Uso de Ciclos CH₄ / H₂ na Desidrogenação e Aromatização do Metano sobre MoMCM-22.

Alexandre Carlos Camacho Rodrigues*, José Luiz Fontes Monteiro

NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, e-mail: camacho@peq.coppe.ufrj.br

Resumo-Abstract

O presente trabalho teve por objetivo estudar a conversão não-oxidativa do metano em uma zeólita MCM-22 e comparar sua atividade e sua estabilidade frente ao uso de ciclos de regeneração com hidrogênio. Este estudo empregou fluorescência de raios-X, análise textural e difração de raios-X. A avaliação catalítica foi realizada com metano puro a pressão atmosférica e 973K, com velocidade espacial de 90g_{CH₄}.gMo⁻¹.h⁻¹. A introdução do molibdênio promoveu redução da área específica e do volume microporoso, podendo-se atribuir este comportamento ao bloqueio do sistema poroso, quer por deposição de espécies de molibdênio na superfície (próximo a abertura dos poros), quer por obstrução dos poros por estas espécies de molibdênio. Além do carbono carbídico, três outros tipos de coque foram observados: dois associados ao molibdênio e outro associado aos sítios ácidos presentes na zeólita. Estas espécies associadas aos sítios ácidos, tidas como responsáveis pela formação de poliaromáticos e consequentemente pela desativação do catalisador, foram significativamente reduzidas pela uso de ciclos de regeneração do catalisador com hidrogênio, aumentando assim a estabilidade do catalisador.

This work aim to study the non-oxidative conversion of methane in a MCM-22 zeolite and to compare its activity and stability when using hydrogen regeneration cycles. Catalyst characterization made use of X-ray fluorescence, textural analysis and X-ray diffraction. Catalytic tests were carried with pure methane at atmospheric pressure and 973K, with WHSV of 90g_{CH₄}.gMo⁻¹.h⁻¹. The molybdenum addition promoted the blockage of the porous network, because of surface covering (near pore opening) or by pore blockage by molybdenum. Besides the carbidic carbon, three other types of coke were observed: two associated to molybdenum and one other associated to Brönsted acid sites located on the catalyst surface and on zeolite pores. The species associated to acid sites, known to be responsible for polyaromatics formation and catalyst deactivation were significantly reduced by the use of hydrogen regeneration cycles, increasing the catalysts stability.

Introdução

O estudo de potenciais rotas de conversão do metano (principal componente do gás natural) apresenta grande interesse econômico. Deve-se lembrar que o metano é a molécula orgânica mais estável, o que torna sua conversão em produtos de maior valor agregado um grande desafio.

A conversão catalítica pode ser direta ou indireta (via reforma, por exemplo, seguida de Fischer-Tropsch). A conversão do metano é normalmente realizada em presença de oxigênio, contudo, em 1993, Wang [1] conseguiu converter metano em benzeno sobre um catalisador de metal de transição suportado em HZSM-5 em condições não-oxidantes.

Desde então, a conversão não-oxidativa do metano em produtos líquidos de maior valor agregado, como o benzeno tem atraído bastante atenção [1-16]. Nesta reação, além do benzeno formado, uma grande quantidade de hidrogênio de alta pureza é produzido. Sobre a zeólita MoHZSM-5 [1-10], as conversões e as seletividades aproximam-se do equilíbrio termodinâmico para as condições reportadas na literatura.

A grande limitação desta reação se deve a rápida desativação, motivo pela qual diversos estudos tem sido realizados com diferentes metais de transição [6,7,11,12] e diferentes zeólitas [13-15], visando a obtenção de um catalisador seletivo para aromáticos (especialmete o benzeno) mas mais estável que a zeólita HZSM-5, como a HMCM-22 que apresentou conversão acima de 5% após 24h de reação [13,16]. Outros estudos tentam

reduzir a desativação observada na MoZSM-5 com a adição de outros gases na corrente de metano, com o CO ou CO₂ [11,12,17], H₂ [17,18], NO [19] e O₂ [19], visando impedir a formação do coque ou tentando regenerar o catalisador com O₂ ou NO [20], o que leva a formação de CO e CO₂ contaminando a corrente gasosa rica em hidrogênio.

Neste trabalho, uma zeólita HMC-22 foi empregada como suporte para espécies de molibdênio. Esta zeólita possui poros menores que a ZSM-5. O uso de ciclos alternados de metano e hidrogênio foi empregado, visando remover parte do coque formado.

Experimental

Preparo do catalisador.

A zeólita MCM-22 foi sintetizada de acordo com [21]. A amostra foi seca e calcinada a 823K por 10h (1h em N₂ e 9h em ar). A zeólita foi impregnada (impregnação seca) com solução de heptamolibdato de amônio tendo por objetivo o preparo de amostra com 6% Mo (p/p). O material resultante foi calcinado a 773K por 6h.

Caracterização do catalisador.

A composição química da amostra sintetizada foi determinada por fluorescência de raios X, utilizando-se um Espectrômetro Rigaku Rix 3100.

As características texturais (área superficial e volume de microporos) da amostra sintetizada foram determinadas por fissorção de N₂ a 77K, num equipamento ASAP 2000 (Micromeritics).

A cristalinidade das amostras foi determinada por difração de raios-X usando um difratômetro Rigaku Dmax Ultima+ empregando radiação CuK α , 40 kV e 40 mA. Os difratogramas foram feitos entre 5 e 40°, com passo de 0,05° (2 s).

A oxidação do coque presente nas amostras após a reação foi estudada por análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD), realizada sob fluxo de ar sintético, de 298 a 1273 K, empregando taxa de 10 K/min (Termobalança Rigaku - TAS 100) e por oxidação termostabilizada (TPO) sob atmosfera de 5% O₂/He, da temperatura ambiente até 1123K, a uma taxa de 5 K/min e a evolução de gases na saída foi monitorada por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, modelo PRISMA-QMS 200), monitorando-se hidrogênio (m/z = 2), água (m/z = 17 e 18), oxigênio (m/z = 32), dióxido de carbono (m/z = 12 e 28) e hidrocarbonetos (m/z = 12, 14, 15, 28 e 30). O cálculo das quantidades de CO e CO₂ foi feito utilizando-se as áreas obtidas através do processo de decomposição dos picos e os fatores de calibração previamente determinados.

Avaliação Catalítica.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo com metano puro a pressão atmosférica e 973K, com velocidade espacial de 90 g_{CH₄}·g_{Mo}⁻¹·h⁻¹ por 2h de reação. Após este tempo, a corrente foi substituída

por hidrogênio por 1 h (ciclo 2/1) ou 20 min (ciclo 2/20'). Para cada procedimento, foram realizados três ciclos, totalizando 6h de reação. Um outro procedimento, sem o uso de hidrogênio por 6 h de reação (ciclo 2/0) foi empregado de forma a promover a comparação com o uso de hidrogênio. Antes dos testes catalíticos, as amostras foram ativadas em corrente de H₂/CH₄ (5:1) da temperatura ambiente até 923 K, sendo mantida nesta temperatura por 2 h. As condições de ativação foram otimizadas pelo uso de espectrometria de massas quadrupolar Balzers modelo PRISMA-QMS 200.

Os hidrocarbonetos formados na reação foram analisados por cromatografia gasosa em linha com detector FID, enquanto que o hidrogênio formado e o Ar, usado como referência interna, foram analisados por um detector TCD.

Resultados e Discussão

Os resultados de fluorescência de raios-X confirmaram que a composição das amostras é compatível com a do gel de síntese e com o teor de molibdênio desejado, apresentando SAR igual a 27 e 6% de molibdênio. Quanto à área específica e ao volume microporoso, observou-se redução de ambos após a impregnação com molibdênio. Este comportamento pode ser atribuído ao bloqueio parcial dos poros da zeólita pela deposição do molibdênio na superfície e/ou pela difusão do mesmo para dentro dos poros, promovendo o entupimento do sistema poroso.

Uma vez que os difratogramas mostrados na Figura 1 não apresentam diferenças significativas entre si, sugere-se que a introdução do Mo não promoveu perda de cristalinidade na amostra.

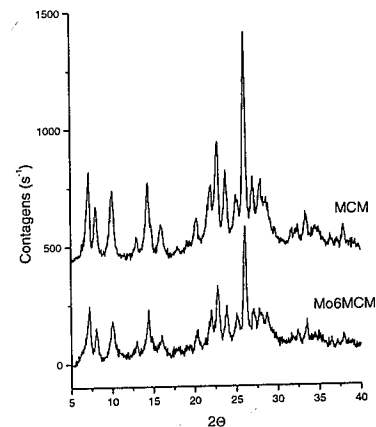


Figura 1. Difratogramas de raios-X das amostras após calcinação e após impregnação com heptamolibdato de amônia.

Cabe ressaltar que as espécies de molibdênio apresentaram boa dispersão, visto não ter-se observado a segregação de nenhuma outra fase além da zeólita MCM-22 (como o óxido de molibdênio).

Na conversão não-oxidativa do metano, os produtos observados foram hidrogênio, benzeno, tolueno, naftaleno e hidrocarbonetos policondensados (C11+).

A performance da amostra Mo6MCM para os distintos procedimentos está mostrada nas Figuras 2-4.

A reação realizada sem o emprego de ciclos de metano – hidrogênio (ciclo 2/0) apresentou alta conversão inicial (10%), semelhante a obtida para a zeólita HZSM-5, com rápido decréscimo a 6%, ao longo das 6h TOS. Verifica-se crescente favorecimento ao benzeno (aumento na seletividade de 50% para 65%), em detrimento do naftaleno.

O uso de ciclo metano-hidrogênio (2h/1h) apresentou melhora na estabilidade do catalisador quando comparada a reação sem o uso de ciclo de hidrogênio, apresentando conversão em torno de 10% nos dois primeiros ciclos e um decréscimo no ciclo seguinte. Nota-se também uma maior manutenção da seletividade a benzeno, sobretudo nos dois primeiros ciclos, permanecendo em torno de 50%. O aumento da estabilidade pode ser atribuído a hidrogenação do coque formado durante as 2 horas de reação, com liberação de metano.

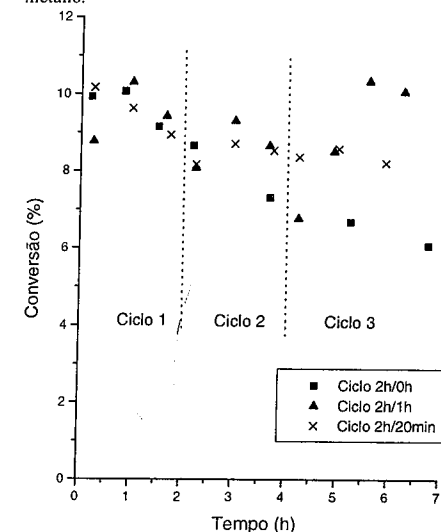


Figura 2. Performance catalítica (conversão de metano).

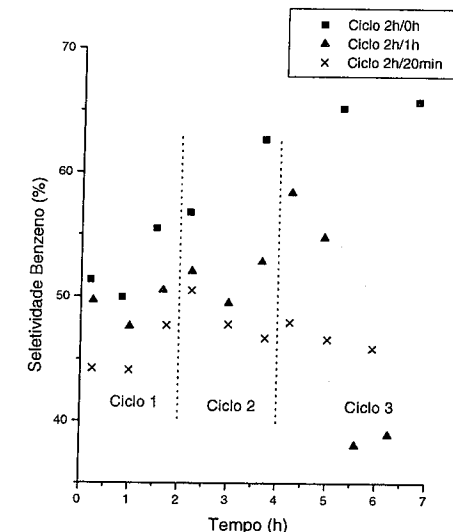


Figura 3. Performance catalítica (seletividade a benzeno).

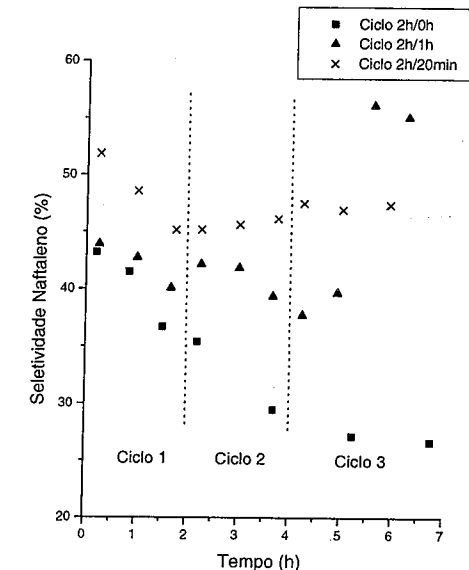


Figura 4. Performance catalítica (seletividade a naftaleno).

O uso de um tempo menor para a etapa com hidrogênio (ciclo de 20 min) também promoveu a remoção de parte do coque presente no catalisador, com

aumento da estabilidade, com conversão entre 9 e 10% nos três ciclos.

Após a reação de desidroaromatização do metano, as amostras coqueificadas foram submetidas a tratamento térmico, conforme descrito anteriormente (ATG). Os perfis ATG estão mostrados na Figura 5.

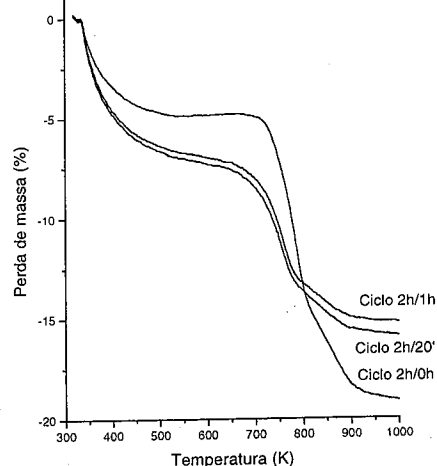


Figura 5. Perfil ATG das amostras Mo6MCM.

Nos perfis de ATG, as perdas antes de 540 K (para a amostra sem o uso de ciclo de hidrogênio) e 470 K (para as amostras com o uso de ciclo de hidrogênio), foram atribuídas a dessorção de água fisisorvida nas zeólitas. Após a perda de água, observa-se aumento de massa (evidente apenas para a amostra não submetida a regeneração com hidrogênio) que se deve a conversão do carvão de molibdênio em óxido de molibdênio (VI). A perda de massa observada após a conversão do carvão a óxido é atribuída a queima do coque. Desta forma, fica evidente que os depósitos de carbono formados tem duas naturezas distintas. De posse da massa em cada uma das etapas, pode-se calcular a quantidade de coque oxidada em cada uma destas etapas. No caso das amostras submetidas a ciclo com hidrogênio observa-se a queima de coque a baixa temperatura, podendo sobrepor a oxidação do carvão, o que impede o cálculo do teor de carbono carbídico. A metodologia mencionada está descrita em [16,17].

Os resultados encontram-se na Tabela 1. Embora haja carbono na forma de carvão, sua quantidade é significativamente inferior ao coque não carbídico. Os valores da tabela 1 mostram valores próximos de coque total (em torno de 10% em peso) para as duas amostras submetidas a ciclos de regeneração com hidrogênio e inferior ao observado para a amostra em que a reação se processou de forma direta por 6h de reação.

Com relação ao TPO, como pode ser observado pelos perfis de liberação de CO e CO₂, mostrados nas Figuras 6-8, não há evolução destes dois gases até 520K (para a amostra sem o uso de ciclo de hidrogênio) e 480 K (para as amostras com o uso de ciclo de hidrogênio). Isto significa que não há queima dos depósitos de carbono abaixo destas temperaturas, confirmando os perfis de ATG.

Tabela 1. Quantificação dos depósitos de carbono por termogravimetria.

Ciclo	Umidade (%)	Coque (carbeto) (mg/g)	Coque (mg/g)	Coque total (mg/g)	Coque (%)
2h / 0h	4,9	0,1	178,8	178,9	17,9
2h / 1h	6,3	-	97,3	97,3	9,7
2h / 20'	7,0	-	101,7	101,7	10,2

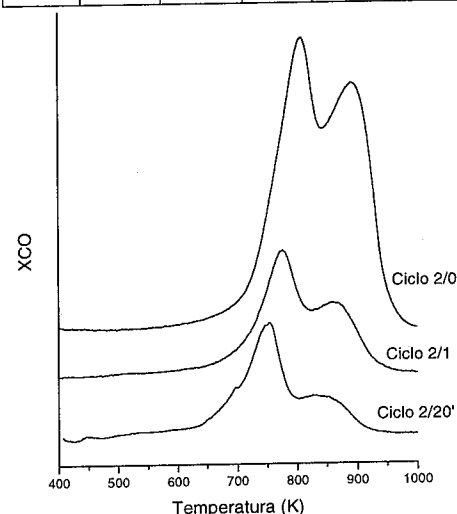


Figura 6. TPO dos catalisadores após o uso por 6 horas (Liberação de CO).

A quantidade de coque correspondente a cada pico foi determinada pela combinação das áreas com a quantidade total de coque não-carbídico, medido por ATG.

Estudo semelhante realizado em HZSM-5 [22] observou dois picos no TPO. Estes picos, referenciados como pico de baixa (LT) e alta temperatura (HT) foram analisados por outras técnicas e foram atribuídos a um coque reativo, provavelmente associado ao molibdênio e a um coque inerte ou irreversível (tido com responsável

pela desativação e pela formação de poliaromáticos), respectivamente [23]. Em virtude de análise prévia (não mostrada neste trabalho), pode-se atribuir os picos entre 730-770 K e entre 760-805 K ao coque reativo e o último pico, entre 860-880 K, ao coque inerte (Tabela 2).

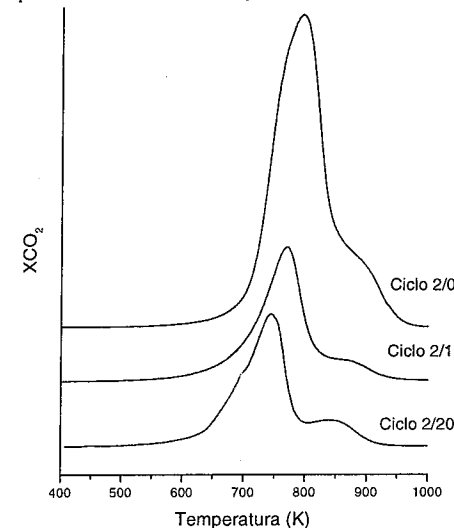


Figura 7. TPO dos catalisadores após o uso por 6 horas (Liberação de CO₂).

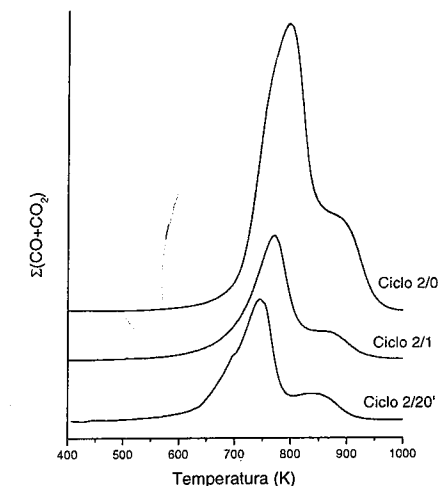


Figura 8. TPO dos catalisadores após o uso por 6 horas.

Pode-se notar que a remoção de coque se deu de forma mais intensa no coque associado a sítios ácidos, caindo

de 54,6 mg/g (reação sem regeneração com H₂) para 13,9 e 17,9 mg/g (para as amostras com regeneração com H₂), o que justifica a maior estabilidade observada nos procedimentos em que se empregou o hidrogênio.

Tabela 2. Quantificação dos depósitos de carbono por TPO (mg/g).

Análise	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	T (K)	Q	T (K)	Q	T (K)	Q
Ciclo 2h/0h	770	90,8	805	42,4	883	45,6
Ciclo 2h/1h	745	51,1	769	32,3	871	13,9
Ciclo 2h/20'	731	59,2	763	24,6	861	17,9

Conclusões

A reação de desidroaromatização do metano na zeólita Mo6MCM apresentou alta conversão inicial (10%), com rápido decréscimo a 6%, ao longo das 6h TOS. O uso de ciclos de hidrogênio promoveu melhora na estabilidade, sendo o procedimento empregando 20 min de hidrogênio o mais eficiente. O uso de ciclos com hidrogênio promoveu o decréscimo do coque depositado sobre o catalisador, sobretudo o coque relacionado aos sítios ácidos, tidos como responsáveis pela formação de poliaromáticos e consequentemente, pela desativação do catalisador.

Referências Bibliográficas

1. L. Wang, J. Huang, L. Tao, Y. Xu, M. Xie, G. Xu *Catal. Lett.* **1993**, *21*, 35.
2. S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa *J. Catal.* **1999**, *181*, 175.
3. O. Rival, B.P.A Grandjean, C. Guy, A. Sayari, F. Larachi *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 2212
4. C. Bouchy, I. Schmidt, J.R. Anderson, C.J.H. Jacobsen, E.G. Derouane, S.B. Derouane-Abd Hamid *J. Mol. Catal. A* **2000**, *163*, 283.
5. B.M. Weckhuysen, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford *Catal. Lett.* **1998**, *52*, 31.
6. B.M. Weckhuysen, D. Wang, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford *J. Catal.* **1998**, *175*, 338.
7. B.M. Weckhuysen, D. Wang, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford *J. Catal.* **1998**, *175*, 347.
8. R. Borry III, E. C. Lu, Y. Kim, E. Iglesia *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *119*, 403.
9. W. Li, G. D. Meitzner, R. Borry III, E. Iglesia *J. Catal.* **2000**, *191*, 373.

10. W. Ding, G. D. Meitzner, E. Iglesia *J. Catal.* **2002**, 206, 14.
11. L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa *J. Catal.* **2000**, 190, 276.
12. L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa *Catal. Lett.* **2000**, 62, 29.
13. A.C.C. Rodrigues, J.L.F. Monteiro *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 709.
14. Y. Shu, R. Ohnishi, M. Ichikawa *Catal. Lett.* **2002**, 81, 9.
15. Y. Shu, D. Ma, L. Xu, Y. Xu, X. Bao *Catal. Lett.* **2000**, 70, 67.
16. A.C.C. Rodrigues, J. L. F. Monteiro *Stud. Surf. Sci. Catal.* aceito para publicação.
17. Z. Liu, M.A. Nutt, E. Iglesia *Catal. Lett.* **2002**, 81, 271.
18. H. Ma, R. Ohnishi, M. Ichikawa *Catal. Lett.* **2003**, 89, 143.
19. P.L.Tan, Y.L. Leung, S.Y. Lai, C.T. Au *Catal. Lett.* **2002**, 78, 251.
20. H. Ma, R. Kojima, R. Ohnishi, M. Ichikawa *Appl. Catal. A* **2004**, 275, 183
21. A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente *Zeolites* **1995**, 2, 15.
22. H. Liu, T. Li, B. Tian, Y. Xu *Appl. Catal. A* **2001**, 213, 103
23. R. Ohnishi, S. Liu, Q. Dong, L. Wang, M. Ichikawa *J. Catal.* **1999**, 182, 92.



Uso de Óxidos Mistos Derivados de Hidrotalcitas contendo Níquel na Síntese Direta da Metil Isobutil Cetona (MIBK)

Alexandre de França Cordeiro¹, Alexandre Carlos Camacho Rodrigues^{1*}, Cristiane Assumpção Henriques², José Luiz Fontes Monteiro¹

1 - NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, e-mail: camacho@peq.coppe.ufrj.br

2 -PPGEQ/Instituto de Química/UERJ, Rio de Janeiro, Brasil

Resumo-Abstract

Foi estudada a síntese direta da MIBK, em fase gasosa, empregando-se como catalisador diferentes óxidos mistos de Ni, Mg e Al, obtidos a partir de compostos tipo hidrotalcita. Alta produtividade de MIBK foi alcançada a 523 K e 1 atm (razão H₂/acetona igual a 2,0 ou 0,5) com o catalisador obtido por impregnação de níquel em uma Mg,Al-hidrotalcita. Neste estudo, ficou evidente a influência do método de preparo da hidrotalcita precursora, bem com do teor de níquel e da razão H₂/acetona na atividade e na seletividade a MIBK.

The direct gas-phase synthesis of MIBK was studied using different Ni,Mg,Al-mixed oxides, obtained from hydrotalcite-like compounds as catalysts. High MIBK productivity was reached at 523 K and 1 atm (H₂/acetone ratio equal to 2.0 or 0.5) with the catalyst obtained by wet impregnation of a Mg,Al hydrotalcite with nickel. In this study, it became evident the influence of the preparation of the hydrotalcite-like compound, as well as the nickel content and the H₂/acetone ratio on the activity and on the selectivity to MIBK.

Introdução

A metil isobutil cetona (MIBK) é o produto mais importante obtido a partir da acetona, sendo usada como solvente para tintas e resinas vinílicas, epóxi e acrílicas, como iniciador de polimerização e também na separação e purificação de íons metálicos. Comercialmente, a MIBK tem sido produzida em um processo em três etapas (1,2), envolvendo sucessivamente reações de condensação aldólica da acetona a diacetona álcool (DAA) (catalisada por ácidos ou bases), desidratação do DAA a óxido de mesitila (MO) (catálise ácida) e hidrogenação da ligação olefínica do MO a MIBK (catalisada por sítios metálicos). Este processo apresenta elevada complexidade, custos operacionais elevados, baixo rendimento e, ainda, sérios problemas ambientais, motivos pelos quais é grande o interesse no desenvolvimento de processos nos quais a MIBK seja obtida diretamente a partir da acetona. Neste caso, há a necessidade de um catalisador que apresente as funções ácido-básicas e metálicas, sendo capaz de catalisar simultaneamente as reações de condensação, desidratação e hidrogenação. Conseqüentemente, o interesse atual encontra-se voltado para o

desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos para a produção direta de MIBK, em fase gasosa e pressão atmosférica, resultando em processos mais simples, econômicos e ambientalmente amigáveis. Dentro deste contexto, a literatura reporta o emprego de diferentes catalisadores, à base de Pd, Pt e Ni suportados em MgO, ZSM-5, Al₂O₃, SAPOs ou hidrotalcitas calcinadas, na síntese direta da MIBK (3-15).

Hidrotalcitas são argilas aniônicas que em sua forma natural (hidroxicarbonato de magnésio e alumínio) apresentam fórmula geral Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O. Estes compostos possuem estrutura lamelar similar à da brucita (Mg(OH)₂), na qual cátions Al³⁺ substituem alguns cátions Mg²⁺, resultando em uma camada bidimensional infinita de hidróxidos de Mg e Al em coordenação octaédrica. (16). Tanto o Mg²⁺ quanto o Al³⁺ podem ser substituídos, total ou parcialmente, por cátions di e trivalentes, originando uma classe de compostos denominados HTLCs (hydrotalcite like compounds) ou LDHs (layered double hydroxydes). Estes compostos são de grande interesse, pois, após tratamento térmico sob condições adequadas, produzem óxidos ou hidróxidos mistos estáveis termicamente e que

apresentam alta área específica e características básicas. Além disso, a incorporação de metais de transição à estrutura promove o surgimento de propriedades redox ou hidrogenantes, além das propriedades básicas já citadas. As propriedades básicas dependem significativamente da composição e da temperatura de calcinação, enquanto a função metálica é influenciada também pela temperatura de redução.

Em estudo anterior (17) foi observada a viabilidade da obtenção da MIBK com alta seletividade a MIBK (> 70%) sobre Ni-hidrotalcita calcinada. No entanto, a atividade mostrou-se baixa quando comparada com outros estudos (18,19). Desta forma, o presente trabalho teve por objetivo investigar a influência da razão Mg/Ni e do método de preparação do catalisador sobre o desempenho catalítico de óxidos mistos de magnésio, alumínio e níquel, obtidos pela decomposição térmica de compostos tipo hidrotalcita, na reação de síntese direta da MIBK. O efeito da razão H₂/acetona sobre a atividade e a seletividade a MIBK foi também avaliado, sendo as temperaturas de reação e de redução empregadas aquelas otimizadas em estudo anterior.

Experimental

Foram utilizados como precursores dos catalisadores três compostos tipo hidrotalcita. O primeiro, foi obtido por coprecipitação com razão molar (Mg + Ni)/Al igual a 3 e Mg/Ni igual a 5, de acordo com a metodologia descrita por Rodrigues et al (20), e foi denominado NiOM5. O segundo, preparado pela mesma metodologia porém com razão Mg/Ni igual a 15, foi denominado NiOM15. O terceiro foi obtido pela impregnação úmida de uma hidrotalcita com razão Mg/Al igual a 3 com acetato de níquel (II) de forma a obter-se razão Mg/Ni igual a 5 e foi denominado NiOM5I. Eles foram tratados termicamente sob fluxo de ar, empregando-se taxa de aquecimento de 10 K/min, até a temperatura final de 1023 K, permanecendo nesta temperatura por 2h, originando, assim, os óxidos mistos de Ni, Mg e Al.

A composição química das amostras sintetizadas foi determinada por fluorescência de raios X (Espectrômetro Rigaku Rix 3100). Visando determinar as fases presentes nos compostos tipo hidrotalcita sintetizados, eles foram analisados por difração de raios X em difratômetro Rigaku empregando radiação Cu K α em uma faixa de 2 θ de 2 a 80°. Esta técnica foi também utilizada para determinar a natureza das fases geradas após o tratamento térmico. As características texturais dos óxidos mistos foram determinadas por fisissorção de N₂, a 77K, num equipamento ASAP 2010 (Micromeritics).

Antes do teste catalítico, o catalisador calcinado era previamente submetido à secagem "in situ", sob fluxo de nitrogênio (25 mL/min), empregando-se taxa de aquecimento de 5 K/min até 673K, permanecendo por 2h nesta temperatura. A seguir, o Ni presente era reduzido sob fluxo de H₂ (20 mL/min), empregando-se taxa de

aquecimento de 5 K/min até 873 K, na qual o sistema permanecia por 2h. A reação em fase gasosa processava-se em um reator de leito fixo, a 1 atm e 523 K. As razões Mg/Ni estudadas foram 5 e 15 e as razões H₂/acetona estudadas foram 0,5, 2,0 e 6,2 e o WHSV foi variado buscando-se trabalhar em condições de isoconversão. Os reagentes eram introduzidos no reator pela passagem do H₂ pela acetona saturada em saturador a temperatura controlada para a obtenção da razão molar desejada. A corrente de efluentes era analisada por cromatografia gasosa capilar em linha.

A conversão da acetona (X_A) e a seletividade (S) aos vários produtos foi definida com base na acetona convertida:

$$X_A = \frac{y_M + 2 \times y_D + 3 \times y_T + 4 \times y_{Te}}{y_A + y_M + 2 \times y_D + 3 \times y_T + 4 \times y_{Te}} \quad (1)$$

$$S = \frac{y_M \cdot 2 \times y_D \cdot 3 \times y_T \text{ or } 4 \times y_{Te}}{y_M + 2 \times y_D + 3 \times y_T + 4 \times y_{Te}} \quad (2)$$

onde y_A, y_M, y_D, y_T and y_{Te} são, respectivamente, as frações molares da acetona, monômeros (IPA, C3), dímeros (DAA, iMO, MO, 2MP, MIBK, MIBC), trimeros (DIBK, iDIBK, DMHA, TMB, IPH), e tetramero (C12) na corrente de saída.

A conversão, seletividade e atividade para cada condição experimental usada refere-se à obtida em condições estacionárias a 70 min TOS.

Resultados e Discussão

Caracterização das amostras

Os valores da relação Mg/Ni das amostras são apresentados na Tabela 1, juntamente com as suas características texturais após calcinação. Observa-se que foi conseguida a incorporação do magnésio e do níquel na proporção desejada. Os difratogramas de raios-X das Ni-hidrotalcitas sintetizadas são apresentados na Figura 1. No caso das amostras preparadas por coprecipitação são observados apenas os picos característicos da fase hidrotalcita na forma carbonato, confirmando o sucesso da síntese. Com relação à amostra impregnada, observa-se, além dos picos característicos da fase hidrotalcita, a presença de picos a 11,00° e a 21,40° (x) que foram atribuídos a um deslocamento das reflexões dos planos (003) e (006) da hidrotalcita, deslocamento este provocado pela possível inserção de compostos (supostamente acetato de níquel) no interior da estrutura lamelar (21). O tratamento térmico das amostras NiOM5 e NiOM15 sob fluxo de ar a 1023K determinou a formação de óxidos mistos, cujos difratogramas de raios X (Figura 1) indicam a segregação de uma fase MgO (JCPDS#45-0946) de baixa cristalinidade, com estrutura do tipo periclásio (•) (2 θ = 35,70°, 43,40° e 62,90°), na qual encontram-se perfeitamente dispersos os óxidos de

alumínio e de níquel. No caso da amostra obtida por impregnação, observa-se a segregação de uma fase NiO-bunsenita (JCPDS #47-1049) de baixa cristalinidade, além da fase periclásio (MgO) identificada nas demais amostras. Maiores detalhes sobre a caracterização físico-química destes materiais podem ser encontrados em (20-22).

Com relação às características texturais, observa-se que, para amostras com teor de Ni similar, aquela na qual o Ni foi introduzido por impregnação apresenta menor área específica BET e volume de mesoporos, o que pode ser atribuído à presença da fase NiO-bunsenita segregada.

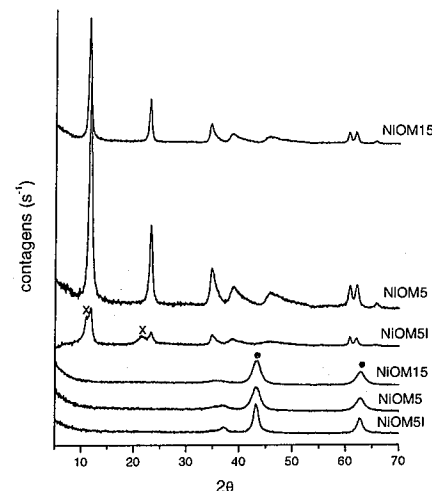


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras antes e após calcinação.

Tabela 1. Composição química e características texturais das amostras calcinadas.

Amostra	Razão Mg/Ni	S _{BET} (m ² /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
NiOM5	5,4	223,3	0,667
NiOM15	15,1	nd	nd
NiOM5I	5,0	180,7	0,629

Produtos de reação

Nas condições experimentais avaliadas, os produtos reacionais observados de forma majoritária foram o isopropanol (IPA), a MIBK, a diisobutylcetona (DIBK) e seu isômero (iDIBK), os trimetilbenzenos (TMB), o 2,6-dimetil-heptanol-2 (DMHA), a isoforona (IPH) e um composto com 12 átomos de carbono (C12). Também

foram observadas pequenas quantidades de propano (C3) e óxido de mesitila (MO). Estes resultados confirmam a existência de duas rotas reacionais principais para a acetona (Figura 2). Na primeira, a acetona é hidrogenada formando IPA, que sofre sucessiva desidratação a propeno e hidrogenação a propano. A segunda, de maior interesse, envolve a condensação aldólica da acetona, formando o DAA (diacetona álcool), que sofre desidratação produzindo o MO, o qual por sua vez é seletivamente hidrogenado formando a MIBK. A DIBK, os TMB, a IPH, o DMHA e C12 são formados pela condensação posterior do MO e da MIBK com acetona.

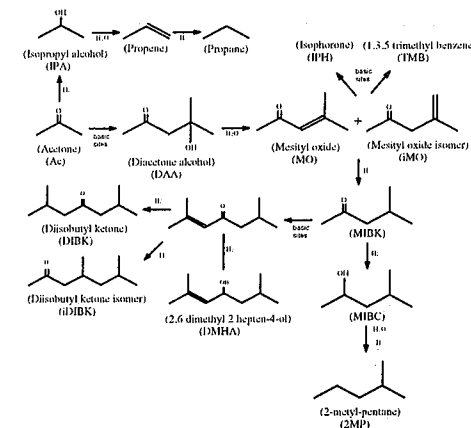


Figura 2. Esquema reacional da condensação aldólica da acetona

A não identificação do DAA entre os produtos da reação mostra a facilidade de desidratação deste álcool terciário, enquanto a ausência de MIBC e de 2MP é uma evidência da baixa capacidade de hidrogenação de ligações duplas C=O apresentada pelos catalisadores estudados. A predominância de DIBK e iDIBK em comparação com o DMHA confirma serem os catalisadores mais ativos para a redução de ligações C=C em comparação com ligações C=O.

Efeito da razão Mg/Ni (amostra coprecipitada)

O efeito da razão Mg/Ni no óxido misto de Ni, Mg e Al obtido por calcinação dos precursores preparados por coprecipitação foi avaliado para a reação processando-se a 523 K, em condições de isoconversão (~10%) (Tabela 2). Os resultados mostraram que a distribuição dos produtos da reação foi bastante influenciada pela razão Mg/Ni, ou seja, pelo teor de níquel. O catalisador com menor teor de níquel (NiOM15) não apresentou atividade hidrogenante, o que pode ser constatado pela ausência de C3 e IPA entre os produtos reacionais

(Figura 3). Este fato pode ser atribuído à maior interação do níquel com o óxido misto de Mg e Al, o que dificultaria sua redução (20). Com este catalisador não houve formação de MIBK, tendo sido observada apenas a formação de produtos de condensação mais pesados (DIBK, TMB, IPH, DMHA e C12). Desta forma, estes resultados traduzem a deficiência de sítios metálicos no catalisador, dificultando assim as etapas de hidrogenação e favorecendo as de condensação do MO, catalisadas por sítios básicos.

Tabela 2. Efeito da razão Mg/Ni na atividade global (Ao), na atividade para hidrogenação da acetona (Ah) e na atividade para a condensação aldólica da acetona (Ac) nos óxidos mistos obtidos pela calcinação das hidrotalcitas precipitadas.

Amostra	X (%)	WHSV (h ⁻¹)	A _o (x10 ³)	A _h (x10 ³)	A _c (x10 ³)
NiOM5	10,6	89	162	92	70
NiOM15	9,7	48	80	0	80

Atividades em mol.h⁻¹.g_{cat}⁻¹

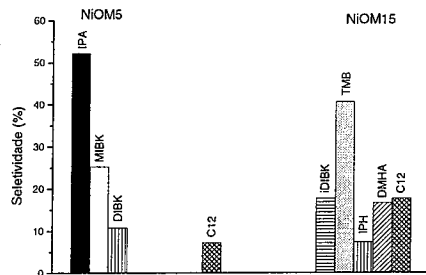


Figura 3. Efeito da razão Mg/Ni sobre a seletividade da reação (T_{red} = 873 K, T_{reac} = 523 K, H₂/acetona = 2,0, hidrotalcita precursora obtida por coprecipitação)

Efeito do método de preparo do precursor dos óxidos mistos (coprecipitação e impregnação)

O efeito do método de preparo do precursor também foi avaliado a 523 K com razão hidrogênio/acetona igual a 2 (saturador a temperatura ambiente), em condições de isoconversão (~10%) (Tabela 3). Os resultados mostraram que o método de preparo promoveu alteração na distribuição dos produtos da reação (Figura 4).

Nas condições empregadas, a amostra obtida por impregnação apresentou maior atividade global, o que pode estar relacionado à maior exposição dos átomos metálicos, como resultado da maior facilidade de redução dos óxidos de níquel no caso do catalisador preparado por impregnação (21). Conseqüentemente, ter-se-ia, no caso da amostra NiOM51, um balanço mais adequado entre sítios básicos e sítios metálicos. Este fato teve um efeito mais importante sobre a atividade para a

condensação da acetona do que sobre a atividade hidrogenante, que variou de modo menos significativo. Em termos de seletividade, observou-se o aumento da seletividade a MIBK e a outros compostos de condensação em detrimento do IPA.

Tabela 3. Efeito do método de preparo na atividade global (Ao), na atividade para hidrogenação da acetona (Ah) e na atividade para a condensação aldólica da acetona (Ac) nos óxidos mistos obtidos pela calcinação das hidrotalcitas coprecipitada e impregnada (T_{red} = 873 K, T_{reac} = 523 K, H₂/acetona = 2,0).

Amostra	X (%)	WHSV (h ⁻¹)	A _o (x10 ³)	A _h (x10 ³)	A _c (x10 ³)
NiOM5	10,6	89	162	92	70
NiOM51	13,2	162	368	165	203

Atividades em mol.h⁻¹.g_{cat}⁻¹

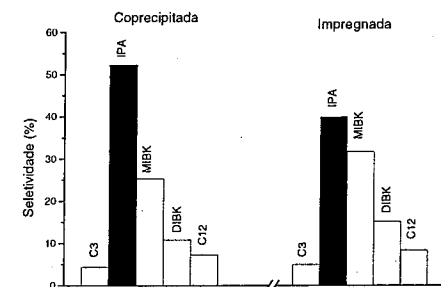


Figura 4. Efeito do método de preparo sobre a seletividade da reação (T_{red} = 873 K, T_{reac} = 523 K, H₂/acetona = 2,0).

Efeito da razão hidrogênio/acetona (amostra obtida por impregnação)

O efeito da razão hidrogênio/acetona foi avaliado a 523 K com o catalisador obtido a partir da amostra impregnada, visto ter apresentado maior seletividade a MIBK. A razão hidrogênio/acetona mostrou grande influência na distribuição dos produtos da reação (Figura 5).

O aumento da razão hidrogênio/acetona promoveu a redução da atividade global, como resultado da significativa redução na atividade para condensação, não compensada pelo aumento da atividade hidrogenante (Tabela 4).

Para a reação com razão igual a 6,2, observou-se uma baixa seletividade a MIBK, com formação predominante de IPA (88%). Com a redução da razão hidrogênio/acetona para 2,0 e, a seguir, para 0,5, observou-se a redução da seletividade a IPA, acompanhada do aumento da formação de compostos formados pela condensação aldólica da acetona, dentre eles a MIBK. Cabe ressaltar que a maior seletividade a

MIBK foi obtida com a razão hidrogênio/acetona igual a 2,0 (32%).

Tabela 4. Efeito da razão H₂/acetona na atividade global (Ao), na atividade para hidrogenação da acetona (Ah) e na atividade para a condensação aldólica da acetona (Ac) nos óxidos mistos obtidos pela calcinação da hidrotalcita impregnada (NiOM51).

Razão H ₂ /acetona	X (%)	WHSV (h ⁻¹)	A _o (x10 ³)	A _h (x10 ³)	A _c (x10 ³)
0,5	10,4	301	540	87	453
2,0	13,2	162	368	165	203
6,2	11,4	127	307	281	26

Atividades em mol.h⁻¹.g_{cat}⁻¹

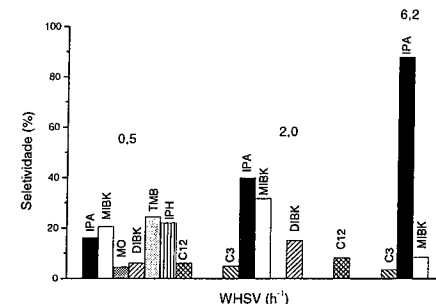


Figura 5. Efeito da razão H₂/acetona sobre a seletividade da reação (T_{red} = 873 K, T_{reac} = 523 K, hidrotalcita precursora obtida por impregnação).

Na Tabela 5 são comparados os valores de produtividade em MIBK obtido nas diferentes condições estudadas no presente trabalho. Observa-se que a amostra obtida por impregnação (NiOM51) levou à formação de mais de 50 moles MIBK.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ quando do emprego de razões molares H₂/acetona iguais a 2,0 ou a 0,5.

Tabela 5. Produtividade a MIBK em função dos diferentes catalisadores / condições experimentais empregados (mol MIBK.h⁻¹.g_{cat}⁻¹).

Amostra	Razão H ₂ /acetona	Produtividade
NiOM5	2,0	20,5
NiOM15	2,0	0,0
NiOM51	2,0	58,3
NiOM51	6,2	13,0
NiOM51	0,5	55,8

Conclusões

O óxido misto de Ni, Mg e Al obtido a partir do HTLC precursor no qual o Ni foi introduzido por impregnação mostrou-se um catalisador promissor para a síntese direta da MIBK em fase gasosa, tendo apresentado uma performance superior à dos catalisadores preparados por coprecipitação. Este resultado refletiu, basicamente, o equilíbrio mais adequado entre os sítios ácido-básicos associados aos óxidos mistos e os sítios metálicos relacionados ao Ni reduzido.

A atividade e a seletividade da reação foram bastante afetadas pela razão molar H₂/acetona, sendo o valor 2,0 aquele que originou a maior produtividade à MIBK (58,3 moles MIBK.h⁻¹.g_{cat}⁻¹).

Referências Bibliográficas

1. F. Maclean, C. C. Hobbs, U.S. Patent 2 825 743, 1955.
2. J. Kasumi, M. Kuniyoshi, Jpn. Patent 7 215 809, 1972.
3. V. Chikán, A. Molnár, K. Balázsik, *J. Catal.* **1999**, *184*, 134.
4. K. H. Lin, A. N. Ko, *Appl. Catal. A* **1996**, *147*, L259.
5. S. M. Yang, Y. M. Wu, *Appl. Catal. A* **2000**, *192*, 211.
6. L. Melo, G. Giannetto, F. Alvarez, P. Magnoux, M. Guisnet, *Catal. Lett.* **1997**, *44*, 201.
7. L. M. Gandía, M. Montes, *Appl. Catal. A* **1993**, *101*, L1.
8. K. D. Olson, U.S. Patent 4 704 478, 1987.
9. Y. Z. Chen, C. M. Hwang, C. W. Liaw, *Appl. Catal. A* **1998**, *169*, 207.
10. N. Das, D. Tichit, R. Durand, P. Graffin, B. Coq, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 181.
11. P. Y. Chen, S. J. Chu, C. C. Chen, N. S. Chang, W. C. Lin, T. K. Chuang, US Patent 5 059 724, 1991.
12. P. Magnoux, N. Lavaud, L. Melo, G. Giannetto, A. I. Silva, F. Alvarez, M. Guisnet, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 3011.
13. S. Narayanan, R. Unnikrishnan, *Appl. Catal. A* **1996**, *145*, 231.
14. L. M. Gandia, M. Montes, *J. Mol. Catal.* **1994**, *94*, 347.
15. R. Unnikrishnan, S. Narayanan, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999**, *144*, 173.
16. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis Today* **1991**, *11*, 173.
17. A. C. C. Rodrigues, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro in Anais do XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porlamar, Venezuela, 2002, Vol. 1, 2019.

18. A. C. C. Rodrigues, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro in Anais do XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porlamar, Venezuela, 2002, Vol. 1, 2529.
19. A. C. C. Rodrigues, J. L. F. Monteiro in Anais do 14th International Zeolite Conference, Cidade do Cabo, África do Sul, 2004, Vol. 1, 2395.
20. A. C. C. Rodrigues, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, *Materials Reseach* **2003**, 6, 563.
21. A. C. C. Rodrigues, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro in Anais do XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Mérida, México, 2004, Vol. 1, 4165.
22. A. C. C. Rodrigues, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro in Anais do XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porlamar, Venezuela, 2002, Vol. 1, 2009.



Atividade Catalítica de um Complexo de Ferro Biomimético a Enzima MMO, Imobilizado em Zeólita Y.

Maria Carolina Esmelindro^{1*}, Marcela Caovilla², Octávio A. C. Antunes¹, Cláudio Dariva², Sibebe B. C. Pergher², Christiane Fernandes³.

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT Bloco A, Lab 641, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ-21945-970, Brazil. esmel@iq.ufrj.br

²Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus de Erechim, Erechim, RS-99700-000, Brazil.

³Universidade Estadual do Norte Fluminense, LCQUI, Campos dos Goytacazes, RJ-28013-602, Brazil.

Resumo-Abstract

Um complexo binuclear de ferro (III) mimético à enzima metano monooxigenase (MMO), foi sintetizado e encapsulado em zeólita Y pelo método "ship-in-a-bottle". O complexo foi utilizado como catalisador na oxidação do cicloexano na forma livre e encapsulado, com o objetivo de fazer uma comparação entre catálise homogênea e heterogênea. As reações foram realizadas com peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30% em água) como oxidante. Durante as reações, avaliou-se a influência de variáveis como temperatura, quantidade de solvente, quantidade de catalisador e de oxidante. Os produtos das reações foram analisados por cromatografia a gás e os resultados mostraram que o complexo imobilizado apresentou atividade catalítica na oxidação do cicloexano. Ao serem comparados os resultados com o complexo livre, foi possível observar um decréscimo nos rendimentos de cicloexanol e cicloexanona ao utilizar o complexo encapsulado. Porém, os resultados são satisfatórios tanto na catálise homogênea com 19% de rendimento total, como na catálise heterogênea com 13%.

An iron (III) binuclear complex, mimetic to the metalloenzyme methane monooxygenase (MMO), was prepared and encapsulated in zeolite Y through "ship-in-a-bottle" methodology. The complex in the free form and encapsulated was utilized as catalyst in the cyclohexane oxidation looking for comparison between homogeneous and heterogeneous catalysis. The reactions were conducted using hydrogen peroxide (H₂O₂, 30% in water) as oxidant. In these experiments the influence of temperature, amount of solvent, catalyst concentration, and oxidant were evaluated. The reaction products were identified by gas chromatography and these results have showed that the encapsulated complex exhibit catalytic activity in cyclohexane oxidation. The results obtained with the free complex and with the encapsulated complex were compared and it was found lower yields for cyclohexanol and cyclohexanone when the encapsulated complex was the catalyst. However, the results are good enough in homogeneous and heterogeneous catalysis, with 19% and 13% of yields respectively.

Introdução

A metano monooxigenase (MMO) é uma metaloenzima binuclear de ferro, do tipo não-heme, que tem sido objeto de intensa investigação. Tal fato é devido a sua capacidade de catalisar a inserção de um átomo de oxigênio na ligação C-H do metano, além de outros substratos tais como hidrocarbonetos insaturados, aromáticos e halogenados (1,2).

A partir do conhecimento da estrutura e da função da MMO, tem sido possível o desenvolvimento de modelos biomiméticos com notáveis aplicações catalíticas. Estes modelos são complexos de ferro não-heme, mono e

binucleares, usados como catalisadores em reações de oxidação de alcanos como cicloexano (3,4,5). Além do cicloexano ser um bom modelo para a funcionalização de hidrocarbonetos, os seus produtos de oxidação são matérias-primas para o Nylon-6 e para o Nylon-66, que apresentam grande importância comercial.

O desenvolvimento de complexos sintéticos que mimetizam a atividades de enzimas como a MMO tem sido alvo de intensos estudos, obtendo-se complexos livres e encapsulados. A incorporação de complexos metálicos nas cavidades das zeólitas produz materiais chamados barco na garrafa (ship-in-a-bottle) (6), neste

caso, a zeólita mimetizaria o ambiente protéico que envolve os centros metálicos tendo importância vital na reatividade deste complexo sintético. Sabe-se que a interação complexos-zeólitas modifica as características eletrônicas e eletroquímicas dos complexos, neste sentido, o encapsulamento pode ter inúmeras aplicações catalíticas (7,8).

Deste modo, o presente trabalho está relacionado com a síntese de um complexo de ferro biomimético à enzima MMO, o qual foi imobilizado em zeólita Y pelo método conhecido como "ship-in-a-bottle". O objetivo deste trabalho é avaliar a atividade catalítica do mesmo utilizando-o em reações de oxidação do ciclohexano.

Experimental

Síntese do complexo $[Fe(III)(\mu-O)Fe(III)(BPMP)Cl_3]$ na forma livre

A síntese do ligante bis(2-piridilmetil)-1,4-pirazoil (BPMP) foi realizada através da reação entre 24 mmol (3,936 g) de 2-(clorometil)piridina, 12 mmol (1,033 g) de piperazina e 0,125 mmol (0,04 g) de brometo de tetrabutilamônio (BTBA), em 10 mL de NaOH (3 mol/L). A reação permaneceu em agitação e atmosfera de argônio por 7 horas e após este período a solução foi concentrada em evaporador rotatório, dissolvida em água destilada e extraída com diclorometano (8 x 10 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e concentrada, resultando em 3,02 g. Rendimento: 47%.

A preparação do complexo foi realizada mediante reação entre 1 mmol (0,268 g) do ligante BPMP, o qual foi adicionado lentamente a uma solução de $[Fe(OH)_2 \cdot Cl_3]$ (1 mmol, 0,27 g), em acetonitrila (10 mL). A solução foi agitada por 30 min a temperatura ambiente e em seguida armazenada sob refrigeração. Após 24 horas, observou-se a formação de cristais marrons. Os cristais foram retirados da solução e lavados com acetonitrila, resultando em 0,25 g (74%) de rendimento.

Síntese do complexo encapsulado

A zeólita NaY empregada foi a zeólita comercial CBV100 com relações molares Si_2O/Al_2O_3 igual a 5,2 e Na_2O/Al_2O_3 igual a 1,02. A área superficial específica (BET) é $654 m^2/g$ e a contribuição de microporos é $607 m^2/g$.

A síntese do complexo encapsulado seguiu a metodologia proposta por Hu e Meyer (9). Primeiramente efetuou-se a troca do íon Na^+ da zeólita pelo íon desejado, reagindo-se 1,0 g da zeólita NaY com 1 mmol do sal metálico $[Fe(OH)_2 \cdot Cl_3]$, em água destilada. A reação permaneceu sob agitação e refluxo por um período de 48 h, obtendo-se o composto FeY. Em seguida, 1,0 g da zeólita trocada reagiu com 1,1 mmol do ligante BPMP, em acetonitrila, sob refluxo durante 8 h.

Os sólidos foram recolhidos por filtração e submetidos à lavagem em Soxhlet, com acetonitrila, por 48 h.

Oxidação do Ciclohexano

As reações de oxidação do ciclohexano foram realizadas utilizando o complexo encapsulado em zeólita Y como catalisador. Utilizou-se acetonitrila (CH_3CN) como solvente e como oxidante foi empregado peróxido de hidrogênio (H_2O_2 -30% em água). Durante as reações, a quantidade de ciclohexano foi mantida fixa (0,77 mol/L) e foi avaliada a influência das seguintes variáveis: temperatura (25 a 40°C), quantidade de solvente (17 a 27 mL), quantidade de catalisador (7×10^{-4} a $1,5 \times 10^{-3}$ mol/L) e quantidade de oxidante (0,385 a 0,77 mol/L). As faixas experimentais foram estudadas em torno da proporção molar de 1:150:1100 (catalisador:oxidante:substrato) sendo esta já relatada na literatura por Vicent et al (10) o qual empregou compostos binucleares de ferro na oxidação do ciclohexano. As condições experimentais para análise do efeito das variáveis supracitadas foram obtidas através de um planejamento experimental semi-fatorial 2^{4-1} (11). Os efeitos de cada variável foram avaliados com auxílio do software Statística 5.1. Também foram realizadas reações em branco, sem os catalisadores, a fim de verificar se a oxidação ocorreria sem a presença dos mesmos.

Em cada reação, adicionou-se o catalisador ao balão, o solvente e fez-se uma purga de argônio para remoção de ar residual e então adicionou-se o oxidante. Por fim, adicionou-se o ciclohexano e deixou-se o meio reacional sob agitação por 8h. A reação foi interrompida com a adição de 3g de sulfato de sódio anidro, filtrada e armazenada sob refrigeração. O rendimento dos produtos de cada reação foram determinados usando cromatografia a gás [Varian Star 3400CX - coluna capilar DB-Wax (30m, 0,25mm, 25 μ m)]. A temperatura da coluna foi programada de 38°C a 45°C (6°C/min), 45°C a 100°C (8°C/min) e 100°C a 200°C (12°C/min). Todas as análises (reações e injeções) foram feitas em duplicata. A quantificação do teor dos compostos nas amostras foi realizada através da injeção de padrões autênticos e bifênica como padrão interno. A conversão da reação foi definida como sendo 100 vezes o número de moles de ciclohexanol ou ciclohexanona produzidos por mol de ciclohexano alimentado. A incerteza das conversões foi determinada pelo desvio padrão das réplicas de reação e injeção.

Resultados e Discussão

Síntese e Caracterização

O ligante BPMP foi preparado através da substituição nucleofílica entre 2-(clorometil)piridina e piperazina. O complexo livre foi sintetizado através da reação equimolar entre o ligante BPMP e $[Fe(OH)_2 \cdot Cl_3]$.

As bandas encontradas no espectro de IV do complexo livre foram: 3083 e 3066 (C-H aromático); 2921 e 2906 (C-H alifático); 1605, 1572 e 1483 (C=C aromático); 1365, 1310 (C=N aromático) 1289, 1251 e 1184 (C-N alifático) e 759 cm^{-1} (anel aromático). Os resultados obtidos na análise elemental foram: C=35,73, H=3,74 e N=10,42 %. Os valores calculados para 537,86 g/mol foram C= 35,91, H=3,57 e N= 10,29 %. A estrutura de raios X indica a formação de um complexo binuclear de ferro (III) como apresentada na Figura 1.

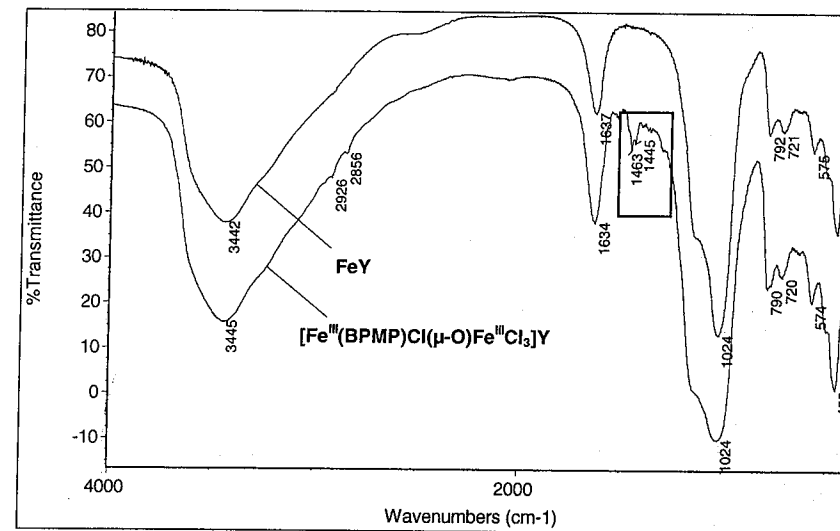
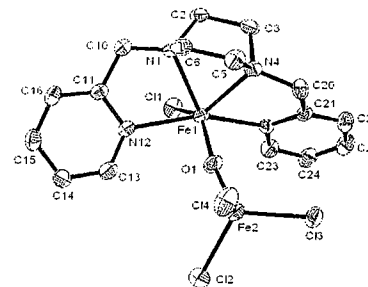


Figura 2. Espectro de IV do FeY e do $[Fe(III)(BPMP)Cl(\mu-O)Fe(III)Cl_3]Y$ em pastilhas de KBr, na região de 4000-400 cm^{-1} e temperatura ambiente.

Oxidação do Ciclohexano

As reações foram realizadas utilizando-se o complexo encapsulado como catalisador, a fim de fazer uma comparação com a catálise homogênea (complexo livre). Os testes catalíticos foram realizados através de reações de oxidação de ciclohexano, onde os produtos de

interesse, o ciclohexanol e a ciclohexanona, foram analisados por cromatografia gasosa.

Os resultados obtidos com o complexo livre $[Fe(III)(\mu-O)Fe(III)(BPMP)Cl_3]$ mostraram que o mesmo é eficiente na oxidação do ciclohexano. Conversões de até 19,2% (12,6% de ciclohexanol e 6,6% de ciclohexanona) foram

obtidos com o complexo livre $[Fe(III)(\mu-O)Fe(III)(BPMP)Cl_3]$. Essa metodologia empregada para encapsular o complexo dentro das cavidades da zeólita se mostrou satisfatória devido a simplicidade e baixa lixiviação do metal durante as reações catalíticas. O processo de encapsulamento do complexo foi monitorado por espectroscopia na região de infravermelho, a qual confirmou a presença do complexo na estrutura da zeólita.

Os espectros de IV do complexo encapsulado e do FeY (NaY trocada com íon de Fe) podem ser observados na Figura 2. A princípio as bandas do FeY parecem encobrir as bandas de absorção do complexo, porém, o espectro de IV do complexo encapsulado apresenta duas bandas adicionais (1460 e 1440 cm^{-1}). Estas bandas estão relacionadas com as vibrações no anel aromático do complexo, indicando a presença do complexo dentro da cavidade zeolítica.

obtidas. Além disso, o complexo mostrou-se seletivo em relação ao cicloexanol.

Na Tabela 1 estão apresentadas as condições experimentais e as conversões obtidas com o complexo encapsulado. Através dos resultados apresentados nesta tabela, foi possível observar que maiores rendimentos em cicloexanol (8,98%) e cicloexanona (4,23%), foram obtidos na condição experimental (7), realizada com

17mL de acetonitrila, em temperatura de 25°C, com maior quantidade de oxidante (0,77 mol/L) e de catalisador (300 mg). A análise estatística dos efeitos das variáveis indicou que, dentro da faixa experimental investigada nenhuma apresentou efeito significativo a nível de 5% de confiança.

Tabela 1. Oxidação do cicloexano catalisada pelo complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMP})\text{Cl}(\mu\text{-O})\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ encapsulado. A quantidade de cicloexano foi mantida fixa em 0,77 mol/L em todas as reações.

Exp.	Catalisador (mg)	Oxidante (mol/L)	T (°C)	Solvente (mL)	Cicloexanol (%) ^a	Cicloexanona (%) ^b
1	200	0,385	25	17	0,14 ± 0,01	0,15 ± 0,02
2	200	0,385	40	27	0,35 ± 0,01	0,40 ± 0,01
3	200	0,770	25	27	0,22 ± 0,05	0,34 ± 0,11
4	200	0,770	40	17	0,64 ± 0,03	0,98 ± 0,01
5	300	0,385	25	27	0,35 ± 0,03	0,11 ± 0,01
6	300	0,385	40	17	0,51 ± 0,01	0,69 ± 0,01
7	300	0,770	25	17	8,98 ± 0,27	4,23 ± 0,05
8	300	0,770	40	27	2,17 ± 0,10	1,08 ± 0,10
9	250	0,500	32	22	0,19 ± 0,01	0,22 ± 0,01

^a conversão em cicloexanol = $100 \cdot \text{mol de cicloexanol/mol de cicloexano} \pm \text{erro experimental (desvio padrão)}$.

^b conversão em cicloexanona = $100 \cdot \text{mol de cicloexanona/mol de cicloexano} \pm \text{erro experimental (desvio padrão)}$.

Ao serem comparados os resultados da catálise homogênea e heterogênea, foi possível observar que houve um decréscimo na eficiência do catalisador ao imobilizá-lo em zeólita Y. Este fato pode ser explicado em função do complexo encapsulado poder apresentar limitações ao acesso do substrato ao centro metálico ou talvez se tratar de uma espécie mononuclear.

Conclusões

Neste trabalho, um complexo binuclear de Fe (III) $[\text{Fe}(\text{III})(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{III})(\text{BPMP})\text{Cl}_2]$ análogo à enzima MMO foi sintetizado e encapsulado em zeólita Y pelo método "ship-in-a-bottle". Os estudos de oxidação do cicloexano realizados com o complexo livre e imobilizado em zeólita Y mostraram um decréscimo na atividade catalítica do complexo ao ser encapsulado. Porém, os resultados são considerados satisfatórios tanto na catálise homogênea com 19% de rendimento total, como na catálise heterogênea com 13%.

Agradecimentos

CAPES (PROCAD), CNPq, FAPERJ e REDES/URI.

Referências Bibliográficas

1. E. Y. Tshuva; D. Lee; W. Bu; S. J. Lippard *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2416.
2. A. L. Feig; S. J. Lippard *Chem. Rev.* **1994**, 94, 759.
3. J. Du Bois; T. J. Mizoguchi.; S. J. Lippard *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 443, 200.
4. J. C. Nesheim; J. D. Lipscomb *Biochem.* **1996**, 35, 10240.
5. T. Kojima; R. A. Leising; S. Yan; L. Jr. Que *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11328.
6. J. F. Luna; U. Shuchardt *Quim. Nova* **2001**, 24, 885.
7. C. Bowers; P. K. Dutta *J. Catal.* **1990**, 122, 271.
8. C. R. Jacob; S. P. Varkey; P. Ratnasamy *Microp. Mesop. Mat.* **1998**, 22, 465.
9. X. Hu. K. Meyer *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 53.

10. J. B. Vincent; J. C. Huffman; G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6898.

11. B. B. Neto; I. S. Scarminio; R. E. Bruns, *Planejamento e Otimização de Experimentos*, UNICAMP, Ed.; Campinas, 1995.



Avaliação catalítica de paladaciclos benzodiazepínicos

Marcelo P. Stracke,^{a*} Vinícius I. Reis,^a Jairton Dupont,^a Adriano L. Monteiro,^a John Spencer,^b David P. Sharratt^b

^a Laboratório de Catalise Molecular, IQ-UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto-Alegre 91501-970 RS, Brasil
^b The James Black Foundation, 68 Half Moon Lane, Dulwich, SE24 9JE, UK. H

*Autor para correspondência. E-mail: stracke@iq.ufrgs.br Laboratório de Catalise Molecular- Instituto de Química,
Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre CEP 91501-970 RS Brasil.

Resumo-Abstract

Os paladaciclos de benzodiazepinas **1** foram preparados pelo acoplamento de 2-aminobenzofenona e aminoácidos protegidos por Fmoc, seguidos por desproteção e ciclização. A alquilação do átomo N(1) resultou nos ligantes **2**, os quais, após a ativação do C-H, conduziu aos paladaciclos **3**, que são eficientes precursores catalíticos para as reações de Heck e de Suzuki.

The benzodiazepin derivatives **1** were prepared from the coupling of 2-aminobenzophenone and Fmoc-protected amino acids followed by deprotection and cyclization. Alkylation of the N(1) atom afforded the ligands **2**. Which, after C-H activation, led to the palladacycles **3**, which were found to be effective catalyst precursors in Heck and Suzuki reactions.

Introdução

Paladaciclos ou ciclopaladatos consistem em compostos cíclicos formados a partir de reações de um ligante orgânico com sais de paládio, formando um anel quelante com no mínimo uma ligação *sigma* entre o átomo metálico e o átomo de carbono estabilizado intramolecularmente por elétrons de no mínimo um heteroátomo doador através de uma ligação Pd-heteroátomo (**1**).

Ciclopaladatos contendo nitrogênio, enxofre e fósforo como heteroátomos são normalmente de fácil obtenção, estáveis ao ar, umidade e calor. Na sua maioria, os paladaciclos possuem ligantes aniônicos, doadores de 4 (bidentados) ou 6 (tridentados) elétrons, e são conhecidos desde a década de 1960 com o trabalho de Cope. No caso particular de paladaciclos contendo ligantes aniônicos tridentados, estes são conhecidos como "pinças" (**2**).

Para reação de Heck, o paladaciclo de Herrmann-Beller (Figura 1) é o precursor catalítico mais estudado na literatura (**3**).

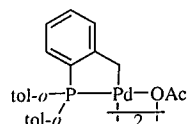
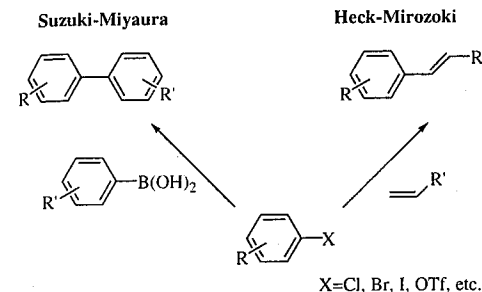


Figura 1. Catalisador de Herrmann-Beller

O precursor de Herrmann-Beller é muito ativo para a reação de Heck e Suzuki com brometos de arila (condições: NaOAc, DMF, 100-140 °C), particularmente com brometos de arila contendo grupos atratores de elétrons (CN, CHO, COMe) para os quais NRs de até 10⁶ foram observados. O ciclopaladato de Herrmann-Beller é ativo também para a reação de Suzuki com cloretos de arila ativados. Este precursor e outros sais de paládio somente ativam cloro-arenos na reação de Heck quando efetuados em sais de tetraquilamônio fundidos e na presença de sais de tetraquilfosfônio. Este paladaciclo é pouco reativo frente a iodo-arenos (**4**).



Esquema I. Reação de Heck e Suzuki.

Desde então um grande número de paladaciclos vem sendo empregado como precursores catalíticos para reações de acoplamento C-C(5).

O núcleo benzodiazepínico tem recebido atenção devido à possibilidade de sua aplicação em diversas áreas. Como exemplos podem ser citados: na química medicinal como agentes quimioterápicos antitumorais e na síntese orgânica (6). Este núcleo pode ser em princípio transformado em ciclopaladatos com diferentes propriedades.

O objetivo deste trabalho é descrever a propriedade dos paladaciclos derivados de benzodiazepinas como precursores para reações de Heck e Suzuki.

Experimental

Todas as operações foram realizadas utilizando-se tubo Schlenk padrão ou Fischer Porter sob atmosfera inerte.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H RMN foi realizada em um equipamento INOVA-300 utilizando tubos de RMN com 5 milímetros de diâmetro e clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solvente das amostras.

As análises cromatográficas em fase gasosa foram realizadas em um apraelho HP 5890, munido de um detector de ionização de chama e equipado com uma coluna DB-1 (dimetilsiloxano), 30 metros. Gás vetor: N₂ (2,7 mL/min); P_{hidrogênio}: 2 bar; P_{ar}: 3 bar; temperatura do injetor: 250 °C. temperatura do detector: 250 °C. Programação de temperatura: início 100 °C durante 1 minuto; aquecimento de 15 °C/min até 250 °C e permanência nesta temperatura por 9 minutos. Padrão interno: Undecano para a Reação de Suzuki e Benzoato de Metila para a Reação de Heck.

Os Paladaciclos benzodiazepínicos foram obtidos e caracterizados (¹H RMN) na Fundação James Black.

Experimento típico para a reação de Heck utilizando os Paladaciclos benzodiazepínicos.

Em um frasco schlenk selável com capacidade para 10 mL foram adicionados, sob argônio, acetato de sódio (1,4 mmol, 112 mg), brometo de tetrabutilamônio (0,2 mmol, 64 mg, dimetilacetamida (5 mL), iodobenzeno (1 mmol, 112 µL, 204 mg), acrilato de *n*-butila (1,2 mmol, 172 µL) e benzoato de metila como padrão interno (35 mg). Após a adição do paladaciclo em dimetilacetamida (42 µL de uma solução 2,4 x 10⁻³ mol L⁻¹, 10⁻⁴ mmol) a mistura reacional foi colocada sobre uma solução de HCl 10 % em água e o produto extraído com éter etílico (2 x 10 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e o solvente removido sob vácuo, obtendo-se o *trans*-cinamato de *n*-butila com rendimento de 92 % por CG e ¹H RMN. ¹H RMN (CDCl₃) δ: 7,68 (d, J=15,9 Hz, 1H, CH olefínico), 7,60-7,35 (m, 5H, CH arom.), 6,44 (d, J=15,9 Hz, 1H, CH olefínico), 1,46 (m, 2H, CH₂), 1,70 (m, 2H, CH₂), 4,21 (t, J = 7,3 Hz, 2H, CH₂), 0,96 (t, J = 7,3 Hz, 3H, CH₃).

Síntese dos Ácidos Arilborônicos

Procedimento Geral: Tomaram-se 0,34 mol do brometo de arila desejado e 0,37 mol de magnésio em um tubo Schlenk com 250 mL de THF seco. Deixou-se reagir até que não houvesse mais consumo do magnésio. Esta solução de reagente de Grignard foi adicionada lentamente a 0,344 mol de trimetilborato dissolvido em 200 mL de THF, previamente resfriado a -70 °C, sob atmosfera de argônio. Deixou-se a mistura atingir, lentamente, a temperatura ambiente e, então, permaneceu sob agitação por 12 horas. Adicionaram-se, então, 150 mL de ácido sulfúrico, a 10%, resfriado em banho de gelo.

O THF foi retirado no rotaevaporador; adicionou-se solução de KOH 10 % até que o pH ficasse entre 12 e 13 e precipitasse Mg(OH)₂. Filtrou-se o Mg(OH)₂ e retirou-se o metanol, sob vácuo, a 40 °C. A seguir, o pH foi modificado com solução de H₂SO₄, a 10 %, até ficar entre 2 e 3; adicionaram-se 200 mL de água e aqueceu-se até quase ebulição. O ácido arilborônico cristalizou na solução, foi separado do líquido residual, novamente dissolvido em água quente e recristalizado à temperatura ambiente. Rendimento 40-70%.

Síntese de bifenilas a partir de haletos de arila catalisada por compostos de paládio.

A síntese de moléculas do tipo bifenila foi realizada em condições otimizadas de reação, via acoplamento de Suzuki. Utilizou-se vidraria do tipo Schlenk com selo de teflon, sob atmosfera de argônio. Ao reator, foram adicionados primeiramente os reagentes sólidos [ácido arilborônico (0,375 mmol, 46 mg); CsF (0,5 mmol, 76

mg) e haleto de arila (0,25 mmol quando sólido). Em seguida, foi feito vácuo-argônio, por três vezes e, então, os líquidos foram adicionados, com o auxílio de microseringa, [dioxano (2,5 mL, seco), haleto de arila (0,25 mmol) e o catalisador em solução de dioxano]. Ao final da reação, foi possível calcular o rendimento isolando-se o produto desejado.

Resultados e Discussão

Os materiais de benzodiazepina foram preparados através do acoplamento de 2-aminobenzofenona e vários aminoácidos protegidos, seguido por desproteção e ciclicização (Figura II)(2).

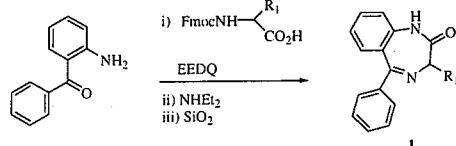
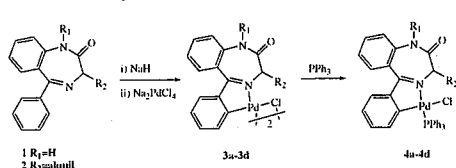


Figura II. Síntese da Benzodiazepina.

Os análogos N-1 alquilados **2** foram sintetizados através do tratamento do composto **1** com o NaH seguido por um haleto de alquila (tabela I). O análogo α -metilado **2d** foi sintetizado através da desproteção de **2a** por LDA, seguido pela alquilação com o iodometano (7). A reação de **2a** com o Na_2PdCl_4 resultou no complexo **3a**, que é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e, para a caracterização, ele foi convertido em seu análogo de fosfina monomérica **4a**.

Tabela I. Análogos da 1,4-Benzodiazepina e seus paladacilos.



Nº	Ligante	Paladacilo	R ₁	R ₂
1	2a	3a, 4a	CH ₃	H
2	2b	3b, 4b	Bn	H
3	2c	3c, 3d	CH ₂ CO ₂ Bn	H
4	2d	3d, 4d	CH ₃	CH ₃
5	2e	5e	CH ₃	(CH ₂) ₃ SCH ₃
6	2f	3f	CH ₃	CH ₂ S <i>t</i> -Bu
7	2g	-	CH ₃	CH ₂ O <i>t</i> -Bu

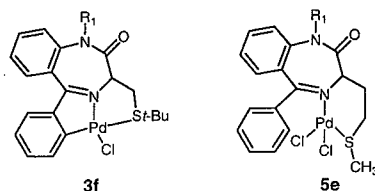


Figura III. Complexos de Paládio contendo enxofre.

O complexo **3a** demonstrou ser um precursor catalítico eficaz (0,5 mol% [paládio]) para o acoplamento de Suzuki do ácido fenilborônico com o haleto de arila desativado 4-bromoanisol que resultou no composto 4-metoxibifenila com 100% de conversão de 4-bromoanisol e rendimento de 90% (8). Diante da atividade promissora de **3a**, planejou-se uma série de paladacilos, através de uma rápida síntese paralela, a fim de utilizá-los para estudar a atividade na mesma reação. Então, preparou-se os seguintes análogos estáveis ao ar: **3b** e **3c**, através da mudança do grupo N-1 alquila e **3d**, com grupo α -CH₃, para avaliar o efeito estereo extra na ligação em torno do metal. O paladacilo **3f**, contendo o grupamento de enxofre (sintetizado usando Pd(OAc)₂ como o agente de metalação (9), seguido por tratamento com LiCl, visto que a coordenação do complexo **5e** foi feita da reação de Pd(CH₃CN)₂Cl₂ com **2e** (**2a**).

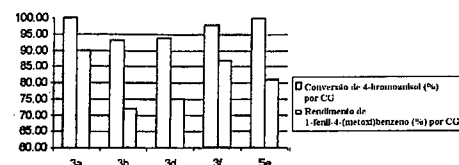


Gráfico I. Análogos da 1,4-Benzodiazepina e seus paladacilos.

Como pode ser visto no gráfico 1, **3a** apresentou-se como o complexo mais promissor. Uma mudança em R₁ não conduz a um melhor desempenho catalítico; **3b**, com um grupo R₁=Bn, um rendimento de 72% de 4-metoxibifenila foi encontrado. Ambos os análogos de enxofre deram bons resultados. Com o complexo de coordenação **5e** o consumo do material de partida foi quantitativo e um rendimento de 81% do produto acoplado foi, com o complexo **3f**, derivado da cisteína, a conversão foi de 98% e o rendimento de 87% foi encontrado. O complexo **3a** foi testado em outras reações do acoplamento de Suzuki (tabela II).

Tabela II. Acoplamento Suzuki mediado por **3a**.

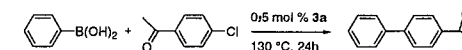
Nº	ArX	Produto	mol% Pd	C.v. ^b (rendimento) ^b (%)
1	MeO-C ₆ H ₄ -Br	MeO-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	0,5	100 (90)
2	MeO-C ₆ H ₄ -Br	MeO-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -OMe	0,2	100 (86)
3	MeO-C ₆ H ₄ -Br	MeO-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -OMe	0,05	100 (81)
4	MeO-C ₆ H ₄ -Cl	MeO-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	0,5	5 (4)
5	MeO-C ₆ H ₄ -Cl	MeO-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	0,5	56 (34)
6	NC-C ₆ H ₄ -Cl	NC-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	0,5	31 (25)
7	-C ₆ H ₄ -Cl	-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	0,2	4 (3)
8	F ₃ C-C ₆ H ₄ -Cl	F ₃ C-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	0,5	31 (n.d.)

^a Condições: conforme gráfico I, com **3a**. ^b analisado por CG, utilizando undecano como padrão interno. Condições reacionais: dioxano (2,5 mL), CsF (0,5 mmol), ácido fenilborônico (0,375 mmol), ArX (0,25 mmol), 130°C, 27 horas de reação.

Com o substrato desativado, 4-bromoanisol, ocorreu um consumo quantitativo do material de partida e um rendimento de 81% de 4-metoxibifenila e isso foi observado com quantidades de **3a** tão baixo quanto 0,05% (tabela II, entradas 1-3). Infelizmente, o correspondente 4-cloroanisol (menos reativo) e 4-clorotolueno acoplado com o mesmo ácido borônico apresentaram rendimentos muito baixos (veja as reações 4 e 7). Com o substrato cloro ativado, 4-cloroacetofenona, uma modesta conversão de 56% e um rendimento de 34% em 4-fenilacetofenona foram observados (tabela II, reação 5). Isto alertou-nos em tentar otimizar as condições do acoplamento com cloretos de arila e escolheu-se a 4-cloroacetofenona como substrato de acoplamento, a qual deu o resultado inicial mais promissor.

Como pode ser visto da tabela III, o complexo **3a** é um precursor catalítico pouco efetivo para a ativação de cloretos de arila ativado, sendo que, as melhores conversões foram observadas ao usar PCy₃ como um coligante (rendimento de 63%, tabela III, reação 5) (10). Nos exemplos onde as conversões são elevadas e os rendimentos do produto são baixos, a dealogenação do haleto de arila inicial foi o principal resultado da reação.

Tabela III. Acoplamentos Suzuki de ácido fenilborônico com haletos de arila mediado por **3a**.

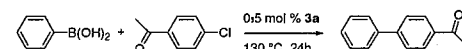


Nº	Solvente	Aditivos	Cv (%)	Rendimento ^b (%)
1	DMA	K ₂ PO ₄	62	37
2	DMF	K ₂ PO ₄	62	0
3	DMF	K ₂ PO ₄ n-BuNBr	69	2
4	<i>o</i> -xileno	K ₂ CO ₃	14	4

^a Condições reacionais: conforme tabela II ^b analisado por CG, utilizando undecano como padrão interno.

Em seguida, tentou-se otimizar o acoplamento de 4-bromoanisol com ácido fenilborônico usando os paladacilos em tempos de reação mais curtos. As condições empregadas na tabela 2 foram usadas, embora as reações fossem interrompidas após 2 horas, para análise. Após 2 horas de reação, o complexo **3f** foi o precursor catalítico mais eficaz, com conversões e rendimentos elevados observados de 4-metoxibifenila (reação 5, tabela IV). Os complexos **3f** foram também eficazes em concentrações mais baixas, porém com períodos mais longos excedentes da reação (27h) (reações 6 e 7, tabela IV).

Tabela IV. Acoplamentos Suzuki.



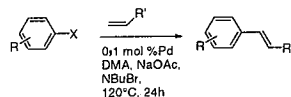
Nº	Catalisador	Cv ^a (%)	Rendimento ^a (%)
1	3a	94	71
2	3b	97	69
3	3d	86	85
4	5e	74	59
5	3f	100	92
6 ^b	3f	92	73
7 ^b	3f	43	15

^a Condições conforme tabela II, com **3a**. Analisado por CG, utilizando undecano como padrão interno. ^b 0,05 mol % [Pd], 27 horas de reação.

Estudou-se também a atividade catalítica dos complexos **3a**, **3c** e **4a** em reações de Heck de vários haletos de arila e alquenos. O complexo monomérico **4a** pensou-se ser um análogo mais solúvel de seu precursor **3a** e **3c** e foi escolhido para avaliar o efeito de uma mudança em R₁ no desempenho catalítico. Como pode ser visto da tabela V, foi observada uma atividade moderada, na presença de N(Bu)₄Br, e, como previsto, os iodetos de arila foram mais reativos do que seus bromo-congêneres. Por exemplo, um rendimento quantitativo de *trans* cinamato de *n*-butila foi observado

com o 4-iodotolueno como substrato, utilizando **3a** como precursor catalítico, com o seu análogo de bromo, um rendimento mais baixo do produto foi obtido (72%) (compare as reações **1** e **4** e também **2** e **5**, tabela V), **3c** e **4a** deram rendimentos ligeiramente mais baixos do produto. Os melhores rendimentos de *trans* cinamato de *n*-butila foram obtidos para as reações realizadas a 120 °C do que a 150 °C (compare as reações **4** e **6**, **5** e **7**, tabela V). Obteve-se também rendimentos aceitáveis com análogos do *trans*-estilbeno, através do acoplamento com estireno (tabela V, reações **12** e **13**), mediado pelo complexo **3a**.

Tabela V. Reações de acoplamento Heck com haletos de arila desativados.

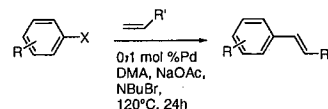


N ^o	Cat.	ArX	alceno	C.v. (%) ^a	Rend. (%) ^f
1	3a	4-MeC ₆ H ₄ I	<i>a.n.b.</i>	100	100
2	3c	4-MeC ₆ H ₄ I	<i>a.n.b.</i>	91	91 (84) ^d
3	4a	4-MeC ₆ H ₄ I	<i>a.n.b.</i>	95	90
4	3a	4-MeC ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	74	68
5	3c	4-MeC ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	63	57
6 ^b	3a	4-MeC ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	95	90
7 ^b	3c	4-MeC ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	22	18
8	3a	C ₆ H ₅ Br	<i>a.n.b.</i>	96	90
9	3c	C ₆ H ₅ Br	<i>a.n.b.</i>	95	92 (80)
10	4a	C ₆ H ₅ Br	<i>a.n.b.</i>	90	84
11	3a	4-MeOC ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	87	70
12	3a	4-MeC ₆ H ₄ Br	estireno	89	85
13	3a	C ₆ H ₅ Br	estireno	92	89

0,1 mol % [Pd]; *a.n.b.* = acrilato de *n*-butila. ^a Condições reacionais: DMA (5 mL), NaOAc (1,4 mmol), alceno (1,2 mmol), ArX (1 mmol) e N(Bu)₄Br (0,2 mmol), 120 °C, 24 horas de reação. ^b à 150 °C. ^c Analisado por CG, utilizando benzoato de metila como padrão interno. ^d Rendimento isolado e caracterizado por ¹H RMN.

Os brometos de arila ativados foram prontamente acoplados (tabela VI), sendo que a maioria dos pré-catalisadores de paládio media reações de acoplamento de tais substratos, mesmo em concentrações baixas de paládio (**4b**, **11**). Curiosamente, **3c** deu resultados expressivos para o acoplamento de bromobenzeno com 4-ciano- e 4-acetobromobenzeno com acrilato de *n*-butila, os quais não foram conseguidos com a utilização do complexo **3a** (compare as reações **2** e **1**, **5** e **4** respectivamente, tabela VI). De grande relevância são os rendimentos de 98 % e 96% observados, respectivamente, para o acoplamento de 1-bromo-4-(trifluorometil)benzeno e 1-bromo-4-(nitro)benzeno com acrilato de *n*-butila (tabela VI, reação **13**). Os cloretos ativados foram substratos pouco efetivos para o acoplamento, mesmo em temperaturas elevadas (reações **10-12**, tabela VI).

Tabela VI. Reações de acoplamento Heck com haletos de arila ativados.



N ^o	Cat.	ArX	alceno	C.v. (%) ^a	Rend. (%) ^f
1	3a	4-MeCOC ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	91	71
2	3c	4-MeCOC ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	94	92 (91) ^d
3	4a	4-MeCOC ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	93	80
4	3a	4-CNC ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	84	70
5	3c	4-CNC ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	90	82
6	4a	4-CNC ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	90	87
7	3a	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	99	96
8	3c	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	86	83
9	4a	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	91	70
10	3a	4-MeCOC ₆ H ₄ Cl	<i>a.n.b.</i>	45	32
11 ^b	3a	4-MeCOC ₆ H ₄ Cl	<i>a.n.b.</i>	12	8
12 ^b	3a	4-MeCOC ₆ H ₄ Cl	<i>a.n.b.</i>	13	10
13	3a	4-CF ₃ C ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	98	98
14	3c	4-CF ₃ C ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	98	90
15	4a	4-CF ₃ C ₆ H ₄ Br	<i>a.n.b.</i>	90	80

0,1 mol % [Pd]; *a.n.b.* = acrilato de *n*-butila. ^a Condições reacionais: conforme tabela V. ^b à 150 °C. ^c Analisado por CG, utilizando benzoato de metila como padrão interno. ^d Rendimento isolado e caracterizado por ¹H RMN.

Conclusões

Um novo sistema catalítico para as reações de Heck e Suzuki foi desenvolvido, baseado em paladacilos derivados de benzodiazepinas. Empregando-se brometos e iodetos de arila, estes complexos mostraram-se eficientes precursores catalíticos para os acoplamentos C-C estudados. Diante dos resultados promissores, uma avaliação adicional dos complexos descritos está atualmente sob investigação em nosso laboratório e os resultados serão relatados no devido curso.

Agradecimentos

Agradecimento ao apoio financeiro do CNPq e da Propesq.

Referências Bibliográficas

- M. I. Bruce *Angew. Chim. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73.
- (a) M. A. Cinellu; M. L. Gonadu; G. Minghetti; F. Cariati; F. Demartin; M. Manasserro *Inorg. Chim. Acta.*

1988, *143*, 197. (b) M. A. Cinellu; S. Gladiali; G. Minghetti; S. Stoccorro; F. Demartin *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 371.

3. W. A. Herrmann; C. Brossmer; C. P. Reisinger; T. Riermeier; M. Beller; H. Fischer *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844.

4. T. A. Mitsudo; W. Fischetti; R. F. Heck *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1640.

5. (a) Review: J. Spencer; M. Pfeffer, *Adv. Met. Org. Chem.* **1998**, *6*, 103. (b) W. A. Hemmann; V. P. W. Bohm; C. P. Reisinger *J. Organomet. Chem.* **1999**, *23*, 576. (c) R. B. Bedford *Chem. Commun.* **2003**, 1787. (d) J. Dupont; M. Pfeffer; J. Spencer *J. Eur. Inorg. Chem.* **2001**, 1917. (e) M. E. van der Boom; D. Milstein *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759. (f) F. Bellina; A. Carpita; R. Rossi *Synthesis* **2004**, *15*, 2419.

6. (a) A. Nadin; J. M. Sanchez Lopez; A. P. Owens; D. M. Howells; A. C. Talbot; T. Harrison *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2844. (b) J. A. Stafford; G. J. Pacofsky; R. F. Cox; J. R. Cowan; G. F. Dorsey; S. S. Gonzales; D. K. Jung; G. W. Koszalka; M. S. McIntyre; J. H. Tidwell; R. P. Wiard; P. L. Feldman *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 3215.

7. B. E. Reitter; Y. P. Sachdeva; J. F. Wolfe *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3945.

8. (a) G. R. Rosa; G. Ebeling; J. Dupont; A. L. Monteiro *Synthesis* **2003**, *18*, 2894. (b) A. S. Gruber; D. Zim; G. Ebeling; A. L. Monteiro; J. Dupont *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1287.

9. J. Dupont; A. S. Gruber; G. S. Fonseca; A. L. Monteiro; G. Ebeling *Organometallics*, **2001**, *20*, 171.

10. (a) R. B. Bedford; C. S. J. Cazin; S. L. Hazelwood *Chem. Commun.* **2002**, 2608.

11. (a) A. S. Gruber; D. Pozebon; A. L. Monteiro; J. Dupont *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7345. (b) Q. Yao; E. P. Kinney; Z. Yang *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7528. (c) A. H. M. de Vries; J. M. C. A. Mulders; J. H. M. Mommers; H. J. W. Henderickx; J. G. de Vries *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3285.



Avaliação do sistema $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ suportado em MCM-41/ $\text{Me}_2\text{PhNH.B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ / TIBA na polimerização de etileno sob condições rigorosas de temperatura e pressão

Tatiana Pinto Pedreira Daltro, Maria Luiza dos Santos Corrêa*, Fábio Gomes Costa e
Soraia Teixeira Brandão

Universidade Federal da Bahia – Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Rua Barão de Geremoabo, s/n. Campus de Ondina, Salvador – Bahia. CEP: 40170-290. E-mail: correa@ufba.br

Resumo-Abstract

A MCM-41 e a Al-MCM-41 foram avaliadas como suporte para o metaloceno $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ na polimerização de etileno sob alta temperatura e pressão, obtendo-se elevadas atividades catalíticas. Os suportes foram sintetizados, obtendo-se boa cristalinidade, e sem a presença de outras fases. Para a MCM-41 observa-se partículas hexagonais com tamanho médio de 10 μm , enquanto na Al-MCM-41 as partículas apresentam formas variadas entre a vermicular e aproximadamente hexagonal e as demais não apresentam forma definida. Na ausência de organoborato os suportes não propiciaram uma estabilização significativa das espécies catalíticas. Inclusive a acidez do suporte Al-MCM-41 pode ter provocado uma maior desestabilização destas espécies, pois o metaloceno heterogeneizado neste suporte apresentou atividade catalítica inferior ao sistema homogêneo. A utilização do suporte MCM-41 permitiu uma maior estabilização do precursor catalítico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ na presença de TIBA e co-ativador organoborato sob temperatura de 150°C e pressão de etileno de 20 bar. Neste caso a atividade obtida superou a do sistema homogêneo.

MCM-41 and Al-MCM-41 was tested as support for metallocene catalysts in ethylene polymerization under high temperature and pressure. The obtained supports presented high crystallinity and the absence of other phases. MCM-41 presented hexagonal particles with average size of 10 μm while for the Al-MCM-41 particles presented several shapes like worms, approximately hexagonal format and some does not present definite shape. In the absence of organoborate, these supports had not favoured a significant stabilization of the catalytic species. Also the acidity of the Al-MCM-41 support can have provoked a destabilization of these species, therefore the metallocene immobilized in this support presented lower catalytic activity than the homogeneous system. The use of the MCM-41 support allowed a stabilization of the catalytic precursor $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ in the presence of TIBA and organoborate co-activator under temperature of 150°C and ethylene pressure of 20 bar. The activity obtained surpassed the homogeneous system.

Introdução

Metallocenos têm sido amplamente utilizados em reações de polimerização de olefinas com grande vantagem sobre os catalisadores convencionais (1), porém apresentam vários problemas como a produção de polímeros com características morfológicas não adequadas para o uso industrial, além de necessitarem de grandes quantidades de cocatalisador, o que representa um de alto custo no processo. A heterogeneização sobre suportes inorgânicos é uma alternativa viável para estes problemas (2). Catalisadores do tipo zirconoceno/MAO(metilalumoxano) suportado em sílica têm sido bastante estudados para reações de

polimerização em temperaturas na faixa de 40°C a 80°C e pressão abaixo de 15 psi. Por sua vez, sistemas catalíticos capazes de gerar poliolefinas com alta massa molecular sob altas temperaturas e pressões precisam ser adaptados para os processos industriais já existentes, pois os metallocenos têm baixa estabilidade térmica. Para obtenção de melhores resultados de estabilidade térmica e atividade catalítica, é necessário estudar a influência da presença e proporção metaloceno/cocatalisador/co-ativador, pois existem evidências que a alta temperatura e alta pressão os sistemas ternários metaloceno/cocatalisador/co-ativador são menos sensíveis a impurezas e são de mais fácil manipulação (3). Neste trabalho foi estudado o sistema ternário

constituído pelo metaloceno $\text{R}_2\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ heterogeneizado sobre os materiais mesoporosos MCM-41 ou Al-MCM-41, cocatalisador TIBA (triisobutilalumínio) e co-ativador $\text{Me}_2\text{PhNH.B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, e a influência destas espécies na atividade catalítica.

Experimental

Síntese do suporte

A amostra de MCM-41 foi sintetizada por tratamento hidrotérmico de um gel de síntese de composição molar: 1 SiO_2 : 0,175 CTMABr : 0,263 TMAOH : 27,4 H_2O em autoclave de aço inoxidável revestida por teflon a 140°C por 24h seguida de calcinação a 550°C em fluxo de ar sintético. Foram utilizados os seguintes reagentes: Sílica aerosil 200 Degussa, CTMABr - brometo de cetiltrimetilamônio Aldrich, TMAOH - hidróxido de tetrametilamônio Merck e água destilada.

A amostra de Al-MCM-41 foi sintetizada a partir de um gel de composição molar 96SiO_2 : 1,97 Al_2O_3 : 13,75CTMABr : 13,32 Na_2O : 1585 H_2O : 30TMAOH a temperatura de 115°C por 72 horas. Os reagentes utilizados foram: SiO_2 - sílica (Ludox®), NaAlO_2 - aluminato de sódio (Riedel), CTMABr - brometo de cetiltrimetilamônio (Aldrich), TMAOH - hidróxido de tetrametilamônio (Merck) e água destilada. O sólido obtido foi calcinado a 550°C em fluxo de ar sintético.

Heterogeneização do metaloceno

A heterogeneização foi iniciada com a ativação do suporte: 0,5 g de MCM-41 ou Al-MCM-41 foram ativadas sob fluxo de nitrogênio a temperatura de 200°C por 1 hora. Em seguida o suporte ativado foi misturado com 10 mL de n-heptano previamente desidratado e agente modificador - 0,8 mL de MAO 7,4% Al (Akzo Chemicals) ou 1,2 mL de TMA 6,7% Al em n-heptano (Akzo Chemicals). Essa etapa ocorreu por 1 hora sob agitação e atmosfera de nitrogênio.

Após a lavagem do suporte, cerca de 0,03g do metaloceno $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ (Boulder Chemicals) foram misturados com o suporte e mais 10 mL de n-heptano por uma hora e atmosfera inerte de nitrogênio. O n-heptano foi removido sob vácuo e atmosfera inerte de nitrogênio, utilizando-se para tanto um filtro de vidro sinterizado. Após secagem o catalisador foi utilizado na reação de polimerização do etileno.

Caracterização

O suporte, os materiais heterogeneizados e os polímeros foram caracterizados por várias técnicas físicas e químicas.

Difração de raios X

Com a finalidade de confirmar o tipo de estrutura e a cristalinidade do material mesoporoso MCM-41 e Al-MCM-41 sintetizados foi realizada a análise de difração de raios X num difratômetro Shimadzu XRD6000, usando radiação $\text{Cu K}\alpha$.

Espectroscopia na região do infravermelho

Com o objetivo de confirmar a remoção do direcionador de estrutura da MCM-41 após a calcinação, foi realizada a análise de espectroscopia na região do infravermelho num aparelho Jasco modelo Valor III na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com as amostras prensadas em pastilhas de KBr.

Fluorescência de raios X

A quantidade de zircônio proveniente do metaloceno e incorporada ao catalisador e a relação Si/Al no suporte foram determinados por fluorescência de raios X, num aparelho Shimadzu XRF-1800. Preparou-se uma pastilha com cerca de 0,05 g da amostra e 2 g de ácido bórico Merck.

Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias dos suportes foram feitas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS-550. As amostras foram metalizadas com ouro usando o metalizador IC-50 Shimadzu.

Calorimetria diferencial de varredura

Os polímeros obtidos foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para determinação do seu ponto de fusão (T_m) em um aparelho Shimadzu TA-50. As análises foram realizadas com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, na faixa de 40-200°C, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) e, depois de resfriadas, as amostras foram aquecidas novamente e o termograma obtido.

Avaliação catalítica

A reação foi realizada em um reator Parr de 300 mL, previamente seco. Utilizou-se a técnica Schlenk, para evitar contato dos reagentes com o ar, sendo a purga realizada com nitrogênio. O solvente ciclohexano foi destilado utilizando sódio/benzofenona antes de seu uso.

Inicialmente foram adicionados 50 mL do ciclohexano, utilizando-se uma seringa em pressão atmosférica, em seguida, interrompeu-se a purga e pressurizou-se com 10 atm de etileno e ajustou para temperatura desejada da reação. Por meio da bomba injetora o sistema catalítico foi adicionado no reator, na seguinte ordem: solução com 2 mL de TIBA (4,5% Al em heptano; Akzo Nobel) em 8 mL do solvente; 10 mL de solvente; e uma mistura de 0,1 g do catalisador MCM-41/ $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ ou Al-MCM-41/ $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ e 0,056 g do co-ativador $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (Boulder) em 30 mL do solvente. Em seguida, pressurizou-se o reator com 20 atm de etileno, a reação se processou por 5 minutos, sob agitação mecânica a 600 rpm, e temperatura da reação desejada. A polimerização foi encerrada com a adição de etanol. Em seguida os polímeros foram separados por filtração a vácuo em um kitassato, lavados com excesso de etanol e secos em estufa à vácuo a 50°C.

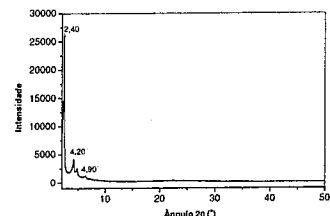
O sistema catalítico também foi avaliado em fase homogênea para verificação da atividade do catalisador e comparação com o catalisador heterogeneizado. A

relação molar metaloceno/co-ativador/TIBA foi variada em fase homogênea, sendo a relação que produz uma maior atividade em fase homogênea, selecionada na reação em fase heterogênea.

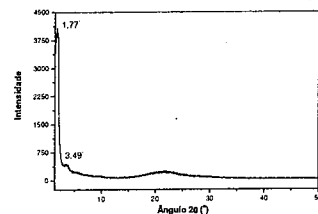
Resultados e Discussão

Difração de raios X

A MCM-41 e a Al-MCM-41 foram obtidas com boa cristalinidade e sem a presença de outras fases. Os difratogramas apresentados na Figura 1 (a e b), confirmam a presença de 3 picos característicos em ângulos 2 θ : 2,4°, 4,2° e 5,9° (4).



a



b

Figura 1. Difratogramas de raios-X da MCM-41 (a) e Al-MCM-41 (b)

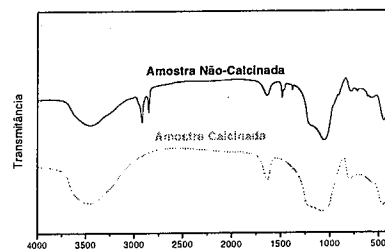


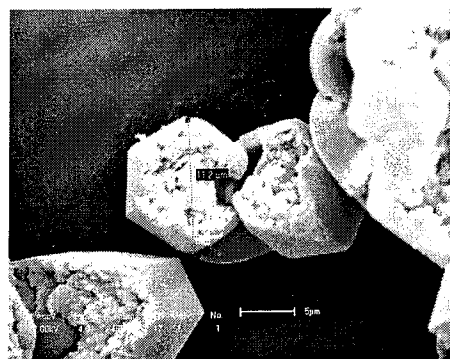
Figura 2. Espectrofotometria de infravermelho do suporte MCM-41

Espectrofotometria na região do infravermelho

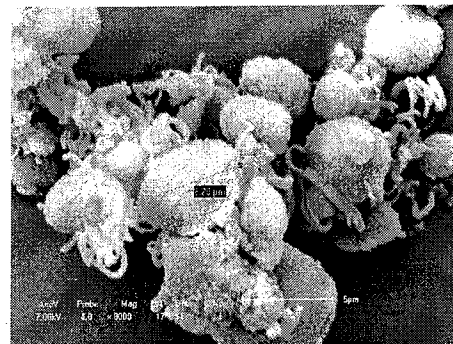
Pode-se observar na Figura 2 que após a calcinação, as bandas relativas ao estiramento do grupo CH₃ desaparecem, confirmando que o suporte foi corretamente calcinado.

Microscopia Eletrônica de varredura

Para a MCM-41 observa-se partículas hexagonais com tamanho médio de 10 μ m comportamento enquanto para a Al-MCM-41 algumas das partículas apresentam formato de vermes, outras apresentam formato aproximadamente hexagonal e as demais não apresentam forma definida. As figuras III (a e b) mostram as micrografias das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41.



a



b

Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura da MCM-41 (a) e Al-MCM-41 (b)

Fluorescência de raios X

A razão Si/Al = 21 na estrutura da Al-MCM-41 foi confirmada pela análise de fluorescência de raios X. Os catalisadores também foram analisados por fluorescência de raios X, indicando cerca de 1% de zircônio na sua composição.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Com essa análise foi possível determinar os pontos de fusão dos polímeros sintetizados e suas cristalinidades em relação a entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino em torno a 290 J/g (5). Os pontos de fusão dos polímeros obtidos na presença de co-ativador borato estão na faixa de 126-129°C e as cristalinidades elevadas correspondem a um comportamento típico de polietileno de alta densidade (Tabela 1).

Tabela 1. Ponto de fusão e cristalinidade dos polímeros obtidos.

Reação	Tm (°C)	χ (%)
Al-MCM-41	128	80
Al-MCM-41*	131	66
MCM-41	129	72
MCM-41*	129	52
Catálise homogênea	126	82
Catálise homogênea*	130	23

* Reação sem organoborato.

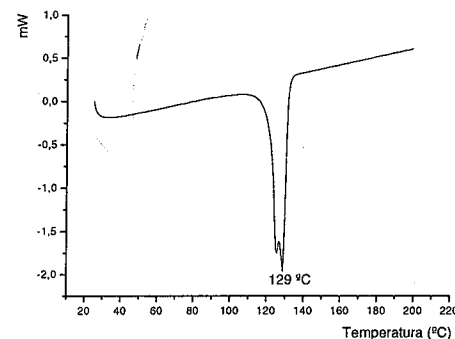


Figura 4. Curva de DSC para o polietileno

Avaliação catalítica

De acordo com a Tabela 2, verificam-se os valores de atividade ($Kg_{polímero}/mol_{catalisador}\cdot h\cdot atm$) para a formação do polietileno e relação com a presença do co-ativador Me₂PhNH.B(C₆F₅)₄, aqui chamado "organoborato".

Tabela 2. Resultado da atividade catalítica da polimerização.

Suporte	Atividade*	
	Sem organoborato	Com organoborato
Al-MCM-41	316	4519
MCM-41	486	6884
Cat. homogêneo	442	5725

*Kg polímero/molZr.h¹

Condições do teste: T= 150°C; P=20 atm; t = 5 min; Zr/ B/Al= 1/6/250.

Os suportes, na ausência de organoborato, não propiciaram uma estabilização significativa das espécies catalíticas. Inclusive a acidez do suporte Al-MCM-41 pode ter provocado uma maior desestabilização destas espécies, pois o metaloceno heterogeneizado neste suporte apresentou atividade catalítica inferior ao sistema homogêneo.

Na presença do organoborato as atividades aumentam mais de 10 vezes e o sistema heterogeneizado em MCM-41, apresentando o aumento de atividade mais significativo em relação aos outros sistemas. Isso indica que estas espécies catalíticas formadas na presença de organoborato são estabilizadas pelo suporte MCM-41, minimizando dessa forma tanto a incidência da desativação bimolecular, quanto à incidência da desativação térmica das espécies ativas nas condições rigorosas de reação (T= 150°C e P= 20 atm). A Al-MCM-41 manteve o pior desempenho catalítico o que pode ser atribuído a sua acidez mais elevada.

Conclusões

A utilização do suporte MCM-41 permitiu uma maior estabilização do precursor catalítico Ph₂C(Flu)(Cp)ZrCl₂ na presença de TIBA e co-ativador organoborato sob temperatura de 150°C e P = 20 atm. A atividade obtida superou a do sistema homogêneo. Isto torna este suporte bastante promissor nas polymerizações sob condições rigorosas.

Agradecimentos

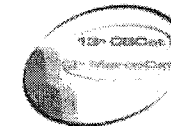
À FAPESB e ao CNPq (PIBIC) pelas bolsas concedidas. À FINEP (Fundo Setorial Verde Amarelo) e à POLITENO S. A. pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. H. J. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 390;
2. M. R. Ribeiro, A. Deffieux, M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res* **1997**, 36, 1224;
3. C. Gotz, A. Rau, G. Luft, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 184, 95;
4. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, J. C. Vartuli, J. S. Beck *Nature*, **1992**, 359, 710;
5. E. Kontou, M. Niaounakis, G. Spathis, *Eur. Polym. J.*, **2002**, 38, 2477.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Caracterização de Catalisadores Metalocênicos Imobilizados sobre Sílica Funcionalizada com Silsesquioxanos.

Daniela Bianchini^{1*}, Griselda B. Galland¹, João Henrique Z. dos Santos¹, Ignacio E. dell'Erba², Diana P. Fasce², Roberto J. J. Williams², Mônica de Los A. Perez³, Raul Quijada³

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91.501-970, Porto Alegre/RS/Brasil – *danibi@terra.com.br

²Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), J. B. Justo 4302, 7600, Mar Del Plata, Argentina

³Departamento de Ingeniería, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Centro Para La Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencias de Los Materiales (CIMAT), Universidad de Chile, casilla 2777, Santiago, Chile

Resumo-Abstract

O catalisador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ foi imobilizado sobre silsesquioxanos (POSS), sílica e sílicas modificadas com POSS. As interações entre metaloceno e sílica, metaloceno e POSS, POSS e sílica foram estudadas por técnicas espectroscópicas. O catalisador suportado sobre sílica modificada com POSS apresentou atividade catalítica superior ao catalisador suportado diretamente sobre sílica. A deconvolução do sinal do pico Zr (3d) resultou em duas espécies de Zr imobilizado sobre sílicas modificadas e apenas uma para Zr imobilizado sobre sílica. A modificação do suporte com POSS ou a variação da pressão de etileno nas polimerizações não alterou as propriedades dos polímeros.

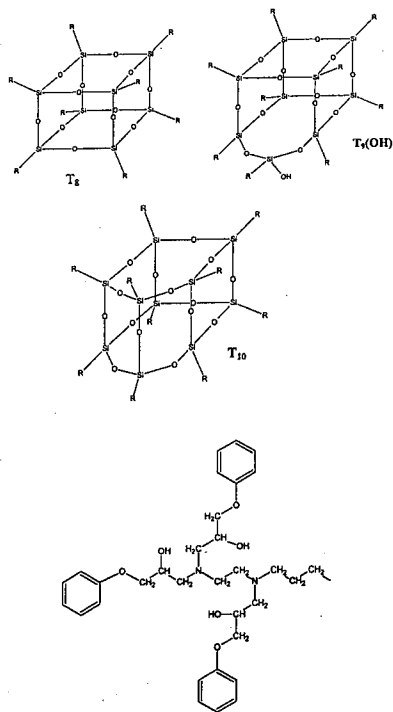
The $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ catalyst was immobilized on *Polyhedral Silsesquioxanes* (POSS), bare silica and POSS-modified silicas. The interactions between metallocene and silica, metallocene and POSS, POSS and silica were studied by XPS and complementary techniques. The catalyst supported on POSS-modified silica presented catalyst activity higher than the catalyst supported on bare silica. Deconvolution of Zr (3d) XPS signal presented two species of Zr immobilized on modified silicas and only one for Zr immobilized on bare silica. The support modification with POSS or the variation of polymerization pressure did not improve the polymer properties.

Introdução

Os catalisadores metalocênicos utilizados na síntese de poliolefinas são complexos organometálicos de metais de transição do Grupo 4 (titânio, zircônio e háfnio), ligados a pelo menos um anel aromático (ciclopentadienila, indenila, fluorenila). Os metalocenos polimerizam com eficiência etileno, propileno e α -olefinas lineares e cíclicas em presença de metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador (1). Os catalisadores metalocênicos geram produtos com características singulares, não comumente obtidas com catalisadores Ziegler-Natta convencionais (2). Algumas plantas industriais atualmente existentes utilizam tecnologia em fase gasosa, onde os catalisadores empregados são do tipo Ziegler-Natta heterogêneo e a alimentação dos monômeros é realizada em fase gasosa. A utilização de catalisadores metalocênicos solúveis, sem a devida adaptação dos processos, torna inviável a produção dos polímeros em escala industrial. Torna-se

então indispensável a adaptação dos catalisadores metalocênicos aos processos que se encontram em operação atualmente e na implantação de novas plantas industriais (3). A imobilização de catalisadores metalocênicos diretamente sobre o suporte ou sobre o suporte previamente funcionalizado constitui uma alternativa. Como consequência da heterogeneização de metalocenos, a atividade catalítica destes catalisadores diminui. Vários artigos já demonstraram que a modificação da sílica com organossilanos, MAO ou boranos produzem melhores resultados quanto à atividade catalítica e, às vezes também quanto às propriedades dos polímeros, do que quando os catalisadores metalocênicos são suportados diretamente sobre a sílica (4). Estes modificadores desempenham papéis importantes na estabilização dos sítios ativos ou exercendo a função de espaçadores entre espécies e superfície. Neste contexto, *polyhedral silsesquioxanes*

(POSS) estão sendo propostos por nosso grupo de pesquisa como novos modificadores para a sílica. POSS são compostos caracterizados pela razão 1,5 entre os átomos de silício e oxigênio e apresentam fórmula geral $R_nSi_3O_{(1,5a+0,5b)}(OH)_h$, onde R pode ser um átomo de hidrogênio ou um grupo orgânico, $a = 1, 2, 3, \dots$ e $b = 0, 1, 2, 3, \dots$. Estruturalmente, os silsesquioxanos são constituídos por unidades tetraédricas (T) nas quais os átomos de silício estão ligados a três átomos de oxigênio e a um grupo R, que confere solubilidade a estes compostos (5). Os silsesquioxanos apresentam grupos funcionais que simulam aqueles encontrados na sílica, tais como hidroxilas vicinais, geminais, isoladas e grupos siloxanos. Diversos trabalhos têm sido publicados sobre as interações entre silsesquioxanos e catalisadores de diversas naturezas, simulando catalisadores suportados sobre sílica (6). Neste trabalho, o POSS utilizado é constituído por uma mistura de octa (T8), nona (T9OH) e deca (T10) silsesquioxanos com grupos orgânicos volumosos e ramificados (R - $(CH_2)_3N(CH_2CHOHCH_2OPh)(CH_2)_2N(CH_2CHOHCH_2O Ph)_2$) (7). O Esquema I mostra as estruturas dos silsesquioxanos e do grupo R:



Esquema I

Experimental

Materiais

Sílica 2133 PQ Corporation ($A = 350 \text{ m}^2/\text{g}$; $V_p = 2,39 \text{ cm}^3/\text{g}$; $dp = 272 \text{ \AA}$) foi ativada sob vácuo ($< 10^{-4} \text{ mbar}$) por 16 h a 450°C . O suporte foi resfriado e guardado sob atmosfera inerte. $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ (Boulder) foi utilizado sem purificação prévia. MAO foi adquirido da WITCO. Etileno foi deoxigenado e passado através de colunas BTS (gentilmente cedidas pela BASF) e peneiras moleculares ativadas (13 \AA). Tolueno foi destilado conforme técnicas padrão antes do uso. POSS foi sintetizado na UNMDP (Argentina) conforme a literatura (7).

Preparação de Catalisadores Suportados

Metaloceno imobilizado sobre POSS: a solução do catalisador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ foi adicionada à solução do POSS para razão Zr:POSS 1:1. Após 30 min. de agitação à temperatura ambiente, o solvente foi removido sob vácuo.

Metaloceno imobilizado sobre sílica: a solução do catalisador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ em tolueno (0,5% Zr/SiO₂) foi adicionada à sílica ativada. A suspensão foi mantida sob agitação constante e temperatura ambiente. Após 30 min., a suspensão foi filtrada e o sólido resultante foi lavado com $15 \times 1 \text{ mL}$ de tolueno e seco sob vácuo por 4 h.

Metaloceno imobilizado sobre POSS/sílica: a sílica ativada foi impregnada com 0,5 e 10,0% POSS/sílica. Após 30 min. de agitação à temperatura ambiente, o solvente foi removido sob vácuo. A solução do catalisador metalocênico (0,5% Zr/SiO₂) foi adicionada e a suspensão foi mantida sob agitação por 30 min. à temperatura ambiente. Decorrido o tempo, a suspensão foi filtrada, o sólido foi lavado com $15 \times 1 \text{ mL}$ de tolueno e seco por 4 horas sob vácuo. O teor de metal imobilizado foi determinado por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) (8). O teor de metal determinado para o metaloceno imobilizado diretamente sobre a sílica e sobre a sílica modificada com 0,5 e 10,0% POSS/SiO₂ foi, respectivamente, 0,21; 0,26 e 0,50% Zr (m/m).

Preparação do POSS Imobilizado sobre a Sílica

Soluções contendo 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 e 25,0% POSS/SiO₂ foram adicionadas à sílica. As suspensões foram mantidas sob agitação constante por 30 min. à temperatura ambiente. As suspensões foram filtradas e os sólidos foram lavados com $15 \times 1 \text{ mL}$ tolueno. Os sólidos foram secos por 4 horas sob vácuo.

Caracterização dos Catalisadores e dos Suportes
Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS):

sólido foi analisado em um acessório de reflectância difusa. Os dados foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Bomem MB-102. Os espectros foram obtidos com 32 scans, 4 cm^{-1} de resolução e em unidades *single-beam*, posteriormente convertidas em unidades de reflectância (Kubelka-Munk). Todas as medidas foram realizadas sob atmosfera inerte.

Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS): as medidas de XPS foram realizadas à temperatura ambiente utilizando o sistema Physical Electronics 1257. As amostras em pó foram fixadas sobre uma fita de cobre, sob atmosfera inerte, e introduzidas no equipamento por uma câmara de transferência. O efeito de carregamento da superfície foi corrigido utilizando-se o pico de C (1s) a $284,5 \text{ eV}$ ou Si (2p) da SiO₂ a $103,3 \text{ eV}$.

Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis): soluções de POSS, após impregnação da sílica, foram analisadas por espectroscopia ultravioleta/visível entre 200 e 500 nm. Foi utilizada uma sonda de fibra óptica acoplada ao equipamento Varian (Cary 100). A curva de calibração foi obtida de soluções com concentrações entre 0,0-0,5 g/L.

Reações de Polimerização

As reações de polimerização foram realizadas em reator metálico Parr de 1L. Foram adicionados ao reator 450 mL de tolueno, MAO (razão Al/Zr = 1500) e $3 \times 10^{-6} \text{ mol}$ de Zr. As reações foram realizadas com pressões entre 3,0 e 7,0 bar de etileno, por 30 min. a 60°C . Os polímeros foram precipitados em solução de etanol acidificado, filtrados, lavados e secos sob vácuo.

Caracterização dos Polímeros

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC): a massa molar (M_w) e a distribuição de massa molar (M_w/M_n) foram determinadas pelo equipamento Waters (Alliance GPC 2000) a alta temperatura (135°C). O GPC é munido de 3 colunas Styragel HT (HT3, HT5 e HT6E). 1,2,4-triclorobenzeno foi utilizado como solvente. As colunas foram calibradas com padrões de poliestireno.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): temperatura de fusão (T_m) and cristalinidade (χ_c) foram determinados pelo equipamento TA Instruments (DSC 2920) calibrado com In. Os termogramas foram obtidos com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. em um intervalo de temperatura entre $-10 - 170^\circ\text{C}$. O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes, mas apenas os resultados da segunda curva foram considerados.

Resultados e Discussões

Interação do metaloceno com o POSS:

A interação entre o metaloceno e o POSS foi estudada por XPS em uma amostra contendo razão Zr:POSS 1:1. Os espectros foram analisados no modo de alta resolução. O espectro do Si (2p) do POSS apresentou um pico em $102,8 \text{ eV}$ e o espectro de C (1s) foi deconvolvido em 4 picos correspondentes aos átomos de carbono ligados aos átomos de oxigênio, nitrogênio, carbono e silício.

Após o contato com o metaloceno, a energia de ligação dos elétrons do C (1s) sofreu um deslocamento para um menor valor, especialmente para os sinais atribuídos aos carbonos ligados a oxigênio e a nitrogênio. A Tabela 1 mostra as energias de ligação dos elétrons do C (1s) antes e após a reação com o metaloceno:

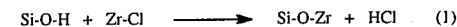
Tabela 1. Resultados da deconvolução do espectro de C (1s) para o POSS puro e após reação com o catalisador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$.

Ambiente Químico	Energia de Ligação (eV)	
	POSS	POSS/ $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$
C-Si	283,1	282,9
C-C	284,8	284,8
C-N	286,1	285,8
C-O	286,5	286,1

O deslocamento para menores energias de ligação indica que as espécies de C, após reação com o metaloceno, encontram-se em um ambiente químico mais rico em elétrons, sendo que as espécies cujos átomos de carbono estavam ligados a oxigênio ou a nitrogênio apresentaram os maiores deslocamentos.

Devido ao acoplamento spin-órbita, a deconvolução do pico do Zr (3d) apresentou dois sinais centrados em $182,0 \text{ eV}$ ($3d^{5/2}$) e $185,0 \text{ eV}$ ($3d^{3/2}$). A Tabela 2 mostra as energias de ligação do Zr ($3d^{5/2}$) quando o metaloceno é imobilizado sobre POSS. Para efeitos comparativos, dados da literatura, referentes à imobilização de Zr sobre sílicas e sílicas modificadas com MAO, foram adicionados.

A imobilização do zirconoceno sobre sílica desloca a energia de ligação dos elétrons do Zr ($3d^{5/2}$) para maiores valores, quando comparado ao complexo puro. A Equação (1) representa a reação esperada entre o metaloceno e a sílica:



A ligação do Zr com o oxigênio do silanol, mais eletronegativo que o Cl, torna o zircônio mais deficiente em elétrons e desloca a energia de ligação para valores maiores.

Na Tabela 1 é possível observar o deslocamento da energia de ligação do C (1s) ligado ao oxigênio para valores menores após a reação do metaloceno com o POSS, sugerindo a formação da ligação C-O-Zr. Sendo o zircônio menos eletronegativo do que o hidrogênio ligado inicialmente ao O, observa-se que os elétrons do C (1s) estão em um ambiente químico mais rico em elétrons.

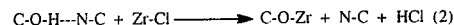
O carbono ligado ao nitrogênio também apresenta um deslocamento para menores valores de energia de ligação. Na literatura, é relatado que ocorrem ligações de hidrogênio intramolecular nos grupos R dos silsesquioxanos em estudo (7). As hidroxilas formam ligações de hidrogênio com o nitrogênio da amina terciária. Devido à reação do metaloceno com a hidroxila do grupo R, a ligação de hidrogênio rompe e o carbono ligado ao nitrogênio torna-se mais rico em elétrons.

Tabela 2. Energia de ligação do Zr ($3d^{5/2}$) para o catalisador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e para o mesmo catalisador imobilizado sobre sílicas modificadas.

Sistema	Energia de Ligação (eV)
$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2^a$	181,6
$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{POSS}$	182,9
$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2^a$	182,4
$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{POSS}/\text{SiO}_2$	180,0 (22 %)
	183,0 (78 %)
$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2^a$	182,3 (32 %)
	183,9 (68 %)

a: Dados relatados na referência (9)

Baseado nos dados de XPS e no conhecimento prévio das interações intramoleculares que ocorrem no silsesquioxano em estudo, a Equação (2) representa uma possível reação química entre o metaloceno e o silsesquioxano:



Interação do POSS com a sílica:

Evidências de que o POSS está fixado sobre a superfície da sílica foram obtidas por espectroscopia de ultravioleta-visível. A absorbância da banda em 284 nm, atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das fenilas, foi medida para as soluções resultantes da filtração e da lavagem do sistema contendo 10,0% POSS/SiO₂. A partir de uma curva de calibração, foi determinado que aproximadamente 80% do POSS inicialmente adicionado foi fixado sobre a sílica.

Outra evidência da fixação do POSS sobre a sílica foi obtida a partir do teor de Si (2p) (102,8 eV) em função do teor inicial de Si/SiO₂. Após 15 lavagens das sílicas modificadas com 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 e 25,0 % POSS/SiO₂, os sistemas foram caracterizados por XPS. A Figura 1 mostra a relação entre o teor adicionado inicialmente e o teor fixado:

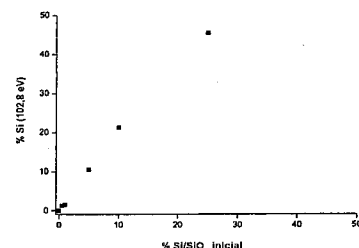


Figura 1. Porcentagem do pico de Si em função do teor inicial de Si/SiO₂.

Na Figura 1 é possível observar que há um aumento linear entre o teor de POSS adicionado inicialmente e o teor fixado, para teores até 25% POSS/SiO₂.

DRIFTS também foi utilizado para verificar a possibilidade de interação do POSS com os grupos silanóis da superfície. A Figura 2 mostra os espectros da sílica ativada, da sílica tratada com POSS e com o catalisador:

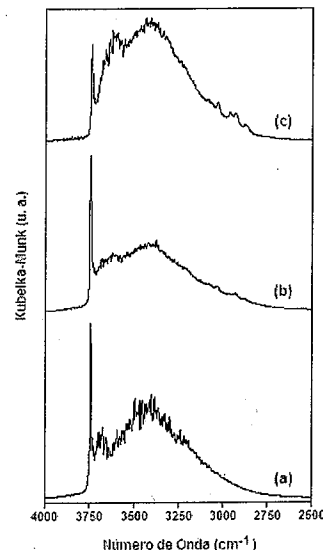


Figura 2. Espectros de DRIFTS: (a) sílica ativada, (b) 0,5% POSS/SiO₂ e (c) 0,5% Zr/0,5% POSS/SiO₂.

A intensidade da banda atribuída aos grupos silanol isolado (3746 cm⁻¹) da superfície da sílica, potenciais sítios de imobilização, foi monitorada por DRIFTS. Para corrigir eventuais desvios resultantes da variação dos pontos de medida, a razão entre as áreas da banda de hidroxilas isoladas (3746 cm⁻¹) e da banda de *overtone* da sílica (1870 cm⁻¹) foi determinada para os três espectros. Não houve uma redução significativa na razão entre as bandas mencionadas acima após a modificação da sílica com 0,5% POSS, indicando que não há um consumo das hidroxilas isoladas. Entretanto, mais estudos são necessários para compreender a interação entre POSS e sílica.

Interação do metaloceno com a sílica modificada com POSS:

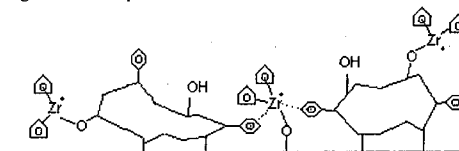
O catalisador metalocênico (teor inicial: 0,5% Zr/SiO₂) foi imobilizado sobre sílica impregnada com 0,5 e 10,0% POSS/SiO₂. O teor de metal fixado após 15 lavagens com tolueno foi determinado por RBS. Para o sistema contendo 0,5% POSS/SiO₂, aproximadamente metade do metaloceno foi imobilizado. Um teor semelhante foi obtido para o metaloceno imobilizado diretamente sobre sílica. Para o sistema contendo 10,0% POSS/SiO₂, 100% do catalisador foi fixado. O resultado das amostras analisadas por RBS sugere que o metaloceno pode estar se fixando tanto sobre a sílica quanto sobre o POSS.

Na Figura 2, é possível observar que há uma redução significativa da banda de hidroxilas isoladas do espectro (c), sugerindo que estejam sendo consumidas pelo metaloceno ou interagindo através de ligações de hidrogênio, haja visto o aumento na intensidade das bandas largas centradas em 3400 e 3650 cm⁻¹ após a reação com o metaloceno.

A deconvolução dos espectros do catalisador suportado sobre as sílicas modificadas com 0,5 e 10,0% POSS/SiO₂ apresentou dois sinais, correspondentes a duas espécies de zircônio Zr ($3d^{5/2}$) presentes nos sistemas, vide Tabela 2. Na literatura, a modificação da sílica com MAO para o catalisador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ suportado também foi estudada por XPS e 2 picos foram observados para o Zr (3d) (9). A espécie com energia de ligação 182,3 eV é semelhante àquela do metaloceno imobilizado diretamente sobre a sílica (182,4 eV). A espécie com energia de ligação 183,9 eV corresponde a um Zr inserido em um meio mais deficiente em elétrons, como no caso de um par iônico de contato formado entre o metaloceno e o MAO, onde o zircônio é a espécie deficiente em elétrons.

No caso do metaloceno imobilizado sobre a sílica funcionalizada com POSS, a espécie com energia de ligação 182,9 eV é semelhante àquela encontrada para o metaloceno imobilizado sobre POSS (183,0 eV). A espécie com energia de ligação 180,0 eV está inserida

em um ambiente químico rico em elétrons. Acredita-se que o metaloceno tenha se fixado sobre a superfície da sílica através do consumo das hidroxilas isoladas, conforme observado na Figura 2, e as fenilas do POSS estariam interagindo com os átomos de zircônio. A intensa doação de densidade eletrônica das fenilas para o zircônio desloca a energia de ligação deste para um valor muito menor. O Esquema II mostra as possíveis espécies geradas na superfície:



Esquema II

Polymerização:

Os sistemas catalíticos foram testados em reações de polimerização de etileno. O catalisador homogêneo apresentou a maior atividade catalítica ($6,6 \times 10^6$ gPE.mol⁻¹Zr.h⁻¹bar⁻¹). A Figura 3 mostra a atividade catalítica dos catalisadores suportados:

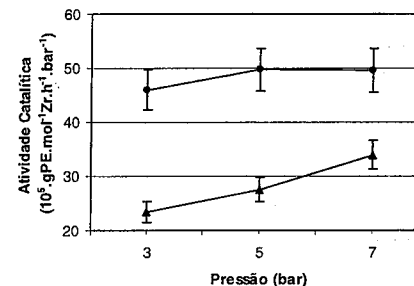


Figura 3. Atividade catalítica para o metaloceno imobilizado sobre (▲) sílica e (●) sílica modificada com POSS.

Quando o catalisador é imobilizado, o suporte passa a desempenhar o papel de um ligante volumoso, dificultando o acesso do monômero ao centro ativo. Além disso, nem todas as moléculas do precursor catalítico geram espécies ativas para polimerização. Dessa forma, a atividade catalítica sofre uma redução quando o catalisador é suportado. Entretanto, a funcionalização da sílica com o POSS mostrou um efeito positivo na atividade catalítica destes sistemas quando comparados aos sistemas suportados diretamente sobre sílica. O catalisador suportado sobre sílica modificada com POSS apresentou duas espécies de Zr (183,0 e 180,0 eV), enquanto o catalisador suportado diretamente sobre a sílica apresentou apenas uma espécie (182,4 eV).

O POSS também poderia estar atuando como um espaçador, impedindo que espécies ativas do catalisador

sofram reações de desativação bimolecular. Outra possibilidade, é que as fenilas do POSS podem estar facilitando a solubilização do catalisador suportado no solvente e expondo mais as espécies catalíticas.

A Tabela 3 mostra os resultados de caracterização dos polietilenos obtidos para os sistemas catalíticos:

Tabela 3. Propriedades dos polímeros.

Método	Pressão (bar)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)	χ _c (%)
Metaloceno	3,0	328	2,2	136	75
Metaloceno/sílica	3,0	429	1,9	137	54
	5,0	408	1,9	137	66
Metaloceno/POSS/sílica	7,0	415	1,9	138	67
	3,0	444	1,8	139	67
	5,0	409	1,8	138	62
	7,0	418	1,8	139	63

Na Tabela 3, é possível observar que o catalisador homogêneo apresentou massa molar menor do que aquela obtida para os sistemas suportados. Nos catalisadores heterogêneos, a sílica atua como um ligante volumoso, dificultando as reações de terminação das cadeias. Assim, a massa molar do polímero costuma ser maior para os catalisadores suportados. Para os sistemas suportados da Tabela 3, a massa molar dos polímeros não variou significativamente com a modificação da sílica com POSS. Também não variou com as diferentes pressões de etileno utilizadas nas reações de polimerização.

A polidispersão estreita é característica de polímeros obtidos com catalisadores metalocênicos e a temperatura de fusão, característica de polietilenos. A cristalinidade apresentada pelos polímeros é alta, especialmente para o polímero obtido com o catalisador homogêneo.

Conclusões

O catalisador (nBuCp)₂ZrCl₂ imobilizado sobre sílica modificada com POSS apresentou um melhor desempenho catalítico em relação ao mesmo catalisador imobilizado diretamente sobre a sílica. Estudos realizados por XPS demonstraram que duas espécies de Zr (3d) estão presentes nos sistemas onde o suporte foi previamente funcionalizado com POSS, enquanto apenas uma foi observada para o catalisador fixado sobre a sílica. A análise por XPS do metaloceno imobilizado sobre o POSS sugere que o Zr reage com a hidroxila do ligante R. Entretanto, apesar da técnica de XPS ser elucidativa, não foi possível determinar a natureza das

interações entre POSS e sílica. Quanto às propriedades dos polímeros, não foram observadas diferenças na massa molar, polidispersão, ponto de fusão e cristalinidade para os polímeros obtidos com catalisadores suportados diretamente sobre sílica ou sílica modificada.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro a FAPERGS, CAPES, e PROSUL/CNPq do Brasil, CONICET, ANPCYT, UNMDP da Argentina e FONDAP 11980002 do Chile. Agradecemos também ao Prof. Víctor Fuenzalida e Boris Chornik pela colaboração nas análises de XPS.

Referências Bibliográficas

- B.A. Krentzel, Y.V. Kissin, V.I. Kleiner, L.L. Stotskaya, *Polymers and Copolymers on Higher α -Olefins*, Hanser Publishers, Munich, 1997.
- G.G. Hlatky in *Metalocene-Based Polyolefins*. J. Scheirs, W. Kaminsky, Eds.; West Sussex: 2000; Vol. 1, 201-218.
- (a) W. Kaminsky *J. Chem. Sci., Dalton Trans.* **1998**, 1413 (b) K. Soga; T. Shiono *Progr. Polym. Sci.* **1997**, 22, 1503 (c) H.H. Britzinger; D. Fisches; R. Mülhaupt; B. Rieges; R.M. Waymouts *Angew. Chem. (at. Ed. Engl.)* **1995**, 34, 1143 (d) G.G. Hlatky *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1347.
- (a) J.H.Z. dos Santos, P.P. Greco, F.C. Stedile, J. Dupont *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 154, 103 (b) G.B. Galland, J.H.Z. dos Santos, F.C. Stedile, P.P. Greco, A.D. Campani *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 210, 149 (c) D. Bianchini, F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos *Applied Catal. A: General* **2004**, 261, 57 (d) D. Bianchini, K.M. Bichinho, J.H.Z. dos Santos *Polymer* **2002**, 43, 2937 (e) S. Charoenchaidet, S. Chavadej, E. Gulari *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 3520, 1.
- P.P. Pescarmona, T. Maschmeyer *Aust. J. Chem.* **2001**, 54, 583.
- (a) R. Duchateau *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3525 (b) R. Duchateau, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, S. K.-H. Thiele, M. F. H. van Tol *Organometallics* **1998**, 17, 5222 (c) R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap *Organometallics* **2000**, 19, 809 (d) F. T. Edelmann, S. Giebmann, A. Fischer *J. Organomet. Chem.* **2001**, 620, 80 (e) P. Belanzoni, M. Rosi, A. Sgamellotti *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **2002**, 579, 181.
- (a) D.P. Fasce, R.J.J. Williams, F. Méchin, J.P. Pascault, M.F. Llauro, R. Pétaud *Macromolecules* **1999**, 32, 4757 (b) D.P. Fasce, R.J.J. Williams, R. Erra-Balsells, K. Ishikawa, H. Nonami *Macromolecules* **2001**, 34, 3534.
- (a) F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos *Nucl. Instrum. Meth. B* **1998**, 136-139, 1259 (b) F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos *Phys. Stat. Sol.* **1999**, 173, 123.
- G.B. Galland, M. Seferin, R. Guimarães, J.A. Rohrmann, F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 189, 233.



Síntesis hidrotérmica de mordenita sobre soportes metálicos: Caracterización

Juan M. Zamara^a, María A. Ulla^a, Jesús Santamaría^b, Eduardo E. Miró^{a*}

^aINCAPE (Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica) FIQ-UNL, CONICET Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina.

^bDepartamento de Ingeniería Química, Universidad de Zaragoza, (50.009) Zaragoza, España

*E-mail: emiro@fiqus.unl.edu.ar

Resumo-Abstract

Se realizó crecimiento in situ de mordenita por síntesis hidrotérmica, sobre soportes de acero inoxidable Fecralloy. La siembra con cristales de mordenita, previo a la síntesis, tuvo una marcada influencia en el tipo de zeolita obtenida, las características del crecimiento y la orientación cristalina del mismo. La síntesis conducida sin siembra, originó un crecimiento discontinuo de cristales de ZSM5. Con siembra de cristales micrométricos, se produjo una película continua de mordenita con orientación cristalina preferencial del plano b, mientras que con cristales nanométricos, se evidenció un límite inferior de concentración de semillas, necesario para el crecimiento de mordenita. Además, este último caso fue estructuralmente distinto del anterior y presentó una orientación cristalina más marcada del mismo plano. Los recubrimientos fueron sumamente adherentes al soporte.

An in situ mordenite growth was performed by hydrothermal synthesis on Fecralloy stainless steel supports. The seeding with mordenite crystals, prior to the synthesis, had a marked influence on the type of zeolite obtained, its growing characteristics and crystalline orientation. Synthesis conducted without seeding provoked a discontinuous growth of ZSM5 crystals. By seeding micrometric crystals, a continuous mordenite film was produced with preferential crystalline orientation of the b plane, whereas with nanometric crystals, a lower limit of seed concentration was evidenced, necessary for mordenite growth. Besides, this latter case was structurally different from the former and presented a even more marked crystalline orientation of the same plane. The coatings were considerably adherable to the support.

Introducción

La utilización eficiente de zeolitas en catálisis medioambiental implica disponerlas en forma estructurada. En dichas aplicaciones, como la RCS de NOx en efluentes de combustión, se dan elevados caudales que requieren una baja caída de presión (1). Para tal fin, se puede realizar un recubrimiento de zeolita sobre una estructura, por medio del crecimiento in situ de la misma (2). El objetivo de este trabajo es la producción de recubrimientos de mordenita, sobre soportes de acero inoxidable y el estudio de la influencia de condiciones de síntesis en las cualidades de estos recubrimientos. Finalmente, con las condiciones de síntesis apropiadas, se preparó un monolito con recubrimiento de mordenita.

Experimental

Materiales

Se empleó un gel de síntesis compuesto por sílice coloidal Ludox AS 40, Na₂Al₂O₄ Riedel-de Haen, NaOH Cicarelli pro-análisis y agua destilada en las proporciones; H₂O : SiO₂ : Na₂O : Al₂O₃ = 80 : 1 : 0,38 : 0,025 (3). Como soportes, se emplearon tiras de acero inoxidable Fecralloy marca Goodfellow de 50 µm de espesor. Las tiras se trataron a 900 °C por 22 hs, para generar una adecuada rugosidad superficial. Antes de efectuar la síntesis, el monolito se preparó con tiras de Fecralloy siguiendo el procedimiento propuesto por M.Montes y colaboradores (4).

atmosfera de argônio utilizando a técnica de Schlenk. Os solventes utilizados foram secos e destilados antes do uso. No caso específico das análises por XPS a transferência de material foi efetuada em câmara seca.

Suporte

O [Al]-MCM-41, com razão molar Si/Al=30, foi fornecido pelo Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas do IQ-UNICAMP e foi preparado segundo o procedimento da literatura (8) e calcinado ao ar a 823 K. Antes de proceder à impregnação, o suporte mesoporoso foi submetido a um tratamento térmico até a temperatura de 673 K (taxa de aquecimento de 5 K/min) sob vácuo (10^{-2} mbar) durante 6h.

Sistema $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/[Al]-MCM-41$

O complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ foi sintetizado no laboratório, segundo metodologia descrita anteriormente (9). O precursor catalítico $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/[Al]-MCM-41$ foi obtido por impregnação de aproximadamente 380 mg do suporte e de 55 mL de uma solução 4,7 mmol/L de $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ em acetonitrila sob refluxo e agitação por 24h. Após filtração, o sistema foi seco até que não se observassem variações de massa.

DRX

A difratometria de raios-X foi realizada em um equipamento Siemens, goniômetro D500, radiação $CuK\alpha$, entre 1 e $10^\circ 2\theta$.

TGA

As análises termogravimétricas foram realizadas empregando um aparelho TGA Q-50, usando N_2 como gás de purga a uma vazão de 60 mL/min para o forno e 40 mL/min para a balança. A rampa de aquecimento utilizada foi de $5^\circ C/min$ até $900^\circ C$.

Adsorção de N_2

A área específica dos sólidos foi determinada através da adsorção física de N_2 a 77 K (Gemine) e a aplicação do método BET.

DRIFT

Os espectros de infravermelho por refletância difusa (DRIFT) foram adquiridos utilizando um espectrômetro Nicolet Protégé 460 equipado de um detector MCT (resolução 4 cm^{-1}) e uma célula de medida Harrick. As amostras foram preparadas para essa medida em câmara seca.

TEM

A observação da porosidade do [Al]-MCM-41 foi efetuada por microscopia eletrônica de transmissão (Jeol 1200 EX II) com um aumento de 40×10^3 vezes. As amostras de 70 nm espessura foram preparadas via corte por ultra-micrótomo (Leicas Ultracut UCT, navalha de

diamante) de um bloco de resina Araldit Durcopan no qual o material previamente moído foi disperso.

XPS

As análises da superfície foram efetuadas empregando um espectrômetro VG ESCALAB 220XL. A excitação utilizada foi a banda não-monocromática $AlK\alpha$ (1486.6 eV) com a aplicação de um potencial de 300W. O analisador operou em modo de passo de energia constante ($E_{\text{pass}} = 40\text{ eV}$). As energias de ligações foram calibradas a partir da banda $Si\ 2p$ (103.7 eV) de SiO_2 do suporte [Al]-MCM-41, valor coerente com a banda C_{1s} encontrada a 285 eV . Durante toda a análise o vácuo na câmara de análise foi mantido abaixo de 10^{-7} Pa. A quantificação experimental foi realizada usando o programa Eclipse fornecido por ThermoVG Scientific que utiliza uma subtração de tipo Shirley da linha de base.

Teste catalítico

O teste catalítico foi realizado em um reator semi-contínuo, de aço inox com volume de 100mL. Uma suspensão do precursor catalítico foi introduzida no reator sob fluxo de argônio, em seguida uma solução de $AlEt_3$ (razão molar complexo/ $AlEt_3 = 15$) foi adicionada sob fluxo de eteno. O reator, sob agitação magnética, é colocado a uma pressão de 9,8 MPa de eteno com alimentação semi-contínua, e foi aquecido a $313K$ durante 1 hora a través da circulação de líquido termostaticado na dupla camisa do reator. Os produtos reacionais, recolhidos a frio (263 K), foram analisados por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo Varian modelo 3400CX equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar. Nessas condições 1-buteno, *cis*-2-buteno e *trans*-2-buteno são detectados o que permitiu determinar os valores de seletividade (% 1-buteno). Ciclohexano é utilizado como padrão interno para quantificar a atividade catalítica (medida como frequência de rotação FR (h^{-1})).

Resultados e Discussão

A evolução da organização do sistema poroso do suporte após a etapa de impregnação pode ser acompanhada pelos difratogramas do material [Al]-MCM-41 após seus vários tratamentos térmicos e do sistema $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/[Al]-MCM-41$, conforme apresentado na figura 1. A análise dos difratogramas mostra que o material base apresenta os sinais característicos da organização hexagonal de mesoporos, (100), (110) e (200) e que ela não é perturbada pela impregnação do complexo nos canais.

Imagens do suporte de partida [Al]-MCM-41 e do sistema após a etapa de impregnação do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ foram obtidas por MET conforme mostra a figura 2. Estas imagens, que são representativas das respectivas amostras, permitem visualizar a regularidade da porosidade em ambos os casos e evidenciar que a etapa de impregnação não danifica a

estrutura mesoporosa do suporte (diâmetro dos poros 3 nm).

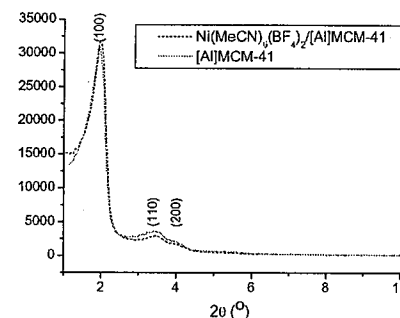


Figura 1: Comparação das análises de XRD das amostras [Al]-MCM-41 e $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/[Al]-MCM-41$.

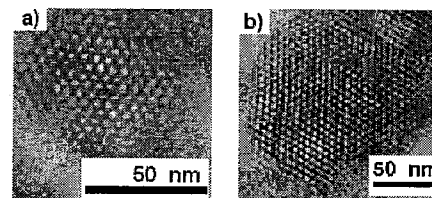


Figura 2: Imagens de MET de a) [Al]-MCM-41 e b) $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/[Al]-MCM-41$.

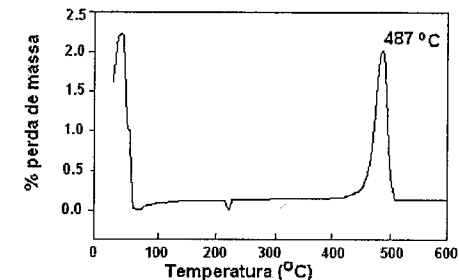
As figuras 3a e 3b mostram respectivamente as análises por termogravimetria do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ e do sistema obtido após a etapa de impregnação de $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ no suporte [Al]-MCM-41. A Figura 3a) mostra que o complexo não suportado apresenta um pico de decomposição situado em torno de $487^\circ C$, enquanto a figura 3b) mostra para o sistema $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/[Al]-MCM-41$ um pico equivalente com um máximo em torno de $528^\circ C$. O aumento da temperatura de decomposição mostra que as interações entre o complexo e o suporte permitem estabilizar a estrutura do complexo, evitando sua decomposição na temperatura de $487^\circ C$.

A presença do complexo imobilizado no suporte [Al]-MCM-41 evidenciada pelas análises de termogravimetria e a conservação da organização do suporte mostrada pelas análises por DRX e as imagens de MET são corroborados pela comparação dos valores das áreas específicas obtidas para os dois sólidos [Al]-MCM-41 e $Ni/[Al]-MCM-41$ (Tabela 1).

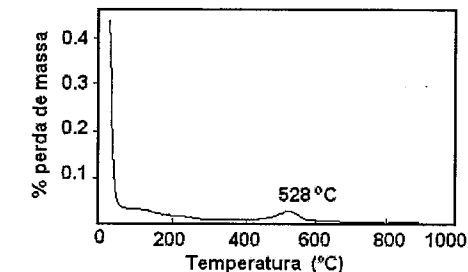
Tabela 1. Resultados das análises de BET

Amostra	Area específica (m^2/g)
[Al]-MCM-41	600
$Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/[Al]-MCM-41$	470

A diminuição na área específica do sólido (600 para $470\text{ m}^2/g$) após ter sofrido o processo de impregnação evidencia a presença do complexo de níquel que diminui o espaço livre nos canais do suporte e conseqüentemente dificulta a adsorção de N_2 .



a)



b)

Figura 3: Representação das derivadas das curvas de perda de massa em função da temperatura para a) [Al]-MCM-41 e b) $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/[Al]-MCM-41$.

Tendo por objetivo identificar e caracterizar as interações responsáveis pelo ancoramento do complexo de níquel $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ no suporte [Al]-MCM-41, foram realizadas análises espectroscópicas comparativas

entre o complexo de níquel e o sistema $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/[Al]-MCM-41$. As figuras 4 e 5 apresentam as análises DRIFTS, a primeira apresenta o espectro completo e o segundo apresenta o detalhe dos espectros na região de estiramento das ligações C-N, em 2300 cm^{-1} .

A figura 4a, mostra o espectro característico do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$: bandas referentes às frequências de estiramento das ligações C-H (2949 cm^{-1} e 3014 cm^{-1}), as bandas fortes de estiramento da ligação C-N (2289 cm^{-1} e 2326 cm^{-1}) as bandas referentes à vibração simétrica e assimétrica da ligação C-N (1421 cm^{-1} e 1372 cm^{-1}), as bandas correspondentes à frequência de estiramento da ligação B-F (1044 cm^{-1} e 1081 cm^{-1}). A característica higroscópica deste complexo é evidenciada pela observação da presença de bandas correspondentes à ligação O-H (3454 cm^{-1}).

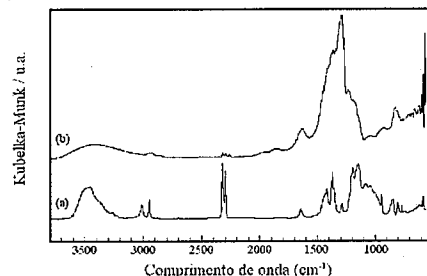


Figura 4: Espectros de DRIFT integral de a) $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ b) $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/[Al]-MCM-41$.

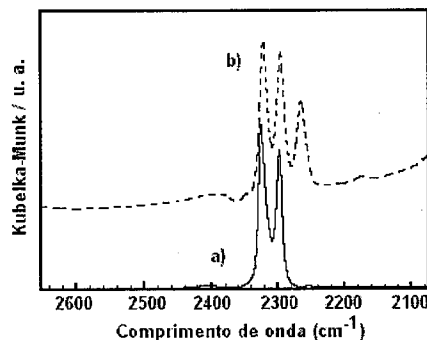


Figura 5: Espectros de DRIFT na região 2300 cm^{-1} de a) $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ b) $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/[Al]-MCM-41$.

A imobilização do complexo em $[Al]-MCM-41$ fica ainda mais comprovada pelo espectro DRIFT da figura 4b na região 2300 cm^{-1} . A ampliação do espectro desta mesma região, apresentada figura 5 permite visualizar com mais facilidade as modificações das características espectroscópicas do complexo quando ele é imobilizado. O surgimento de uma terceira banda a

2280 cm^{-1} (fig. 5b) mostra que as ligações CN dos grupos MeCN ligados ao níquel são modificadas pela forma como o complexo se ancora no suporte. O aumento de número de bandas caracteriza um abaixamento da simetria do complexo imobilizado.

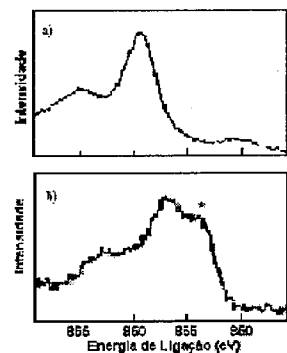


Figura 6: Espectros XPS na região $Ni(2p_{3/2})$ de a) $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ b) $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/[Al]-MCM-41$. * e o estão descritos no texto

Por análise XPS obtém-se uma descrição complementar do sistema em relação às interações entre o complexo imobilizado e o suporte. Neste trabalho em particular, é de interesse a energia de ligação dos picos referentes a $Ni(2p_{3/2})$, em $858,8\text{ eV}$ (figura 6). Comparando os espectros mostrados na parte a) e na parte b) da figura 6 é possível perceber que, no mínimo qualitativamente, o espectro do complexo ancorado mostra dois conjuntos de sinais, um deles em valores menores de energias de ligação (marcado com *). Esta observação indica a existência de duas espécies de níquel enquanto o espectro do complexo não imobilizado apresenta uma única espécie. Essa primeira observação confirma que a etapa de impregnação levou à imobilização do complexo no suporte. O deslocamento da banda $Ni(2p_{3/2})$ de $858,8\text{ eV}$ (complexo não suportado, figura 6a) para $857,4\text{ eV}$ com a presença de um ombro a $854,3\text{ eV}$ (complexo suportado, figura 6b) mostra a modificação dos elementos químicos em volta do níquel. Quando depositado no $[Al]-MCM-41$, o níquel é certamente circundado de átomos de oxigênio, principalmente para a espécie caracterizada pelo ombro a $854,3\text{ eV}$ o que provoca um aumento da densidade eletrônica em torno do níquel e conseqüentemente um deslocamento das bandas para níveis de energias menores. Ligações do níquel com os átomos de oxigênio do suporte podem corresponder a um arranjo diferente dos grupamentos MeCN em volta do metal o que poderia se traduzir por modificações na simetria do complexo como apontam as análises por DRIFTS (figura 5b).

O complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ suportado sobre o material mesoporoso $[Al]-MCM-41$, na presença de

$AlEt_3$, apresenta atividade na dimerização do eteno em torno de 200 h^{-1} nas condições experimentais utilizadas neste trabalho (temperatura de 313 K , e $9,8\text{ MPa}$ de eteno). Os resultados de seletividade nos diversos butenos obtidos são mostrados na tabela 2 em termos de % da fração C_4 . Nesse estudo é avaliado o parâmetro (Al/Ni) , relação molar entre o co-catalisador e o complexo de níquel. Como indicam os resultados, esse parâmetro é de fundamental importância sobre a seletividade do sistema. Num estudo posterior a variação da relação (Al/Ni) será modificada num intervalo maior a fim de otimizar a obtenção de 1-buteno.

Tabela 2. Seletividade (%) em 1-buteno, e para a reação de dimerização do eteno.

Al / Ni	Seletividade (%)		
	1-buteno	2-cis-buteno	2-trans-buteno
10 / 1	38	28	34
6 / 1	14	30	56

T = 313 K, P = 9,8 MPa

Conclusões

Os estudos apresentados mostram que é possível imobilizar o complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ no suporte mesoporoso $[Al]-MCM-41$.

As caracterizações texturais mostram que a organização dos poros do suporte não é modificada após a etapa de impregnação (análise por DRX e MET) e que o sítio de ancoramento do complexo de níquel deve ser no interior dos mesoporos do suporte (diminuição relativa da área específica do suporte após a etapa de impregnação). As análises por espectroscopia DRIFTS e XPS evidenciam que as interações que permitem a fixação do complexo de níquel são principalmente interações entre o metal e os átomos de oxigênio da estrutura do suporte.

O novo precursor catalítico sintetizado, $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/[Al]-MCM-41$, mostrou-se ativo na reação de oligomerização do eteno quando associado ao co-catalisador $AlEt_3$ em condições brandas em termos de temperatura, principalmente. Os resultados mostram que a relação $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/AlEt_3$, é um parâmetro reacional que direciona sensivelmente a seletividade entre os isômeros dos butenos formados. Tendo em vista o potencial demonstrado por este novo sistema suportado, será desenvolvido posteriormente um estudo sistemático visando a otimização das condições reacionais (temperatura, pressão entre outros) para alcançar seletividades superiores em termo de produção de 1-buteno.

Agradecimentos

À CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro e ao centro de microscopia eletrônica CME da UFRGS pela realizações das análises.

Referências Bibliográficas

- C. T. Kresge; M. E. Leonowicz; W. J. Roth; J. C. Vartuli; J. S. Beck; *Nature*, 359, 1992, 710.
- K. S. W. Sing; D. H. Everett; R. H. W. Haul; L. Moscou; R. A. Pierotti; J. Rouquerol; T. Stemieniewska; *Pure Appl. Chem.*, 57, 1985, 603.
- M. Hartmann; A. Pöppel; L. Kevan; *J. Phys. Chem.*, 100, 1996, 9906.
- Z. Ye; H. Alsyouri; S. Zhu; Y. S. Lin; *Polymer*, 44, 2003, 969.
- A. Lewndowska; S. Monteverdi; M. Bettahar; M. Ziolk; *J. Mol. Catal. A*, 188, 2002, 85.
- V. Hulea; F. Fajula; *J. Catal.*, 225, 2004, 213.
- L. S. M. Morais, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul 1993.
- H. O. Pastore; M. Munsignati; d. R. S. Bittencourt; M. M. Rippel; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 32, 1999, 211.
- R. F. de Souza; A. L. Monteiro; M. Seferin; M. O. Souza; F. C. Stedile; C. N. Wyrwalski, and I. J. R. Baumvol; *J. Coord. Chem.*; 40, 1996, 311.



Caracterização dos catalisadores $\text{Ph}_2\text{CCp}(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ e $\text{Me}_2\text{CCp}(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ suportados sobre MAO/SiO₂.

Luciana Portal da Silva^a, Adriano Dias Campani^a, João Henrique Z. dos Santos^a, Etienne Marcos de Almeida Rocha^b.

^a Laboratório Catálise Ziegler-Natta, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre 91501-970, Brasil. *jhzds@iq.ufrgs.br

^b BRASKEM, rua Hidrogênio, 3520, Camaçari, 42810-000, Brasil.

Resumo-Abstract

Os catalisadores metalocênicos $\text{Ph}_2\text{CCp}(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ e $\text{Me}_2\text{CCp}(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ foram suportados sobre sílica previamente modificada com MAO nos teores de 8, 10 e 24,4 % Al/SiO₂. Os sistemas foram caracterizados por espectroscopia fotoeletrônica de raio X (XPS), correlacionando percentagem atômica dos constituintes do catalisador, energia de ligação e atividade catalítica em polimerização de etileno.

$\text{Ph}_2\text{CCp}(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ e $\text{Me}_2\text{CCp}(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ metallocene catalysts were supported on MAO-modified silica bearing 8, 10 and 24.4 wt.% Al/SiO₂. The systems were characterized by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), correlating atomic percentage, binding energy and catalyst activity in ethylene polymerization.

Introdução

Os catalisadores metalocênicos, "single-site", como são conhecidos, quando ativados com metilaluminoxano (MAO) exibem atividades catalíticas elevadas em comparação aos catalisadores Ziegler-Natta. O progresso na utilização desses catalisadores tem sido constantemente descrito na literatura.¹ Sistemas catalíticos metaloceno/MAO apresentam a possibilidade de polimerizar com estereoregularidade e distribuição de comonomeros nas cadeias poliméricas, produzindo poliolefinas que até então eram inacessíveis via catálise Ziegler-Natta convencional.²

No entanto, do ponto de vista tecnológico, tendo em vista que a quase totalidade das plantas industriais de polimerização, que utilizam catalisadores Ziegler-Natta ou Philips, empregam catalisadores heterogêneos, a aplicação dos catalisadores metalocênicos vem sendo em parte retardada pela necessidade de desenvolver catalisadores suportados, passíveis de vir a serem utilizados nas plantas industriais existentes.

Na literatura, diversas rotas de heterogeneização encontram-se descritas, tanto na literatura aberta, como

em patentes industriais. O suporte comumente empregado é sílica, mas esta pode ser funcionalizada com agentes, tais como metilaluminoxano (MAO), alquilaluminios comuns (por exemplo, trimetilalumínio), organossilanos, boratos, entre outros.³ A natureza das espécies geradas nessas diversas situações é distinta, o que acarreta diferenças tanto em termos de atividade catalítica, como de características e propriedades dos polímeros resultantes.

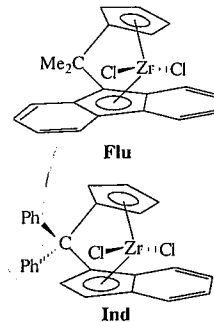
A Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X (XPS) é uma técnica de superfície, quantitativa, que permite realizar a análise elementar da camada externa do grão de catalisadores (faixa em torno de 5 nm). Além disso, essa técnica fornece dados de energia de ligação (EL) dos átomos presentes na amostra, que por sua vez fornecem uma indicação do estado de oxidação dos átomos af presentes ou a natureza mais eletropositiva ou eletronegativa dessas espécies.⁴

Catalisadores metalocênicos têm sido caracterizados por XPS. Um dos primeiros trabalhos envolvendo esses catalisadores foi realizado por Garbassi *et alii*⁵, em que determinou a EL do Zr (3d) de uma série de

zirconocenos, dotados de diferentes esferas de coordenação. Gassmann e Callstrom⁶ acompanharam a metilação de metalocenos por cocatalisadores à base de alumínio. Mais recentemente, alguns trabalhos dedicaram-se ao uso de XPS na caracterização de metalocenos suportados. Atiquelah *et alii*⁷ identificaram a presença de 2 espécies na superfície de sílica funcionalizada com MAO, geradas a partir da imobilização de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$. Liu *et alii*⁸ caracterizaram as espécies resultantes da imobilização de Cp_2ZrCl_2 em montmorilonita modificada com organossilanos.

Em trabalhos anteriores, utilizamos XPS para a caracterização de espécies geradas pela imobilização de uma série de metalocenos sobre sílica e sílica modificada com MAO,⁹ para avaliar o efeito do teor de MAO na superfície da sílica na natureza das espécies de zirconocenos geradas,¹⁰ o efeito de diferentes modificadores químicos (SnCl_4 , Bu_3SnH , entre outros) na atividade catalítica de $\text{Et}(\text{IndH}_4)\text{ZrCl}_2$ suportado em reações de copolimerização etileno-propileno,¹¹ e a natureza de espécies geradas na síntese *in situ* de metalocenos suportados, utilizando sílicas híbridas.¹² A modificação da sílica com polidimetilhidrosiloxano e seu efeito nas espécies geradas na imobilização de $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$ foi também analisada por XPS.¹³

No presente trabalho, estudou-se, através da técnica de XPS, a influência do teor de MAO na superfície da sílica nos teores de $\text{Me}_2\text{CCp}(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ (**Flu**) e $\text{Ph}_2\text{CCp}(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ (**Ind**) imobilizados pelo método de *grafting*, bem como a natureza das espécies geradas e sua correlação com a atividade catalítica em polimerização de etileno.



Experimental

Na manipulação dos reagentes e preparação dos catalisadores suportados e das amostras foi utilizada a

técnica de Schlenk. Sílica (Grace 948) foi ativada a 450 °C por 18 h sob vácuo ($P < 10^{-4}$ mbar). $\text{Me}_2\text{CCp}(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ (**Flu**) e $\text{Ph}_2\text{CCp}(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ (**Ind**) (Boulder) e MAO e sílica modificada com MAO (Witco) foram manipulados sem tratamento prévio. Os catalisadores suportados foram preparados a partir de impregnação do teor de MAO respectivo (8 e 10 % Al/SiO₂), seguido de imobilização dos metalocenos via *grafting*. Após 1 h de contato entre o catalisador e suporte modificado, o solvente foi removido e o catalisador suportado foi lavado com tolueno (15 × 2 mL). O sólido resultante foi seco sob vácuo por 4 horas. Os sistemas obtidos com os respectivos metalocenos nos diversos teores geraram catalisadores suportados, notados como **Flu8**, **Flu10**, **Ind8** e **Ind10**. No caso da sílica comercialmente modificada com MAO, os metalocenos foram imobilizados diretamente sobre esse suporte, gerando os sistemas **FluW** e **IndW**.

Os catalisadores foram avaliados em reações de polimerização de etileno (Al/Zr = 1500) a 60 °C e pressão atmosférica de etileno, por 30 min, em tolueno.

Os sistemas foram caracterizados por XPS em um equipamento Esca PHI 5600, usando um filamento monocromador de Al de 2mm (Al K radiação α , 1486,6 eV), com resolução de 0,05 eV. As amostras foram montadas em uma fita de cobre adesiva como filmes finos, preparadas em câmara de luvas. Todos os valores de energias de ligação tiveram como referência o Si 2p da sílica em 103,3 eV. Para cada um dos espectros de XPS obtido foi feita uma deconvolução da curva experimental em uma série de sinais que representam a contribuição da emissão fotoeletrônica de átomos em ambientes químicos diferentes. Estes picos são descritos como uma mistura das contribuições Gaussianas e Lorentzianas para levar em conta os efeitos do erro instrumental no formato característico do pico no processo de fotoemissão.

Resultados e Discussão

A Figura 1 representa o espectro em modo de baixa resolução, na região de 1000 a 0 eV (*survey spectrum*) do sistema $\text{Ph}_2\text{CCp}(\text{Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$, com 10% Al/SiO₂. Os átomos constituintes do catalisador (Si, O, C, Zr, Cl and Al) puderam ser observados na superfície mais externa do grão (*ca.* de 5 nm).

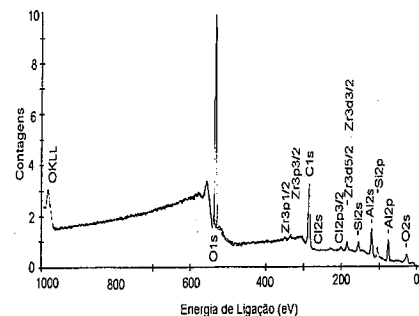


Figura 1. Espectro survey de XPS do sistema catalítico $\text{Ph}_2\text{CCp}(\text{Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$, com 10% Al/SiO_2 .

A imobilização de metallocenos sobre a sílica envolve a reação entre grupos cloretos com o hidrogênio dos grupos silanol. A imobilização de MAO implica reações análogas com liberação de metano. A saturação da sílica em MAO ocorre em teores próximos a 10 % Al/SiO_2 .¹⁴ Os sistemas preparados, contendo assim 8, 10 e 24 % Al/SiO_2 , representam sistemas próximos e acima do teor de saturação da sílica em termos de MAO. Isso significa que os sítios de fixação do metalloceno devem ocorrer preferencialmente sobre o MAO imobilizado.

A Tabela 1 apresenta a percentagem atômica para os diversos sistemas suportados.

Tabela 1. Percentagem atômica obtida por XPS para os diversos sistemas suportados.

	Zr	Si	Al	O	C	Cl
Flu10	0,26	18,78	4,97	51,95	23,11	0,93
Ind10	0,58	5,71	14,36	45,23	33,30	0,81
Flu8	0,47	6,20	10,27	46,87	35,52	0,67
Ind8	0,67	4,11	11,34	48,27	34,46	1,16
FluW	0,41	6,42	9,34	45,16	38,00	0,67
IndW	0,47	6,49	9,44	44,47	38,42	0,72

Ind e Flu 8 (8% Al/SiO_2); Ind e Flu10 (10% Al/SiO_2); Ind e FluW (24,4% Al/SiO_2 - Witco).

De acordo com a Tabela 1, a percentagem de Zr foi sistematicamente inferior para os sistemas Flu, em comparação ao Ind. Isso pode ser decorrente do maior efeito estérico desempenhado pela esfera de coordenação no caso do zirconoceno com o ligante fluorenil, o que deve dificultar a reação de superfície.

A partir dos dados da Tabela 1 foi construída a Figura 1, tentando relacionar a razão de Al/Si na superfície da sílica e a percentagem de Zr, expressa em termos de % Zr/SiO_2 .

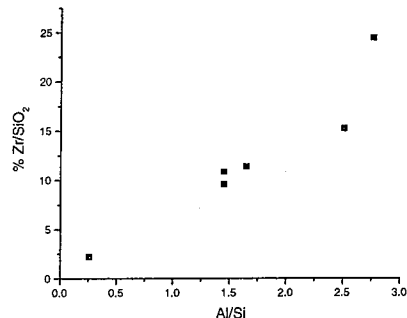


Figura 2. Relação entre a razão de Al/Si na superfície do suporte e o teor de Zr imobilizado.

De acordo com a Figura 2, existe uma relação praticamente linear entre o teor na superfície de Al (proveniente do MAO) e o teor de zirconoceno imobilizado, para valores Al/Si inferiores a 2,5. Esse resultado sugere que a presença de MAO na superfície favorece a disponibilização de sítios de fixação para esses complexos.

O espectro, em alta resolução do Zr (3d) caracteriza-se pela presença de 2 sinais, devido ao acoplamento spin-órbita dos elétrons 3d do átomo de Zr: cerca de 183,0 eV ($3d^{5/2}$) e 186,0 ($3d^{3/2}$) eV (Figura 3).

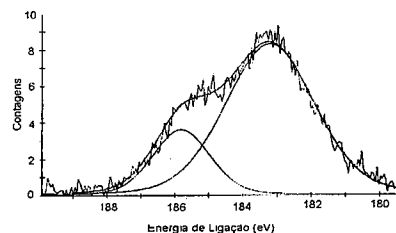


Figura 3. Espectro de alta resolução da região do Zr (3d).

Os espectros dos átomos de Al (2p) e Si (2p) caracterizam-se, respectivamente, por singletos centrados em torno de 74,0 e 103,0 eV.

A Tabela 2 apresenta as Energias de Ligação (EL) observadas para os átomos de Zr (3d), Al (2p) e Si (2p) para os sistemas suportados investigados.

Tabela 2. EL (eV) dos átomos Zr, Al e Si para os sistemas catalíticos $\text{Ph}_2\text{CCp}(\text{Ind})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ e $\text{Me}_2\text{CCp}(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$

Sistema	Energia de Ligação (eV)					
	Zr		Al		Si	
Ind 8	183,01	185,37	74,64	72,27	103,32	101,26
Flu 8	183,06	185,54	74,49	72,40	103,33	101,39
Ind 10	183,07	185,54	74,59	72,50	103,34	101,34
Flu 10	183,12	185,60	74,28	71,98	103,33	101,20
Ind W	183,19	185,67	75,52	74,68	103,28	101,10
Flu W	183,08	185,57	75,42	74,68	103,28	101,20

Ind e Flu 8 (8% Al/SiO_2); Ind e Flu10 (10% Al/SiO_2); Ind e FluW (24,4% Al/SiO_2 - Witco).

De acordo com a Tabela 2, a deconvolução do sinal do Al sugere a presença de 2 espécies: uma mais eletrodeficiente (mais alto valor de EL) e outra menos eletrodeficiente. No caso do sinal do Si, o valor próximo a 103,3 eV corresponde ao sinal atribuído ao Si (2p) da própria SiO_2 . O sinal de mais baixa EL, centrado em cerca de 101,0 eV tem sido atribuído a espécies situadas mais próximas à superfície externa do grão, interagindo com o MAO ou com o metalloceno.

A Figura 4 correlaciona a EL do átomo Zr ($3d^{5/2}$) e atividade catalítica exibida pelos sistemas suportados na polimerização do etileno.

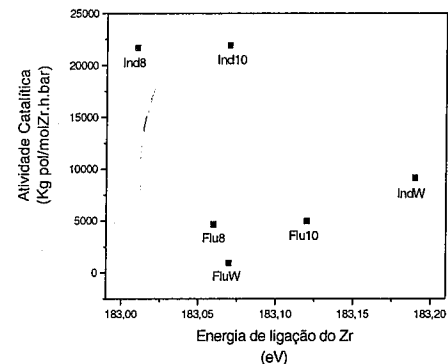


Figura 4. Correlação entre EL do átomo de Zr ($3d^{5/2}$) e a atividade catalítica na polimerização do etileno.

A Figura 4 demonstra que os catalisadores que exibiram a maior atividade catalítica, Ind8 e Ind10 são aqueles que apresentam baixos valores de EL. Comportamentos similares foram relatados na literatura, envolvendo tanto catalisadores homogêneos,⁵ como suportados.¹² Valores mais baixos de EL, significam que o átomo encontra-se em um ambiente químico mais rico em elétrons. Na polimerização, a espécie catalítica é catiônica, permitindo a coordenação da olefina para posterior crescimento da cadeia, através de reações de propagação. Se a espécie catalítica encontra-se muito eletrodeficiente, a coordenação com olefina será uma interação muito forte, afetando de forma negativa a etapa de propagação. Dessa forma, valores de EL mais baixos têm sido associados a espécies cataliticamente mais ativas.

No entanto, a correlação ilustrada na Figura 4 revela que a EL não é o único fator capaz de influenciar a atividade catalítica. Para valores próximos de EL, tais como no caso de Ind10, Flu8, FluW, os últimos apresentam uma atividade significativamente inferior em comparação àquela apresentada por Ind10. Esses resultados sugerem que o efeito estérico desempenha também um papel importante na atividade catalítica, onde a esfera de coordenação dificulta a coordenação e inserção da olefina.

Cabe ainda salientar que na série Ind, observa-se que o aumento do teor de Al na superfície, conduz a um aumento na EL, sugerindo que o efeito da funcionalização da superfície da sílica com MAO influencia no ambiente eletrônica das espécies zirconocenos. Tentativas de correlacionar os valores de EL do Al (2p) e Si (2p) com atividade catalítica não resultaram em tendências definidas.

Conclusões

A técnica de XPS demonstrou ser uma ferramenta rica na investigação da natureza das espécies de zirconocenos formadas na superfície de sílicas, quimicamente modificadas com MAO. O teor de zirconoceno imobilizada encontra-se ligada ao teor de Al sobre a superfície. O recobrimento da sílica com MAO aponta a geração de duas espécies de Al e Si na superfície. No caso dos sistemas Ind, uma correlação entre EL do átomo de Zr ($3d^{5/2}$) e atividade catalítica em polimerização de etileno pode ser evidenciada. No entanto, resultados comparativos com o sistema Flu, sugerem que o efeito estérico atua também de forma considerável no desempenho catalítico desses sistemas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro do CNPq-RHAE e a Japan Society for Promotion of Science (JSPS), pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

1. J. Scheirs, W. Kaminsky (Ed.) *Metallocene-based polyolefins*, v. 1, Wiley, West Sussex, 2000.
2. H.G. Alt, A. Köpel. *Chem. Rev.* **100**, 2000, 1205.
3. G.G. Hlatky *Chem. Rev.* **100**, 2000, 1347.
4. T.L. Bart, *Modern ESCA. The principles and practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, 1994.
5. F. Garbassi, L. Gila, A. Proto *J. Mol. Catal. A: Chemical* **101**, 1995, 199.
6. P.G. Gassmann, M.R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1987, 7875.
7. M. Atiquillah, F. Faiz, M.N. Akhtar, M.A. Salim, S. Ahmed, J.H. Khan, *Surf. Interface Anal.* **27**, 1999, 728.
8. C.B. Liu; T. Tang; B.T. Huang *J. Catal.* **221**, 2004, 162.
9. R. Guimarães, F. C. Stedile, J.H.Z. dos Santos *J. Mol. Catal. A: Chemical* **206**, 2003, 353.
10. D. Bianchini, F. C. Stedile, J.H.Z. dos Santos *Appl. Catal. A: General* **261**, 2004, 57.
11. M.C. Haag, J. Dupont, F. C. Stedile, J.H.Z. dos Santos, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **197**, 2003, 223.
12. J.H.Z. dos Santos, H.T. Ban, T. Teranishi, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **158**, 2000, 541.
13. P.P. Greco, F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **197**, 2003, 233.
14. J. H. Z. Santos; A. Larentz; M. B. Rosa; C. Krug; J. R. Baumvol; J. Dupont; F. C. Stedile *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, **200**, 751.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Complexo não-metalocênico de zircônio suportado: Avaliação da atividade catalítica na polimerização de etileno.

Nara R. de S. Basso^{a,*}, João H. Z. dos Santos^b, Griselda B. Galland^b, Fernanda C. Stedile^b, Cíntia Sauer^a, Fabiana Fim^a, Alexander S. Rodrigues^a.

^aLaboratório de Organometálicos e Resinas, Faculdade de Química, PUCRS, Av. Ipiranga 6681, Porto Alegre 90619-900, Brazil. * urbass@pucrs.br

^bLaboratório Catálise Ziegler-Natta, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre 91501-970, Brazil.

Resumo-Abstract

O desenvolvimento de sistemas catalíticos alternativos aos metalocênicos tem sido muito investigado nos últimos anos. Nesse sentido, complexos contendo ligantes alcóxidos bidentados têm sido utilizados com sucesso. A atividade catalítica do complexo diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)Zr(IV) foi avaliada na homopolimerização de etileno. O complexo foi suportado em diferentes matrizes inorgânicas, tais como: SiO₂, sílica modificada com MAO (SMAO), MCM-41, Al₂O₃ e MgO. Os catalisadores suportados apresentaram atividade na polimerização de etileno usando MAO como cocatalisador. A atividade catalítica demonstrou ser dependente da natureza do suporte, sendo os maiores valores observados no caso do complexo suportado sobre MCM-41.

Non-metallocenic catalysts have been investigated in order to uncover new polymerization catalysts systems. Among them, catalysts based on bidentated alkoxyde ligands have been proposed as a potencial new class. Catalyst activity of dichlorobis(3-hydroxi-2-methyl-4-pyrone)Zr(IV) was evaluated in ethylene homopolymerization. The complex was grafted on different inorganic supports, namely SiO₂, MAO-modified silica, MCM-41, Al₂O₃, and MgO. The resulting supported catalysts were shown to be active in ethylene polymerization using MAO as cocatalyst. Catalyst activity was shown to be dependent on the nature of the support. The highest catalyst activities were observed for zirconium complex supported on MCM-41.

Introdução

Nos últimos anos intensificaram-se as pesquisas relacionadas com a síntese de catalisadores para a polimerização de olefinas, tanto na indústria como nos institutos de pesquisa das Universidades (1). A contínua busca de novos catalisadores para polimerizar qualquer tipo de monômero trouxe, como consequência, o desenvolvimento de uma nova geração de catalisadores chamados de não-metalocênicos. Embora os catalisadores metalocênicos sejam muito versáteis, os novos não-metalocênicos apresentam entre outras vantagens a facilidade da síntese. Assim, novos complexos apresentando ligantes tais como amido, alcóxidos, diiminas e outros ligantes polidentados têm aparecido como uma nova tendência neste campo de

pesquisa (2). Complexos não-metalocênicos baseados em ligantes alcóxidos bidentados têm sido propostos na literatura (3). Sistemas catalíticos relativamente simples contendo ligantes alcóxidos baseados no 3-hidróxi-2-metil-4-pirona têm sido relatados como ativos para polimerização de etileno. Sobota e colaboradores sintetizaram e avaliaram a atividade catalítica do complexo diclorobis(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)Ti(IV) na polimerização de etileno mostrando que esse ligante pode ser usado como uma boa alternativa ao anel ciclopentadienila (4). Recentemente, também sintetizamos o complexo diclorobis(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)Zr(IV) que, na presença de metilaluminoxano (MAO) ou triisobutilalumínio (TIBA), mostrou ser ativo para a polimerização de etileno, produzindo polímeros

com elevado peso molecular (5). Porém, esses complexos são solúveis e a aplicação dos mesmos como catalisadores para polimerização de etileno depende em parte da capacidade de ser suportado em matrizes inorgânicas, permitindo a sua aplicação nas plantas industriais já existentes. Várias rotas para preparação do catalisador metalocênico suportado têm sido relatadas na literatura (6). Sílica, quimicamente modificada ou não, é o suporte mais empregado. Contudo, outros suportes tais como montmorillonite (7), MCM-41 (*Móbil Composition of Matter*) (8) ou polímeros (9) também têm sido investigados. Esses procedimentos resultam em diferentes catalisadores, capazes de produzir poliolefinas com diferentes propriedades. No presente trabalho investigamos a atividade catalítica do complexo diclorobis(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)Zr(IV) imobilizado em diferentes matrizes inorgânicas: SiO₂, SMAO (sílica modificada com MAO), MCM-41, MgO e Al₂O₃. Os sistemas suportados foram avaliados na polimerização de etileno tendo MAO como cocatalisador.

Experimental

Procedimentos gerais

Todas as reações foram executadas sob atmosfera de argônio utilizando a técnica do tubo de Schlenk. O tetrahidrofurano (THF), hexano e tolueno foram destilados com sódio metálico e benzofenona. O diclorometano foi seco por refluxo com pentóxido de sódio. O ligante 3-hidróxi-2-metil-4-pirona (Aldrich) e ZrCl₄ (Merck) foram utilizados sem prévia purificação. Os suportes: Al₂O₃ (Inlab), MgO (Riedel) e MCM-41 (sintetizado de acordo com ref. 10) foram ativados sob vácuo (<10⁻⁴ mbar) por 16 h a 450°C. a SiO₂ 956 (Grace) foi ativada a 110°C, e o SMAO (23 % Al, Witco) foi utilizado sem tratamento prévio. Após o período de ativação térmica, os suportes foram resfriados à temperatura ambiente sob vácuo dinâmico, e posteriormente armazenados sob argônio.

Síntese do complexo diclorobis(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV)(5)

Adicionou-se ao ligante 3-hidróxi-2-metil-4-pirona (1,00g; 7,94mmol) em solução de THF, sob agitação, uma solução de ZrCl₄ (0,92g; 3,96mmol) em THF. Agitou-se, à temperatura ambiente, por 30 minutos, a solução foi filtrada e o sólido formado lavado com éter etílico (3 × 5 mL). O produto foi solubilizado em CH₂Cl₂ (10 mL) e deixado em ultrassom por 20 min. Após foi adicionado hexano (40 mL) precipitando um sólido branco que foi filtrado, lavado com hexano (3 × 5 mL) e seco sob vácuo. O rendimento do complexo foi de 1,33g (82 %). RMN ¹H (DMSO): δ 8,48 (d, Ha J_{6,8}Hz), 6,82 (d, Hb J_{6,8}Hz), 2,35 (s, 6H, CH₃); RMN ¹³C (DMSO): δ 179,64 (C=O, C₄), 158,09 (C₆), 153,36(C₃), 152,19 (C₂), 110,24 (C₅), 14,78 (CH₃, C₇) e 1.V (KBr): 1609

(ν_{C=C}), 1557, 1478, 1274 (ν_{C-O}), 1203 (ν_{C-O}) cm⁻¹; λ_{máx} (hexano): 247nm. Análise Elemental: calc. (%) para C₁₂H₁₀O₆Cl₂Zr (412,34): C 34,93%, H 2,43%, encontrado C 34,96%, H 2,92%.

Síntese dos catalisadores suportados

Os catalisadores suportados foram preparados pelo método de *grafting* (11). Em uma preparação típica, o complexo diclorobis(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)zircônio (IV) em solução de tolueno, foi adicionado aos diferentes suportes pré-tratados. Foram utilizadas concentrações de 0,1 a 2,0 % Zr/SiO₂ (para a determinação da isoterma de adsorção) e para os outros suportes concentração de 0,5 % Zr/SiO₂. A suspensão foi agitada por 1 hora à 80°C, filtrada e lavada com tolueno (10 × 2 mL). O sólido resultante foi seco sob vácuo por 4 horas.

Caracterização do complexo suportado

O teor de metal fixado nos suportes foi determinado por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS). Para análise de RBS, as pastilhas foram prensadas (12 MPa) e analisadas em um acelerador de íons de 3 MV (Tandetrón), usando um feixe de He⁺ de 2,0 MeV.(12)

Polimerização

As polimerizações foram realizadas em 300 mL de tolueno em reator de vidro de 1,00 L de capacidade, tendo este, um agitador mecânico, uma camisa externa para controle de temperatura e entradas para argônio e monômero. MAO foi utilizado como cocatalisador em razão molar de Al/Zr de 2500, pressão de etileno igual a 1,6atm e temperaturas de 60°C por 60min. Foram utilizadas concentrações de 1 × 10⁻⁵ e 1 × 10⁻⁶ mol de Zr suspensa em tolueno, esta solução foi transferida para o reator sob argônio. Os reagentes foram introduzidos no reator na seguinte ordem solvente, cocatalisador, etileno e catalisador. Após o tempo de reação, a válvula de eteno foi fechada e a mistura reacional transferida, através de uma cânula (sob pressão de argônio), para um recipiente com uma solução de etanol acidificado com HCl, para promover a desativação do sistema e a precipitação do polímero que, posteriormente, foi filtrado, lavado com etanol e água, e seco até peso constante.

Caracterização do polímero

Os pontos de fusão (T_m) e cristalinidade (X_c) dos polímeros foram determinados em um calorímetro diferencial de varredura da Perkin Elmer, modelo DSC-4, usando-se um aquecimento de 10°C.min⁻¹ na faixa de temperatura de 30 a 160°C. O ciclo de aquecimento foi executado duas vezes, porém, somente o último resultado foi considerado.

Resultados e Discussão

O complexo diclorobis(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) foi preparado através da complexação do ligante orgânico ao zircônio (5). A atividade catalítica do complexo de zircônio foi avaliada na homopolimerização de etileno em meio homogêneo e quando suportado em matrizes inorgânicas apresentando propriedades estruturais e sítios de imobilização com caráter ácido/base diferentes. Os teores de Zr imobilizados foram determinados pela técnica de RBS. A Figura 1 apresenta um espectro típico, na qual pode-se identificar os patamares bem definidos dos átomos de Si e Zr.

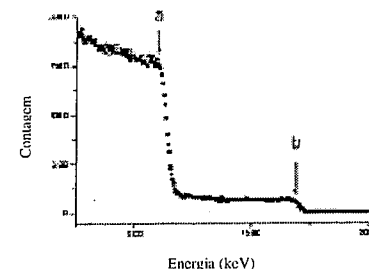


Figura 1. Espectro de RBS do sistema catalítico diclorobis(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)Zr(IV)/SiO₂: a) Si; b) Zr.

A fim de determinar a saturação da superfície com relação ao complexo em estudo, foi determinada a isoterma de adsorção, considerando o teor de Zr imobilizado, partindo de soluções contendo concentrações na faixa de 0,1 e 2,0 % Zr/SiO₂. As reações de imobilização foram realizadas a 25 °C (Figura 2).

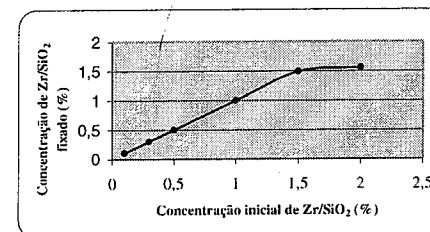


Figura 2. Isoterma de adsorção do sistema catalítico diclorobis(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)Zr(IV)/SiO₂. Temperatura: 25 °C.

De acordo com a Figura 2, observa-se que a saturação da superfície da sílica, termicamente tratada a 110 °C, em termos do complexo diclorobis(3-hidróxi-2-metil-4-

pirona)zircônio(IV) ocorre em torno de 1,5 % Zr/SiO₂. Este valor é relativamente alto quando comparado a valores obtidos para outros metalocenos, por exemplo (0,57 e 0,45 %Zr/SiO₂ sobre sílica pré-tratada a 100 e 450°C, respectivamente) (13). Sabe-se que o número de OH na superfície do suporte limita a quantidade de catalisador fixado (11) e esta quantidade diminui com o aumento da temperatura na ativação térmica, de 4,5 OH nm⁻² a 25°C para aproximadamente 1,7OH nm⁻² a 450°C (15). Logo, a baixa temperatura utilizada no presente trabalho pode ter garantido um suporte altamente hidroxilado, conseqüentemente, com grande número de sítios potenciais para imobilização do complexo. Com relação à isoterma de adsorção apresentada na Figura 2, cabe ainda salientar que para teores abaixo da saturação, todo teor de complexo presente em solução foi imobilizado sobre o suporte, sugerindo uma forte interação entre a superfície do suporte e o complexo.

Sistemas suportados foram também preparados a partir da imobilização da pirona de Zr sobre outros suportes inorgânicos, a saber: SMAO, Al₂O₃, MgO e MCM-41. A Tabela 1 apresenta o teor de metal fixado nos diferentes suportes quando foi utilizada uma solução com concentração inicial de 0,5 % Zr/Suporte. A escolha desta concentração está relacionada ao fato de ser um valor bastante inferior àquele observado no caso de imobilização do complexo sobre SiO₂, embora tenha-se consciência das diferenças texturais (superfície específica e tamanho de poros) e na natureza dos sítios de imobilização sobre a superfície dos diferentes suportes avaliados.

Tabela 1. Teor de imobilização do sistema catalítico diclorobis(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)Zr(IV) sobre diversos suportes, expresso em termos de % Zr/Suporte.

Suporte	% Zr/suporte
SiO ₂	0,47
SMAO	0,50
MCM-41	0,50
MgO	0,43
Al ₂ O ₃	0,49

De acordo com a Tabela 1, observa-se que para os teores imobilizados foram muito próximos daquele da concentração inicial presente em solução. No caso dos suportes SMAO e MCM-41, houve incorporação do teor total presente em solução. Em termos da sílica, a

modificação de sua superfície com MAO, acarreta em um suporte que garantiu um maior teor de imobilização do complexo de Zr. Comportamento similar tem sido relatado na literatura no caso de catalisadores zirconocenos suportados em SiO₂ e em SMAO (13, 16). A menor fixação verificada para o MgO pode estar relacionada a sua menor área superficial (60m².g⁻¹).

A Figura 3 apresenta a atividade catalítica exibida pelos diversos sistemas catalíticos suportados na polimerização do etileno.

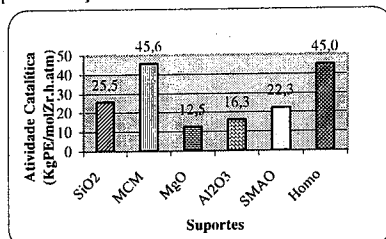


Figura 3. Atividade catalítica do complexo diclorobis(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)Zr(IV) suportado e em meio homogêneo. Condições de polymerizações: 60°C, Al/Zr = 2500; [Zr] = 1 × 10⁻⁶ mol.

De acordo com a Figura 3, excetuando-se o sistema suportado sobre MCM, o valor de atividade catalítica observada pelo sistema homogêneo foi superior àquele aprenhado pelos demais sistemas suportados. Este resultado está de acordo com o que geralmente é observado para catalisadores suportados e tem sido atribuído a uma diminuição dos sítios ativos disponíveis, quando comparado com o sistema homogêneo, devido a desativação parcial e/ou ocorrência de reações indesejáveis entre o complexo e alguns sítios da superfície do suporte (17). Além disso, a própria superfície do suporte desempenha o papel de ligante volumoso, dificultando o acesso do monômero ao sítio catalítico. No caso do suporte MCM-41, atividades semelhantes àquelas desempenhadas pelo complexo homogêneo foram observadas. Resultados semelhantes foram verificados para o complexo análogo tendo como centro metálico o titânio, em que, nas mesmas condições experimentais, a atividade catalítica dobrou quando suportado em MCM-41 (18). A melhor atividade catalítica para o MCM-41 pode ser relacionada à sua elevada área superficial, ocorrendo assim um maior espaçamento entre os sítios ativos gerados na superfície do suporte, reduzindo eventualmente reações de desativação bimolecular.

A atividade catalítica do complexo de zircônio também parece ser dependente da natureza do suporte empregado. Nas condições experimentais descritas, as menores atividades foram obtidas para os suportes

básicos (MgO) e ácidos (Al₂O₃), quando comparados aos suportes mais inertes como a SiO₂.

A Tabela 2 apresenta os resultados referentes a atividade catalítica do complexo quando a concentração do catalisador foi de 1 × 10⁻⁵ mol, bem como os valores de Temperatura de fusão e cristalinidade dos polímeros resultantes..

Tabela 2: Atividade catalítica do complexo diclorobis(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)Zr(IV) suportado e em meio homogêneo e características dos polímeros resultantes.

Sistema	Atividade	T _m (°C)	χ _c (%)
Homogêneo	180,0	135	41
MCM-41	132,7	127	4
MgO	42,9	132	56
SiO ₂	16,0	134	10
SMAO	19,0	129	7

Solvente = tolueno; [Zr] = 1 × 10⁻⁵ mol; Al/Zr = 2500; T = 60°C; P_{Etileno} = 1,6 atm; Tempo = 60min; Atividade em kgPE/molZr.h.atm; χ_c = cristalinidade.

Comparando os dados de atividade catalítica apresentados na Tabela 2, com aqueles da Figura 3, observa-se que o aumento da concentração de catalisador resultou em um considerável aumento da atividade em meio homogêneo e quando suportado em MCM-41.

Os polietilenos produzidos pelo complexo apresentaram ponto de fusão (T_m) em torno de 133 °C, típico de polietileno linear de alta densidade. Alguns valores de cristalinidade baixa podem estar associados ao teor residual de catalisador no polímero gerado.

Conclusões

O complexo diclorobis(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) apresentou atividade catalítica na polimerização de etileno em meio homogêneo e quando suportado em diferentes matrizes inorgânicas. Todos os sistemas suportados apresentaram elevados teores de fixação de metal, sendo que para o SMAO e o MCM-41 houve total incorporação de zircônio, para soluções contendo 0,5 % Zr/Suporte.

Excetuando-se o sistema suportado sobre MCM-41, todos os sistemas suportados apresentaram atividade catalítica inferior àquela exibida pelo sistema homogêneo. Uma maior atividade foi verificada com o aumento da quantidade do catalisador em meio

homogêneo e quando suportado em MCM-41. Os polímeros obtidos apresentaram T_m e T_c característicos de polietileno linear de alta densidade.

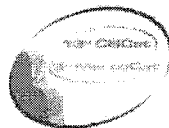
Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da FAPERGS, CAPES e CNPq.

Referências Bibliográficas

- V.C. Gibson; S.K. Spitzmesser *Chem. Rev.* 103, 2003, 283.
- a) G. Talarico; V. Busico; L. Cavallo *Organometallics* 23, 2004, 5989. b) C. De Rosa; T. Circelli; F. Auremma; R.T. Mathers; G.W. Coates *Organometallics* 37, 2004, 9034. c) S.B. Cortright; J.N. Coalter; M. Pink; J.N. Johnston *Organometallics* 23, 2004, 5885. d) S. D. Ittel; L. K. Johynson; M. Brookhart *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1169. e) M.P. Gil; J.H.Z. dos Santos; O.L. Casagrande Jr. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 209, 2004, 163.
- a) L. Matilainem; M. Klinga; M. Leskelä *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 216. b) A. Lindem; C.J. Schaveriem; C.G. Meijboom; A.G. Orpen *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 1995, 3008. c) F.G. Sernetz; R. Mulhaupt; S. Fokken; J. Okuda *Organomet.*, 15, 1996, 5069. d) P. Sobota, *Coord. Chem. Rev.* 248, 2004, 1047.
- P. Sobota; K. Przybylak; J. Utko; L. B. Jerzykiewicz; A. J. L. Pombeiro; M. F. G. Silva; K. Szczegot *Chem. Eur. J.*, 7, 2001, 951.
- C. Carone; V. Lima; F. Albuquerque; P. Nunes; C. Lemos; J. H. Z. Santos; G. B. Galland; F. C. Stedile; S. Einloft; N. R. S. Basso *J. Mol. Catal. A: Chemical* 208, 2004, 285-290.
- a)G.G. Hlatky *Chem. Rev.* 100, 2000, 1347. b) H.T. Ban; T. Arai; C. H. Ahn; T. Uozumi; K. Soga *Currents Trends in Polymer Science* 4, 1999, 4.
- C.B. Liu; T. Tang; B.T. Huang *J. Catal.* 221, 2004, 162.
- Z. Ye; H. Alsayouri; S. Zhu; S.Y. Lin *Polymer* 44, 2003, 969.
- J.G. Liu; J.Y. Dong; N.N. Cui; Y.L. Hu *Macromolecules* 37, 2004, 6275.
- O. Ciesla; F. Schuth *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 1999, 131-149.
- J. H. Z. Santos; A. Larentz; M. B. Rosa; C. Krug; J. R. Baumvol; J. Dupont; F. C. Stedile *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, 200, 751.
- F.C. Stedile, J.H.Z. Dos Santos. *Phys. Stat. Sol.*, 1999, 173, 123.
- J. H. Z. Santos; C. Krug; M. B. Rosa; F. C. Stedile; J. Dupont; M. C. Forte *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1999, 139, 199-207.

- J. H. Z. Santos; F. C. Stedile; K. M. Bichinho; G. P. Pires *Spectrochim. Acta Part B*, 2002, 57, 1877-1884.
- S. Ogasawara, *Shokubai*, 1976, 18, 124.
- G. B. Galland; M. Seferin; R. Guimarães; J. A. Rohrmann; F. C. Stedile; J. H. Z. Santos *J. Mol. Catal. A: Chem.* 189, 2002, 233-240.
- A. L. N. Silva; M. C. G. Rocha; M. J. O. C. Guimarães; H. Lovisi; F. M. B. Coutinho; L. C. Santa Maria; *Polímeros: Ciência E Tecnologia*, Vol. 11, Nº 3, 2001, 135-141.
- P. P. Greco, Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2004.



COMPLEXOS DE VANADILO: SÍNTESE E ESTUDOS CATALÍTICOS

Ana Paula A. Marques^{*}, Edward R. Dockal, Ieda L. V. Rosa[†] e Fabiana C. C. Skrobot
e-mail: apamarques@lic.ufscar.br

Laboratório de Cinética e Luminescência, Departamento de Química, UFSCar, Via Washington, Km 235, CEP-13565-905, São Carlos, SP, Brazil

Resumo-Abstract

Neste trabalho foram sintetizados 3 ligantes e 3 complexos de vanádio derivados de 3-etoxisalicilaldeído. Os produtos foram caracterizados por ponto de fusão, análise elementar, UV-vis e espectroscopia de infravermelho. A oxidação catalítica do metil fenil sulfeto com os complexos encapsulados na zeólita NH₄Y e em solução foi estudada. A reação catalítica foi acompanhada por CG; o produto catalítico foi caracterizado por ¹H RMN e infravermelho. O complexo {VO(3-EtOsal)₂(4-NO₂-1,2-fenilenodiamina)} foi o que apresentou maior conversão do sulfeto. Provavelmente porque o grupo -NO₂ sendo um aceptor de elétrons, faz com que o sítio catalítico fique deficiente em elétrons, o que favorece a oxidação do sulfeto.

The present work deals with the synthesis of three ligands and three complexes of the vanadyl derived by 3-ethoxysalicylaldehyde. The products were characterized by melting points, elemental analyses, UV-vis and I. R. spectroscopy. The oxidation catalytic of methyl phenyl sulfide with the complexes encapsulated in the NH₄Y-zeolite and in solution was studied. The catalytic reactions were accompanied by gas chromatography; the catalytic products were characterized by ¹H RMN and I. R. spectroscopy. The complex {VO(3-EtOsal)₂(4-NO₂-1,2-fenilen)} presents the bigger conversion of the sulfide. Probably because the -NO₂ group is an electron acceptor, promoting an electron deficiency around the catalytic site, which facilitates the sulfide oxidation.

Introdução

O Vanádio tem despertado o interesse dos pesquisadores devido a descoberta de espécies marinhas que possuem o metal como elemento essencial (1). A bioquímica deste metal avançou bastante na década de 80, pois foram isoladas enzimas contendo o metal Vanádio. Estas enzimas eram capazes de exercer atividades de nitrogenase (2) ou de bromoperoxidase (3). As pesquisas utilizando compostos de vanádio para mimetizar a insulina (4) tem sido também bastante intensas. Outra área de pesquisa dos compostos de Vanádio que tem gerado bastante interesse é a investigação sobre a sua atividade catalítica. Complexos de oxovanádio(IV) são usados como catalisadores na

oxigenação de catecóis, na oxidação de sulfetos, entre outras aplicações (5). A versatilidade e o grande potencial dos sulfóxidos em síntese orgânica torna-os importantes em *synthons* chaves, agindo como auxiliares quirais e precursores sintéticos (6). Na indústria farmacêutica o sulfóxido aparece em mais de 20 registros como drogas farmacêuticas (7), cujas aplicações podem ser como antidepressivos, antialérgicos, antitérmicos e cardioprotetores. Os objetivos deste estudo foram sintetizar novos complexos de oxovanádio(IV) e caracterizá-los por técnicas de infravermelho, análise elementar, ponto de fusão e UV-vis. Estudar as atividades catalíticas (conversão e seletividade) em sistemas livres e suportados em alumina, contribuindo assim para o desenvolvimento da química do vanádio.

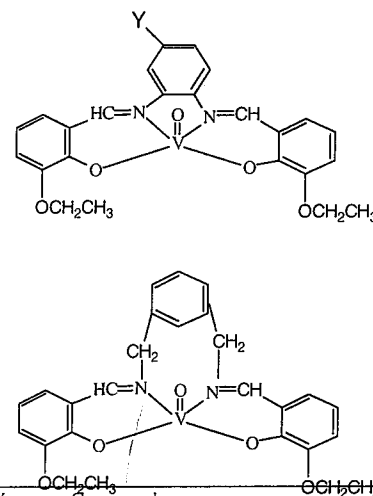
Experimental

Síntese dos Ligantes

As bases de Schiff foram preparadas por condensação das aminas correspondentes (4-NO₂-1,2-fenilenodiamina, m-xililenodiamina e 4-CH₃-1,2-fenilenodiamina) com o 3-etoxisalicilaldeído na proporção de 2:1 em etanol, de acordo com os procedimentos relatados em literatura (8).

Síntese dos Complexos

De acordo com os procedimentos relatados (8) os complexos foram preparados em etanol através da reação de sulfato de oxovanádio(IV) com o ligante previamente sintetizado na presença de dois equivalentes de acetato de sódio. O esquema estrutural dos complexos de oxovanádio(IV) usado neste estudo é apresentado na Fig. 1.



Y	Compound
---	{VO(3-EtOsal) ₂ (xilen)} (C ₁)
4-CH ₃	{VO(3-EtOsal) ₂ (4-CH ₃ -1,2-fenil)} (C ₂)
4-NO ₂	{VO(3-EtOsal) ₂ (4-NO ₂ -1,2-fenil)} (C ₃)

Fig. 1. Esquema estrutural do complexo de oxovanádio(IV) usado neste estudo.

Complexos encapsulados na NH₄Y zeólita (Ship-in-a-bottle).

A síntese dos complexos encapsulados na NH₄Y zeólita foi realizada usando o método descrito por Kozlov (9) e adaptado para este trabalho. Para a síntese dos catalisadores zeolíticos primeiramente realizou-se o encapsulamento do íon vanádico na zeólita por troca iônica. Posteriormente realizou-se a coordenação do

ligante, solubilizado em etanol, com a VO²⁺-NH₄Y zeólita preparada.

Catálise de Oxidação do Metil Fenil Sulfeto

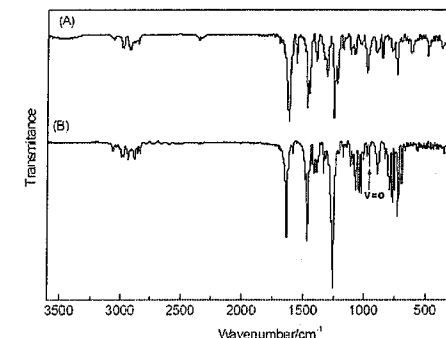
Conforme os procedimentos descritos em bibliografia (8) foram realizadas as oxidações de sulfeto ao sulfóxido utilizando-se os seguintes catalisadores: {VO(3-EtOsal)₂(xililenodiamina)} (C₁), {VO(3-EtOsal)₂(4-CH₃-1,2-fenilenodiamina)} (C₂), e {VO(3-EtOsal)₂(4-NO₂-1,2-fenilenodiamina)} (C₃), encapsulados na zeólita e em solução.

No processo catalítico, o catalisador (0,38 mmol do catalisador na forma livre ou 0,14 g do catalisador encapsulado) e o substrato metil fenil sulfeto (5,3 mmol) foram solubilizados em acetonitrila. O doador de oxigênio BuOOH (0,88 mL de 5,5 Molar em solução aquosa) foi adicionado à mistura do catalisador. As reações catalíticas foram acompanhadas por CG (8).

Resultados e Discussão

Foram realizadas as sínteses dos ligantes ({(3-EtOsal)₂(xililenodiamina)} (L₁), {(3-EtOsal)₂(4-CH₃-1,2-fenilenodiamina)} (L₂), e {(3-EtOsal)₂(4-NO₂-1,2-fenilenodiamina)} (L₃) e dos seus respectivos complexos. Estes compostos, tanto em solução quanto no estado cristalino, são estáveis ao ar, e, portanto não necessitam de cuidados especiais com o ambiente de síntese. Os resultados de ponto de fusão, análise elementar, IR, UV-vis e rendimentos são apresentados na Tabela 1. Podemos observar que os compostos foram eficientemente obtidos, com bons rendimentos de sínteses. Os dados de microanálises obtidos experimentalmente apresentam valores próximos dos valores calculados.

Fig. 2 apresenta os espectros de infravermelho do ligante {(3-EtOsal)₂(xilen)} (L₁) e do complexo {VO(3-EtOsal)₂(xilen)} (C₁). Os principais estiramentos no infravermelho demonstraram que o produto esperado foi obtido.



^{*} Departamento de Química, UFRN, Campus Universitário, CEP-59072-970, Natal, RN, Brazil
[†] LIEC - CDMC, Departamento de Química, UFSCar

Figura 2. Espectroscopia na região do infravermelho do ligante $\{(3\text{-EtOs})_2(\text{xilen})\}$ (L_1) (linha superior) e do complexo $\{\text{VO}(3\text{-EtOs})_2(\text{xilen})\}$ (C_1) (linha inferior).

Tabela 1. Caracterização dos Compostos

Composto	L_1	C_1	L_2
P.F. (°C)	121-123	264	121-123
Rend. (%)	83%	97%	94
%C (Calc.)	71.9 (71.3)	60.0 (62.9)	71.9 (71.3)
%H (Calc.)	6.2 (6.0)	5.5 (5.6)	6.2 (6.0)
%N (Calc.)	6.8 (6.9)	5.4 (5.4)	6.8 (6.9)
IR (cm^{-1})	ν C=N 1633 ν C-N 1155 ν C-O 1320/1112	ν C=N 1617 ν C-N 1178 ν C-O 1307/1116 ν V=O 983	ν C=N 1615 ν C-N 1274 ν C-O 1370
UV-vis (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)
($\text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	412(650)	334(5200)	338(14600)
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	272(21200)	288(17800)
	334(5400)		
Composto	C_2	L_3	C_3
P.F. (°C)	268	184-185	>300
Rend. (%)	73	93	81
%C (Calc.)	60,5 (62,1)	60,2 (63,4)	55,1 (56,0)
%H (Calc.)	5,4 (5,0)	5,0 (4,9)	4,0 (4,1)
%N (Calc.)	5,6 (5,8)	13,9 (9,7)	8,4 (8,2)
IR (cm^{-1})	ν C=N 1608 ν C-N 1289 ν C-O 1384/1195 ν V=O 977	ν C=N 1617 ν C-N 1307 ν C-O 1338/1176	ν C=N 1615 ν C-N 1308 ν C-O 1391/1180 ν V=O 982
UV-vis (nm)	$p\pi \rightarrow d$ (C=N)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)
($\text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	420(9300)	310(26900)	310(19000)
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N)		$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C)
	330(21300)		270(22500)

Os processos de separação dos produtos na catálise homogênea e heterogênea foram realizados conforme procedimento descrito na literatura (10). Os produtos foram caracterizados por infravermelho, ^1H RMN e CG.

Fig. 3 apresenta a representação estrutural do sulfeto, do sulfóxido e da sulfona, substâncias estas que são possíveis produtos resultantes das reações catalíticas.

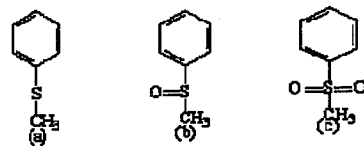


Figura 3. Estrutura de (a) sulfeto, (b) sulfóxido e (c) sulfona

Podemos verificar na Tabela 2 as conversões de sulfeto dos sistemas em estudo, e, na Tabela 3 as caracterizações dos produtos das reações de oxidação por IR (cm^{-1}) e ^1RMN (ppm).

Tabela 2. Conversão de metil fenil sulfeto nas reações de oxidação.

Catalisadores	Conversão e Seletividade/%	
	Homogênea	Zeólita
C_1	66 (ido)	92 (78 ido + 14 ona)
C_2	91 (ido)	37 (ido)
C_3	96 (41 ido + 30 ona)	100 (ido)
Zeólita NH_4Y pura	--	0

ido - sulfóxido; ona - sulfona

Observamos que utilizando a Zeólita NH_4Y pura não houve conversão do substrato, ou seja, não houve oxidação.

As reações de oxidação na fase homogênea para os complexos $\{\text{VO}(3\text{-EtOs})_2(4\text{-CH}_3\text{-1,2\text{-fenilenodiamina})\}$ (C_2) e $\{\text{VO}(3\text{-EtOs})_2(\text{xililenodiamina})\}$ (C_1) resultaram em 66 e 91%, respectivamente. Esta conversão apresentou-se de maneira seletiva, o sulfeto foi oxidado a sulfóxido. O complexo $\{\text{VO}(3\text{-EtOs})_2(4\text{-NO}_2\text{-1,2\text{-fenilenodiamina})\}$ (C_3) apresentou a maior taxa de conversão, entretanto, a oxidação do sulfeto resultou em 41 % de sulfóxido e 55 % de sulfona. Esta não-seletividade pode estar associada ao fato do grupo substituinte $-\text{NO}_2$ ser um retirador de elétrons. Sua característica retiradora de elétrons faz com que a densidade eletrônica na região do sítio catalítico seja deslocada, possibilitando tanto uma maior aproximação do sulfeto, transformando-o em sulfóxido, como também

facilitando a oxidação deste sulfóxido em sulfona. O grupo retirador de elétrons presente na estrutura do catalisador aumenta a potencialidade oxidativa do sítio catalítico, uma vez que o sítio apresenta-se deficiente em elétrons.

Os sistemas C_2 e C_3 apresentaram taxas de conversão do substrato maiores que as apresentadas pelo sistema $\{\text{VO}(3\text{-EtOs})_2(\text{xililenodiamina})\}$ (C_1) sugere que no sistema C_1 a estrutura, por possuir a ponte mais afastada do centro metálico, com uma ligação de carbono entre o N e o C do anel da ponte (Fig. 1), possui uma distorção capaz de impedir a aproximação do substrato ao centro ativo, diminuindo o rendimento da catálise. Nos sistemas C_2 e C_3 a estrutura do catalisador não apresenta esta grande distorção e por isso a conversão do sulfeto se apresenta mais eficiente que no sistema C_1 . Esta mesma característica foi observada em outro trabalho realizado por nosso grupo (11), onde a distorção dos catalisadores afetou os rendimentos das reações catalíticas, tanto nos sistemas homogêneos quanto nos heterogêneos, porém com características diferentes. Neste trabalho foi observado que nos sistemas em solução o melhor catalisador é o de estrutura com flexibilidade intermediária (ponte em posição 1,3) e nos sistemas heterogêneos os catalisadores que possuem complexos com estruturas mais flexíveis são os que apresentam maior rendimento catalítico (ponte tipo xilen). Estas observações sugerem que o suporte torna a molécula mais rígida e com o centro ativo mais impedido, sendo assim, o complexo capaz de maior distorção é o que possui maior rendimento, no caso do trabalho foi o $\{\text{VO}(\text{sal})_2(\text{xilen})\}$. No sistema em solução o complexo está livre e suas distorções podem tanto deixar o centro ativo desimpedido quanto impedido, interferindo assim diretamente no rendimento da reação catalítica.

Neste trabalho, o sistema C_2 resultou em uma conversão um pouco inferior a do sistema C_3 , provavelmente por possuir um grupo substituinte com

características de doador de elétrons ($-\text{CH}_3$). Este grupo atua de maneira contrária ao do grupo retirador, ficando o sítio catalítico mais enriquecido eletronicamente, dificultando a oxidação do substrato.

Nos sistemas heterogenizados podemos observar que o melhor catalisador foi o $C_3\text{-NH}_4\text{Y}$ zeólita. Este sistema apresentou o melhor resultado de conversão e de seletividade, provavelmente devido novamente às características do substituinte retirador de elétrons. O sistema $C_1\text{-NH}_4\text{Y}$ zeólita não se apresentou seletivo. Esta característica provavelmente deve ser devido aos processos difusionais que ocorrem no sistema zeolítico. A zeólita possui cavidades e canais diferentes, deste modo o substrato pode ter dificuldades de entrar e os produtos de sair das supercavidades em que a reação ocorre. Além disso a rede zeolítica é rica em oxigênio podendo favorecer os processos oxidativos. A conversão do sulfeto à 78 mol % de sulfóxido e 14 mol % de sulfona pelo sistema $C_1\text{-NH}_4\text{Y}$ zeólita pode ser explicada pela dificuldade do sulfóxido deixar as supercavidades sendo oxidada a sulfona devido a alta concentração de oxigênio neste sistema.

Na Figura 4 está representada a reação geral proposta para a oxidação de metil fenil sulfeto (12).

Tabela 3. Caracterização dos produtos das reações de oxidação por Espectroscopia de Infravermelho (cm^{-1}) e ^1RMN (ppm).

	Infravermelho (cm^{-1})	^1RMN (ppm)
Sulfona	1161 (νSO_2)	3,06
Sulfóxido	1089 ($\nu\text{S=O}$)	2,73
Sulfeto	740 ($\nu\text{S-C}$)	2,48

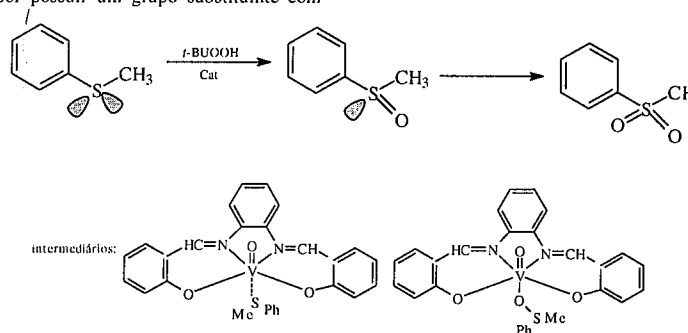


Figura 4: Reação geral proposta para a oxidação de metil fenil sulfeto (12).

Conclusões

Os resultados apresentados indicam que a síntese do ligante e a do complexo foram eficientes. O estudo catalítico mostrou que a zeólita pura não apresentou atividade catalítica no processo de oxidação do metil fenil sulfeto. Sendo a oxidação atribuída aos complexos encapsulados. As catálises homogêneas utilizando os complexos $\{VO(3-EtOsal)_2(4-CH_3-1,2-fenilenodiamina)\}$ (C_2) e $\{VO(3-EtOsal)_2(xililenodiamina)\}$ (C_1) apresentaram oxidação seletiva, oxidando o sulfeto a sulfóxido. O complexo $\{VO(3-EtOsal)_2(4-NO_2-1,2-fenilenodiamina)\}$ (C_3) apresentou a maior taxa de conversão, entretanto, não mostrou-se seletivo. Nos sistemas heterogenizados o melhor catalisador foi o C_3-NH_4Y zeólita mostrando-se também seletivo. O sistema C_1-NH_4Y zeólita não foi seletivo para a oxidação de sulfeto a sulfóxido.

Agradecimentos

Agradecemos a Fapesp, Capes e CNPq pelo auxílio científico.

Referências Bibliográficas

1. A. K. Kakkar; M. S. Khan. *Coordination Chemistry Reviews*. 1995, 146, 203.

2. Robson, R. L., Eady, R. R., Richardson, T. H., Miller, R. W., Hawkins, M. & Postage, J. R. *Nature*, 1986, 322, 388.
3. Vitler, H. *Phytochemistry*, 1984, 23, 1387.
4. Shaver, J. B., Ng, J. B., Hall, D.A., Lum, B. S. & Posner, B. I. *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 3109.
5. M. C. Carreño. *Chemical Reviews* 1995, 95, 1717.
6. J. Drabowicz. *Synthesis of sulfoxides in the Chemistry of Sulfoxides and Sulfoxides*. 1^o ed. 1988, 234.
7. M. E. Tiritan. Tese de Mestrado; Universidade Federal de São Carlos, 1996.
8. A. P. A. Marques, E. R. Dockal & I. L. V. Rosa, *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, Submitted.
9. A. Koslov, K. Asakura & Y. Iwasawa. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 21, 571.
10. S. Bunce; *et. all. Polyhedron*. 1998, 17, 4179.
11. A. P. A. Marques, E. R. Dockal, I. L. V. Rosa & Fabiana C. C. Skrobot in *Anais do 12^o Congresso Brasileiro de Catálise*, 2003, 2, 803.
12. D. Rehder. *Coord. Chem. Reviews*. 1999, 182, 297.



Desempenho dos catalisadores Pt/HMordenita na Isomerização do n-Hexano.

Bianca Viana De Sousa¹, Carlos Minoru Nascimento Yoshioka², Dilson Cardoso², Ricardo Pimenta³, Meiry Gláucia Freire Rodrigues¹.

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Rua Deputado Álvaro Gaudêncio, 319, Centro, CEP 58.100-700, Campina Grande - PB.

²Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Catálise (LabCat).

³Centro de Pesquisa da Petrobrás - CENPES.

*biancaviana@ig.com.br.

Resumo-Abstract

Neste trabalho foram preparados catalisadores bifuncionais monometálicos contendo 0,3; 0,5; 0,7 e 1% em massa de metal (Pt) suportados na zeólita mordenita os quais foram empregados na reação de isomerização do n-hexano. Os catalisadores foram obtidos por troca iônica competitiva utilizando soluções do complexo de platina $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Estes catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), redução à temperatura programada (RTP) e submetidos à avaliação catalítica do n-hexano a 250°C e 1 atm. Os difratogramas mostraram que o processo de troca iônica competitiva e calcinação não provocaram mudanças apreciáveis na cristalinidade. Os resultados de RTP mostraram picos de redução de Pt^{2+} em diferentes posições na zeólita Mordenita. Na isomerização do n-hexano, observou-se uma rápida desativação de todos os catalisadores. por exemplo, após três horas de reação, a atividade do catalisador com 1% Pt diminuiu de 50% do valor da atividade inicial na primeira hora reação.

In this work, monometallic bifunctional catalysts supported on Mordenite zeolite were prepared. Four samples containing 0.3, 0.5, 0.7 e 1% (wt.%) metal (Pt), were tested in the n-hexane isomerization reaction. The catalysts were obtained by competitive ion exchange using aqueous solutions of platinum complex $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR) and submitted to catalytic evaluation in the isomerization of n-hexane at 250°C and 1 atm. The XRD patterns showed competitive ion exchange and calcination processes didn't provoke appreciable changes in the crystallinity of the samples. The TPR results showed reduction peaks of Pt^{2+} which were attributed to the cation location in the different positions inside the mordenite zeolite. A rapid deactivation was observed during the n-hexane isomerization, for example, in a three-hour reaction test, the activity of the catalyst with 1% Pt decreased to 50% of its initial activity value in the reaction first hour.

Introdução

Nas últimas décadas, os problemas ambientais vêm se tornando cada vez mais frequentes. Portanto, a crescente preocupação com o meio ambiente e as novas restrições ambientais antipoluentes para os combustíveis, em particular a gasolina, tem movido as comunidades científicas no sentido de encontrar alternativas tecnológicas mais limpas ou capazes de eliminar/diminuir a emissão de poluentes.

As mudanças na legislação ambiental impostas por muitos países restringiram o uso de chumbo, éteres (MTBE) e compostos aromáticos para o aumento do número de octanagem da gasolina. Devido, à necessidade de manter a gasolina com alto índice de octanagem, a reação de isomerização de alcanos lineares tem despertado grande interesse na indústria de petróleo devido a sua capacidade de formar produtos com alto índice de octanagem (1-3).

Os catalisadores mais utilizados na reação de isomerização são denominados bifuncionais contendo sítios ácidos e os sítios metálicos (4).

No meio industrial, a isomerização de parafinas leves com fins de aumento de octanagem eram executadas usando catalisadores ácidos monofuncionais do tipo Friedel Crafts, que apresentavam boa atividade à 85°C, porém apresentavam problemas de corrosão e contaminação (5). Estes foram substituídos por catalisadores bifuncionais constituídos de um metal nobre (Pt) suportado em alumina clorada ou fluorada. O processo operava em baixas temperaturas (120-180°C), entretanto era susceptível a desativação e requeria sérios pré-tratamentos (1). Com isso, os catalisadores bifuncionais passaram a ter zeólitas como suporte (componente ácido) no processo de isomerização, devido a sua maior estabilidade, seletividade a isômeros e maior resistência à desativação por formação de coque.

Zeólitas com metais de transição são muito estudadas devido às suas propriedades de adsorção e catálise. Tais metais, introduzidos na zeólita por troca iônica, podem ocupar sítios específicos após passarem pelos tratamentos térmico e redutor. O conhecimento de como a coordenação e a estrutura eletrônica dos metais de transição são estabelecidas, é importante para a investigação do potencial catalítico de tais materiais (6-7).

Baseado neste contexto, este trabalho teve como objetivo a preparação de catalisadores bifuncionais via troca iônica competitiva, com diferentes teores de platina (metal suportado na zeólita) para avaliar a influência do teor de platina sobre o desempenho dos catalisadores (Pt/HMOR) utilizando a isomerização do n-hexano.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados a partir de uma zeólita na forma amoniacal NH_4^+MOR fornecida pela ZEOLYST com razão (Si/Al) de 10. O processo de dispersão do metal na zeólita foi a troca iônica competitiva envolvendo cátions do complexo de platina $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ e íons NH_4^+ . Para isso foi preparada uma solução com concentração $0,01 mol.L^{-1}$ do complexo $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ contendo íons de NH_4^+ de forma que a razão de competição (NH_4^+/Pt^{2+}) empregada fosse de 10. Para efetuar a troca, essa solução foi adicionada lentamente sob agitação e à temperatura ambiente, a uma suspensão da zeólita NH_4^+MOR . Após um período de 70 horas sob agitação, os sólidos foram filtrados e secos a $110^\circ C$ por 2 horas.

A Tabela 1 indica os teores nominais molares e mássicos dos catalisadores de Pt (%m = porcentagem mássica).

Tabela 1. Teores molares e mássicos nominais dos catalisadores de Pt

Átomo	Atg. Me/gcat	%m
Pt	$15,3 \cdot 10^{-6}$	0,3
	$25,6 \cdot 10^{-6}$	0,5
	$35,8 \cdot 10^{-6}$	0,7
	$51,2 \cdot 10^{-6}$	1

O material sólido foi submetido ao processo de calcinação para remover os ligantes coordenados ao metal, bem como decompor os cátions NH_4^+ da zeólita amoniacal. Este processo consistiu em aquecer a amostra, sob fluxo de nitrogênio com vazão de $100 mL_{gcat} \cdot min^{-1}$, da temperatura ambiente até $200^\circ C$ com uma rampa de aquecimento de $10^\circ C/min$ permanecendo nesta temperatura pelo período de 1 hora. Após este período o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético, sendo a amostra aquecida lentamente com uma rampa de $2^\circ C/min$ de 200 até $500^\circ C$ permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Consiste em determinar a quantidade de platina no sólido. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu.

Difração de Raios-X (DRX)

Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Philips X'PERT MPD com radiação Ka do cobre, tensão de 40KV, corrente de 40mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1.000s.

Redução à temperatura Programada (RTP)

As amostras calcinadas foram caracterizadas por RTP em um equipamento Micromeritics (Chemisorb 2705), sob fluxo de uma mistura gasosa H_2 -He (contendo 5% H_2) a $30 mL \cdot min^{-1}$. Cerca de 150 mg da amostra foram aquecidas a uma taxa de $10^\circ C \cdot min^{-1}$, sendo o intervalo de temperatura considerado para análise de $20^\circ C$ a $1000^\circ C$. Antes de se iniciar a aquisição dos dados, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, aquecendo-as a uma velocidade de $10^\circ C \cdot min^{-1}$ desde a temperatura ambiente até $200^\circ C$, permanecendo a esta temperatura por 1 hora sob vazão de $30 mL \cdot min^{-1}$ de N_2 .

Avaliação Catalítica

A atividade e estabilidade dos catalisadores foram avaliadas por 3 horas de reação, na isomerização do n-

hexano à temperatura de $250^\circ C$ e pressão de 1atm. Hidrogênio e n-hexano foram alimentados ao reator a $55 mL \cdot h^{-1}$ (gás) e $2 mL \cdot h^{-1}$ (líquido), respectivamente, dando uma razão molar de alimentação de 9:1 hidrogênio: n-hexano. Os produtos contidos no efluente gasoso do reator foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Varian modelo STAR 3400.

Previamente aos ensaios catalíticos e com a finalidade de obter a função metálica, os catalisadores foram secos sob fluxo de $32 mL \cdot min^{-1}$ de nitrogênio a $200^\circ C$ por 1 hora e submetidos à redução *in situ* sob fluxo de hidrogênio de $55 mL \cdot min^{-1}$. Para a redução, os catalisadores foram aquecidos à velocidade de $2^\circ C/min$, da temperatura ambiente, até cerca de $500^\circ C$, permanecendo aquecidos nessa temperatura durante 6 horas para que o processo de redução dos íons dos metais fosse concluído.

Resultados e Discussão

Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Os resultados de análise elemental dos catalisadores contendo platina estão apresentados na Tabela 1. Pode-se observar que os teores de platina obtidos (0,93 e 1,1%) estiveram acima dos valores nominais pretendidos (0,7 e 1% de Pt), estando dentro de uma estimativa de erro. O processo de troca iônica competitiva mostrou-se eficiente para todos os catalisadores, visto que os teores de metais encontrados nestes sólidos ficaram próximos aos valores nominais pretendidos.

Tabela 1. Teores mássicos obtidos dos catalisadores de Pt.

Amostras (Pt/HMOR (%))	0,3	0,5	0,7	1
Pt (%)	0,19	0,43	0,93	1,1

Difração de Raios-X

Os resultados de difração de raios-X da amostra de zeólita NH_4^+MOR e dos catalisadores contendo platina (0,3%, 0,5%, 0,7% e 1% Pt/HMOR) estão apresentados na Figura 1.

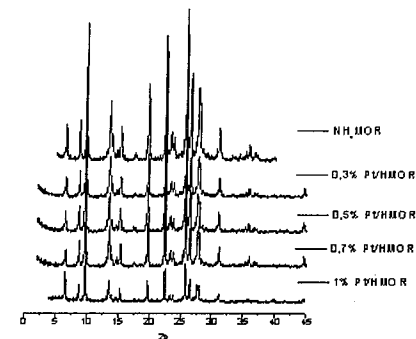


Figura 1. Difratomogramas da amostra de zeólita NH_4^+MOR e dos catalisadores contendo platina (0,3%, 0,5%, 0,7% e 1% Pt/HMOR).

Até a $500^\circ C$, não houve deslocamento dos picos em relação à zeólita NH_4^+MOR fornecida pela ZEOLYST e que a cristalinidade esteve acima de 97% para todas as amostras trocadas, indicando que o processo de troca iônica e calcinação não provocaram mudanças apreciáveis na cristalinidade.

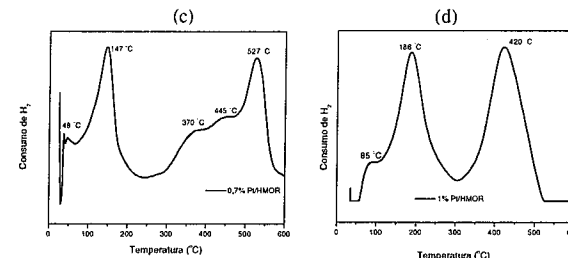
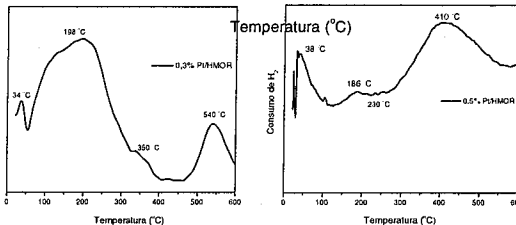
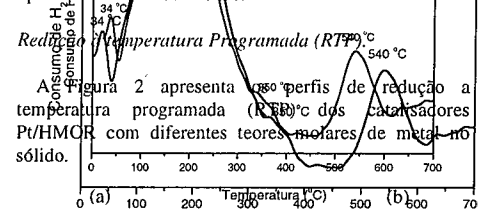


Figura 2. Perfis de RTP para catalisadores ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% de Pt/HMOR).

Nos perfis de RTP para os catalisadores (0,3; 0,5; 0,7 e 1% Pt/HMOR) identifica-se a presença de três picos de redução. O primeiro pico pode ser atribuído à redução do PtO em diferentes locais, na superfície externa (34, 38 e 48°C) e nos canais da zeólita (85°C) (8). O segundo pico mostrado em 198, 186, 147 e 186°C, respectivamente, foi designado à redução do PtO₂ nos canais da zeólita. Os pequenos ombros formados a 350, 230 e 373°C da Figura 2 a, b, c podem ser atribuídos a Pt²⁺ e Pt⁴⁺ que não formam óxidos e são trocados na superfície. Os últimos picos formados em 540, 410, 527 e 420°C foram atribuídos a íons de Pt²⁺ que estão ocultos em alguns sítios e que são coordenados ao grupo silanol para formar espécies Pt-(O-Si=)_y^{2-y}. Nestas temperaturas essas espécies de Pt-(O-Si=)_y^{2-y} são reduzidas.

Para todas as amostras contendo platina, a maior temperatura de redução foi de 540°C (0,3% Pt/HMOR). Esta temperatura quando comparada a temperatura de redução de outros metais nobres, por exemplo, o níquel, é considerado baixo. Isso se deve a facilidade de redução dos íons de platina (Pt²⁺), por ser um cátion grande e possuir uma baixa mobilidade térmica quando submetida à etapa de ativação (calcinação e redução). Dessa forma, a ativação dos catalisadores a 500°C por 6 h para o teste de atividade catalítica deverá reduzir todo o metal presente em cada amostra.

Avaliação Catalítica

A Figura 3 mostra a evolução da atividade em função do tempo de reação de isomerização do n-hexano dos catalisadores (a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% Pt/HMOR).

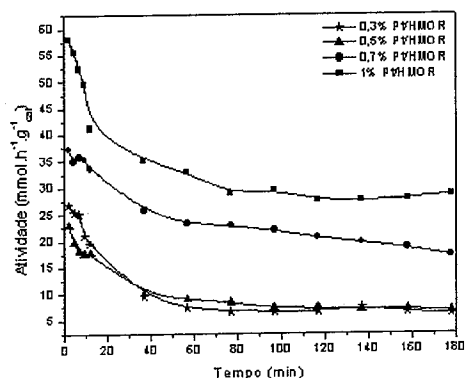


Figura 3. Atividade dos catalisadores (Pt/HMOR) em função do tempo de reação na isomerização do n-hexano.

Para os catalisadores de platina (0,3%, 0,5%, 0,7% e 1% Pt/HMOR) as atividades globais diminuíram rapidamente durante a primeira hora de reação e após esse tempo permaneceram constantes durante as duas horas de reação restantes.

É possível perceber uma rápida desativação de todos os catalisadores, por exemplo, após três horas de reação, a atividade do catalisador com 1% Pt diminuiu de 50% do valor da atividade inicial. Esta desativação, ocorrida através da formação de coque, pode possivelmente ser explicada através de duas rotas: uma correspondendo aos cristais de platina e a outra relacionada aos sítios ácidos do suporte.

Na Figura 4 são apresentados os resultados de atividades iniciais dos catalisadores de platina Pt/HMOR, obtidos por extrapolação das curvas de atividade global (como o da Figura 3) a tempo zero de uso do catalisador.

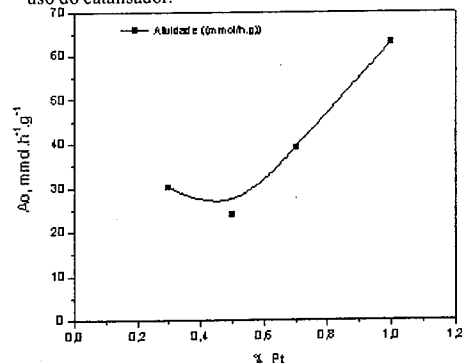


Figura 4. Atividade Inicial dos catalisadores (Pt/HMOR) em função do teor de metal (em peso) na reação na isomerização do n-hexano.

É possível observar que a atividade inicial da amostra contendo 0,5% de Pt (em peso) apresentou um decréscimo em relação às amostras que contêm 0,3%, 0,7% e 1% (em peso). Este fato pode ser atribuído a heterogeneidade das partículas do metal sobre o suporte.

Segundo Alvarez (1987) (9), a atividade depende da razão nPt/nA (número de sítios metálicos de Pt acessíveis/ número de sítios ácidos). Dessa forma, para baixos teores de Pt (<0,5%) não há sítios metálicos suficientes para alimentar os sítios ácidos ativos com intermediários olefinicos. Por esse motivo, há um aumento da atividade de acordo com o aumento dos sítios metálicos.

A Figura 5 apresenta a seletividade a produtos de isomerização em função da conversão na isomerização

do n-hexano para os catalisadores ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% Pt/HMOR).

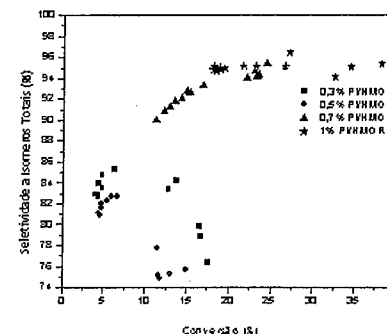


Figura 5. Seletividade à formação de isômeros do n-hexano dos catalisadores (Pt/HMOR) em função da conversão (%).

De acordo com os resultados apresentados verifica-se que a seletividade esteve sempre acima de 75% para todos os catalisadores (0,3%, 0,5%, 0,7% e 1% de Pt/MOR).

Observa-se para os catalisadores com baixos teores de Pt (0,3% e 0,5%) que a seletividade a isômeros aumenta à medida que a conversão diminui, devido a maior quantidade de sítios ácidos contidos na amostra. Para o catalisador com 0,7% de Pt, verifica-se que a seletividade a isomerização diminuiu na proporção que a conversão também diminuiu. O catalisador contendo 1% de Pt apresentou seletividade a isomerização quase que constante à medida que a conversão diminuía, sendo seletivo sempre a produtos mono e bi-ramificados com maior índice de octanagem.

Conclusões

A caracterização por RTP dos catalisadores metálicos permitiu verificar a presença de picos distintos, os quais puderam ser atribuídos à redução de íons localizados em diferentes cavidades da zeólita mordenita. Os picos observados foram assignados à redução do óxido de platina em distintos estados (PtO, PtO₂), na superfície externa e nos canais da zeólita, respectivamente, e à redução de espécies Pt-(O-Si=)_y^{2-y} nos canais da zeólita.

Os picos de redução situados em altas temperaturas mostram dificuldade de redução dos íons de Pt²⁺ por estarem estabilizados pela maior densidade de átomos de oxigênio.

O desempenho dos catalisadores (0,3%, 0,5%, 0,7% e 1% Pt/HMOR), na isomerização do n-hexano, é modificado quando se aumenta o teor de platina na

zeólita Mordenita. Para o catalisador com 1%Pt, o decréscimo ocorreu, provavelmente, devido deposição do coque sobre ambos os sítios, ácidos e metálicos.

Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos pelos testes catalíticos realizados, ao CENPES e a ANP/PRH-25 pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. C. Jiménez, F. J. Romero, R. Roldán, J. M. Marinas, J. P. Gómez. Applied Catalysis. 249, 175-185, 2003.
2. J.F. Allain, R. Magnoux, Ph. Schulz, M. Guisnet. Applied Catalysis. 152, 221-235, 1997.
3. J-K. Lee &, H-K. Rhee. Catalysis Today, 38, 235-242, 1997.
4. F. Alvarez, F. R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet. Journal of Catalysis, v. 162, p. 179-189, 1996.
5. S. T. Sie. Advanced Zeolite Science and Applications: Studies in Surface Science and Catalysis, v. 85, p. 587-631, 1994.
6. A. Corma. Journal of Catalysis, 216, 298-312, 2003.
7. C. M. N. Yoshioka, D. Cardoso. In: Anais do Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, V. 1, 437, 2003.
8. L-W. Ho, C-P. Hwang, J-F. Lee, I. Wang, C-T Yeh. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 136, 293-299, 1998.
9. F. Alvarez. Thèse, Université de Poitiers França, 1987.
10. A. M. Rendón. In: M. F. Reyniers, H. E. Beirnaert, G. B. Marin. Applied Catalysis. 202, 65, 2000.



Dimerização de buteno catalisada por complexos de níquel em meio bifásico: efeito da composição do líquido iônico no desempenho do sistema

Daniel Thiele¹ e Roberto Fernando de Souza¹

*dthiele@iq.ufrgs.br ¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Laboratório de Reatividade e Catálise, Avenida Bento Gonçalves 9500, Agronomia, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, CEP 91501970, Caixa postal 15003.

Resumo-Abstract

No presente trabalho foi estudado o efeito da composição do líquido iônico do tipo organocloroaluminato de 1-butil-metil-imidazólio sobre a atividade e distribuição dos produtos de dimerização de 1-buteno catalisada por complexo de níquel em meio bifásico. Para isso empregaram-se dois tipos básicos de líquidos iônicos, com fração molar de AlCl_3 , igual a 0,50 e 0,55. A esses líquidos iônicos foi adicionado diferentes quantidades do agente alquilante empregado, AlEtCl_2 . Observou-se que aumentando a quantidade de agente alquilante no líquido iônico a atividade do sistema aumenta em todos os casos, sendo a atividade do sistema mais afetada quando se emprega líquidos iônicos com fração molar de AlCl_3 0,55. Surpreendentemente, os líquidos iônicos estudados com fração molar de AlCl_3 a 0,50 apresentaram uma atividade superior aos seus análogos, em quantidade de agente alquilante, com fração molar de AlCl_3 igual a 0,55, contradizendo a expectativa de que líquidos iônicos com maior acidez de Lewis deveriam ser mais ativos. Não foi observado nenhum efeito da composição do líquido iônico sobre a distribuição dos produtos de dimerização.

In this work, the effect of the ionic liquid composition of type 1-butyl-3-methyl-imidazolium organochloroaluminate on the activity and the distribution of the dimerization products of 1-butene catalyzed by a nickel complex under biphasic conditions has been described. Two sets of ionic liquids have been used, the first one with a molar fraction of AlCl_3 0,50 and the second one with molar fraction of AlCl_3 0,55. These ionic liquids have been modified with different quantities of alkylating agent, in this case AlEtCl_2 . The increase in the amounts of alkylating agent added to the ionic liquid leads to, in all cases, an increase in the global activity of the system. The effect is more pronounced in the case of the ionic liquids with a molar fraction of AlCl_3 0,55. Surprisingly, the ionic liquids with a molar fraction of AlCl_3 0,50 showed higher activity than their analogues with a molar fraction of AlCl_3 0,55, contradicting the usual sense that ionic liquids with higher Lewis acidity should be more active. In all cases there is no meaningful effect of the ionic liquid composition on the distribution of dimerization products.

Introdução

Olefinas leves como eteno, propeno e butenos, são alguns dos blocos básicos de construção mais importante da indústria petroquímica (1). Tais compostos são facilmente acessíveis, baratos, reativos e podem ser facilmente transformados numa variada gama de produtos de maior valor agregado.

Um dos pontos chave na valorização de correntes petroquímicas é o que se refere à fração C4 do craqueamento da nafta, sobretudo pelo baixo valor comercial associado a esta fração. Uma das soluções consideradas para agregar valor a tais compostos é a

dimerização de butenos, gerando produtos que podem ser empregados como intermediários na síntese de detergentes, óleos lubrificantes, e, principalmente, na obtenção de álcoois superiores que podem ser empregados como plastificantes (2-4).

Um dos métodos de síntese de produtos com maior valor é a oligomerização de olefinas leves, realizada empregando a catálise homogênea. Trata-se de processos conhecidos e eficientes (1), porém apresentam problemas relacionados à separação entre os produtos e o solvente de reação, bem como o fato de não se poder reutilizar o

catalisador (5), levando inexoravelmente à geração intrínseca de impacto sobre o meio ambiente.

Uma das soluções para se contornar o problema da separação do solvente e catalisador dos produtos obtidos nas reações de oligomerização é o emprego da catálise bifásica. Neste tipo de sistema o catalisador encontra-se dissolvido num solvente imiscível com os produtos de reação, em nosso caso, um líquido iônico organocloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazol ($\text{BMCl}[\text{AlCl}_3]_n[\text{AlEtCl}_2]$) e, conforme a reação avança, os produtos constituem uma segunda fase, imiscível com o líquido iônico inicialmente presente. Ao término da reação, o catalisador será separado do sistema por decantação, encontrando-se como uma solução no líquido iônico, suscetível de reutilização, enquanto os produtos são decantados puros, sem solvente reacional e não exigindo nenhuma operação adicional para sua preparação e posterior uso. Diversos trabalhos foram publicados descrevendo a oligomerização de olefinas em meio bifásico. Alguns exemplos importantes, publicados no final da década de 90, são os artigos se referindo à dimerização de eteno (6), à dimerização de propeno (7) e à dimerização de buteno (8).

Um fator importante na oligomerização em meio bifásico é a acidez do líquido iônico, que costuma ser expressa em termos da fração molar de alumínio, já que as espécies organoaluminato são responsáveis pela acidez de Lewis observada. Mesmo sendo reconhecido que a acidez é fator determinante no comportamento catalítico, poucas publicações se referem a este tema, provavelmente devido à complexidade do mesmo.

No presente trabalho, estudamos a dimerização de 1-buteno em meio bifásico, empregando dois tipos de líquido iônico, com fração molar de AlCl_3 igual a 0,50 e 0,55, e adicionando diferentes quantidades de AlEtCl_2 . O catalisador empregado é $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$, que já foi reportado na literatura como sendo ativo na dimerização em meio bifásico de 1-buteno (8). Observou-se o efeito da composição do líquido iônico na frequência de rotação do sistema, na sua estabilidade, e na distribuição dos produtos de dimerização.

Experimental

Materiais.

O tricloreto de alumínio empregado foi sublimado na presença de cloreto de sódio e aparas de alumínio. O agente alquilante empregado, dicloroetilalumínio, foi adquirido da Texas Alkyls e utilizado sem prévia purificação. O ciclo-hexano foi seco sobre sódio metálico e destilado. O 1-buteno foi adquirido da White Martins e foi seco com peneira molecular. O catalisador empregado foi sintetizado conforme descrito na literatura (9).

Preparação do líquido iônico.

Os líquidos iônicos empregados foram preparados pela mistura do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e tricloreto

de alumínio previamente sublimado, de forma que fossem obtidos líquidos iônicos com fração molar de alumínio igual a 0,50 e 0,55. A fração molar de alumínio é definida por:

$$X_{\text{Al}} = \frac{n_1 \text{AlCl}_3 + n_2 \text{AlEtCl}_2}{n_1 \text{AlCl}_3 + n_2 \text{AlEtCl}_2 + n_3 \text{MBICl}}$$

onde n_i é o número de mols da espécie i utilizada na preparação do líquido iônico.

Aos líquidos iônicos inicialmente sintetizados somente com AlCl_3 foi adicionada quantidade desejada de dicloroetilalumínio de forma a obter a fração molar de alumínio total desejada. Com o líquido iônico de fração molar 0,55 foram preparados líquidos iônicos de fração molar de alumínio total de 0,57, chamado do tipo **A**; 0,60, tipo **B** e 0,65, tipo **C**. Para o líquido iônico de fração molar inicial 0,50 prepararam-se dois líquidos iônicos, com frações molares total de alumínio 0,55, tipo **D** e 0,60, tipo **E**. Todas as manipulações foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio, empregando a técnica de tubos de Schlenk.

Testes catalíticos.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de vidro de dupla camisa, com agitação magnética e controle de temperatura pelo líquido de circulação do banho termostático. Num teste catalítico típico empregou-se 0,1 mmol do catalisador. Após a transferência do catalisador, o reator foi deixado sob vácuo por cerca de 30 minutos, sendo purgado a seguir com argônio. A seguir, adicionou-se 7 mL de ciclohexano. Purgou-se o reator com 1-buteno e injetou-se 3 mL do líquido iônico na temperatura de 10 °C. O consumo de 1-buteno foi determinado pela perda de massa do cilindro de alimentação, que foi acondicionado sobre uma balança Metler Toledo PZ7001-F. A frequência de rotação (FR), definida como o número de mols de buteno convertido por mol do precursor catalítico e por segundo, é expressa em unidades de ciclo por segundo ou, em unidades mais fundamentais, hertz (Hz). Os testes catalíticos foram realizados em duplicata. Os resultados de frequência de rotação e seletividade apresentadas são a média dos valores obtidos. A frequência de rotação apresenta um desvio máximo de 8% em relação ao valor médio e as seletividades em C8 e C12 apresentam um desvio máximo de 3%.

Identificação dos produtos.

Os produtos foram analisados empregando-se um cromatógrafo gasoso Varian com detector de ionização de chama, equipado com uma coluna capilar Petrocol HD (metilsilicone), de 100 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,5 µm, operando a 50 °C por 30 minutos, seguido de um aquecimento a uma taxa de 5°C/minuto. A composição dos dímeros foi determinada após hidrogenação empregando um catalisador de ródio sobre carbono. Os

produtos da hidrogenação foram identificados como n-octano, 3-metilheptano e 3,4-dimetilhexano. O índice de ramificação da fração C8 foi definido como $IR = [\text{fração de } dmeC6] \times 2 + [\text{fração de } meC7]$.

Resultados e Discussão

A figura 1 mostra o consumo de 1-buteno durante a reação de dimerização empregando o complexo $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ dissolvido no líquido iônico $\text{BMICl}(\text{AlCl}_3)_2\text{AlEtCl}_2$, com fração molar de AlCl_3 0,55 e diferentes quantidades de agente alquilante de AlEtCl_2 a ele adicionadas. A tabela 1 mostra os dados de seletividade, frequência de rotação e índice de ramificação.

Pela figura 1 podemos observar que o sistema empregando o líquido iônico tipo C (fração molar em AlCl_3 0,55, passando a 0,65 com a adição de AlEtCl_2) apresenta o maior consumo de buteno durante o período de reação, seguido do líquido iônico tipo B (fração molar 0,55 passando a 0,60), e o tipo A (fração molar 0,55 a 0,57). Observa-se também que para o caso do líquido iônico tipo A, Tabela 1, há uma perda de seletividade em dímeros após a retirada da primeira fração de oligômeros após 60 minutos de reação. Gilbert e colaboradores (10) mostraram que no líquido iônico $\text{BMIVAlCl}_3\text{AlEtCl}_2$, formado empregando-se uma mistura de AlCl_3 e AlEtCl_2 a espécie aniônica presente é $[(\text{AlCl}_3)(\text{AlEtCl}_2)\text{Cl}]^-$ e que esta pode sofrer desproporcionamento quando em presença de hidrocarbonetos gerando as espécies $[\text{AlCl}_4]^-$ e AlEtCl_2 , sendo esta última lixiviada para a fase contendo hidrocarbonetos. Isto poderia explicar a baixa estabilidade do sistema catalítico empregando o líquido iônico tipo A.

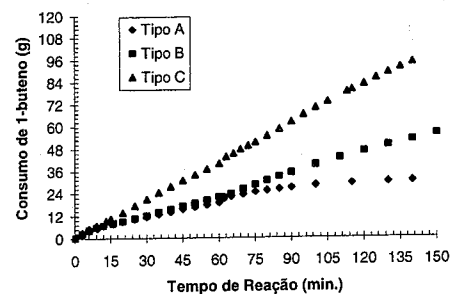


Figura 1. Consumo de 1-buteno em função do tempo de oligomerização para o líquido iônico $\text{BMIVAlCl}_3\text{AlEtCl}_2$, de fração molar de $\text{AlCl}_3 = 0,55$ e diferentes quantidades de agente alquilante.

Tabela 1. Dimerização de 1-buteno em meio bifásico usando o líquido iônico $\text{BMIVAlCl}_3\text{AlEtCl}_2$, fração molar de AlCl_3 0,55 e diferentes quantidades de alquilante $0,1 \pm 0,01$ mmol de catalisador e temperatura de dimerização $T = 10 \pm 1^\circ\text{C}$.

Tipo	A		B		C	
Composição	X=0,55→0,57		X=0,55→0,60		X=0,55→0,65	
Tempo de reação (min.)	60	140	60	150	60	140
FR (Hz)	0,42	0,26	0,77	0,77	1,33	1,35
% C8	95	74	96	92	93	92
% C12	5	26	4	8	7	8
% n octano ^a	10	15	9	8	8	7
% dmeC6 ^a	32	40	33	34	36	35
% meC7 ^a	58	45	58	58	56	58
IR	1,22	1,25	1,24	1,25	1,28	1,27

^a seletividades obtidas como % dos alcanos correspondentes após hidrogenação dos alcanos primariamente obtidos

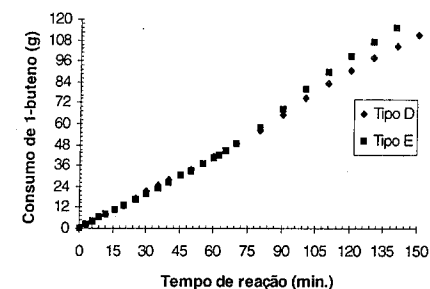
Observa-se que os sistemas empregando os líquidos iônicos tipo B e C não sofrem alteração considerável na seletividade em dímeros e na frequência de rotação do sistema em função do tempo de reação, enquanto que para o líquido iônico tipo A ocorre uma perda significativa de atividade após a retirada da primeira alíquota, realizada após 60 minutos de reação. Tal observação indica que no caso do líquido iônico tipo A houve perda do agente alquilante para a fase apolar, enquanto a composição do líquido B e C consegue evitar tal fenômeno, garantindo a estabilidade do sistema ao longo do tempo. A perda de seletividade em dímeros para o líquido iônico tipo A, deve-se à presença de uma espécie menos ácida de alumínio, $[\text{AlCl}_4]^-$, presente na esfera de coordenação do metal, diminuindo a reatividade do sistema, conseqüentemente favorecendo a codimerização de buteno com a fração C8 oriunda da dimerização de buteno.

Os resultados para a reação de dimerização de 1-buteno empregando o catalisador $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ empregando um líquido iônico do tipo $\text{BMICl}(\text{AlCl}_3)_2\text{AlEtCl}_2$, com fração molar de AlCl_3 um pouco inferior àquela testada no primeiro conjunto de experimentos, qual seja, 0,50, e diferentes quantidades de AlEtCl_2 , estão apresentados na figura 2, para o consumo de 1-buteno em função do tempo, e na tabela 2 para os dados de seletividade, frequência de rotação e índice de ramificação.

Pela figura 2 podemos observar que o sistema empregando o líquido iônico tipo E apresenta um consumo de buteno ligeiramente maior que o do tipo D durante o período de reação. Pode-se salientar ainda que,

para os sistemas estudados, houve um crescimento no consumo de buteno após a retirada das primeiras alíquotas dos oligômeros obtidos.

Figura 2. Consumo de 1-buteno em função do tempo de



oligomerização para o líquido iônico $\text{BMIVAlCl}_3\text{AlEtCl}_2$, de fração molar de $\text{AlCl}_3 = 0,50$ e diferentes quantidades de agente alquilante.

Tabela 2. Dimerização de 1-buteno em meio bifásico usando o líquido iônico $\text{BMIVAlCl}_3\text{AlEtCl}_2$, fração molar de AlCl_3 0,50 e diferentes quantidades de agente alquilante, $0,1 \pm 0,01$ mmol de catalisador e temperatura de dimerização $T = 10 \pm 1^\circ\text{C}$.

Tipo	D		E	
Composição	X=0,50→0,55		X=0,50→0,60	
Tempo de reação (min.)	60	150	60	140
FR (Hz)	1,62	1,84	1,69	2,1
% C8	95	96	95	94
% C12	5	4	5	6
% n octano ^a	8	7	7	7
% dmeC6 ^a	34	34	34	34
% meC7 ^a	58	59	59	59
IR	1,26	1,27	1,27	1,27

^a seletividades obtidas como % dos alcanos correspondentes após hidrogenação dos alcanos primariamente obtidos

Comparando-se os resultados obtidos com líquidos iônicos com fração molar 0,55 em AlCl_3 (Tabela 1) com os líquidos iônicos obtidos com fração molar 0,50 em AlCl_3 (Tabela 2), podemos observar que, aumentando a fração molar de alumínio, usando o agente alquilante AlEtCl_2 , o sistema apresenta um aumento na atividade para a oligomerização de buteno, mostrando a necessidade de uma quantidade mínima de agente alquilante (11) para que se obtenha uma quantidade máxima de espécie ativa do tipo hidreto catiônico de

níquel gerado a partir de espécies de níquel alquiladas pela ação do AlEtCl_2 .

Surpreendentemente pode-se observar que o aumento na atividade é mais pronunciado para os líquidos iônicos com fração molar de AlCl_3 igual a 0,50 (tipo D, E) do que os líquidos iônicos com fração molar de AlCl_3 0,55 (tipo A, B e C). Esta observação contradiz o que se afirma usualmente de que a acidez de Lewis é determinante na atividade destes sistemas e pelo contrário, mostra que os sistemas devem apresentar uma acidez de Lewis que garanta sua estabilidade mas que o excesso de AlCl_3 é deletério à atividade do sistema. Tal comportamento pode ser explicado levando-se em conta que a presença de maiores quantidades de AlCl_3 levam à formação de ânions maiores, que ao constituírem espécies agregadas do tipo cátion-ânion [hidreto catiônico de níquel associado a um organocloroaluminato polinuclear] diminuem a atividade do sistema. A observação descrita neste trabalho explica a razão de resultados contraditórios disponíveis na literatura, que até este momento não levava suficientemente em conta a importância do efeito da acidez de Lewis e da quantidade relativa de agente alquilante sobre a reação de dimerização de butenos.

A figura 3 mostra um mecanismo simplificado para a dimerização do 1-buteno catalisada por um hidreto de níquel, provável espécie ativa neste sistema catalítico.

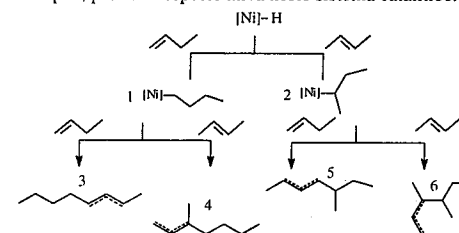


Figura 3. Mecanismo de dimerização do buteno tendo como espécie ativa um hidreto catiônico de níquel.

Pela figura acima podemos observar que o 1-buteno pode ficar ligado ao centro metálico pelo carbono 1, que é o carbono terminal, quando o hidreto se adiciona ao carbono interno da olefina, gerando a espécie organometálica 1 ou, alternativamente, pode ficar ligado ao centro metálico pelo carbono 2, quando o hidreto se adiciona ao carbono olefínico terminal gerando a espécie organometálica 2, que é a mesma espécie que seria gerada pela adição de 2-buteno, oriunda da isomerização do 1-buteno. A segunda etapa de inserção, agora envolvendo uma molécula de buteno na ligação níquel-carbono, ocorre de forma similar, como é mostrado na figura 3, também tendo duas possibilidades $[\text{Ni} \rightarrow \text{C}_1]$ ou $[\text{Ni} \rightarrow \text{C}_2]$. Quando ocorre a inserção de 1-buteno, pelo

carbono olefínico terminal, carbono 1, nas espécies organometálicas 1 e 2, os produtos formados serão do tipo 3, gerando, por β -eliminação, n-octenos e 5, gerando respectivamente, 3-metilheptenos. Quando ocorre a inserção da olefina pelo carbono 2, os produtos observados serão do tipo 4, gerando 3-metilheptenos e 6 gerando 3,4-dimetilhexenos.

Merece menção o fato de que o sistema níquel-hidreto tem uma seletividade pouco variável, que mostra valores de 7% de octenos lineares, rota $Ni \rightarrow C_1$, $Ni \rightarrow C_1$, 37% de dimetil-hexenos, formados pela rota $Ni \rightarrow C_2$, $Ni \rightarrow C_2$ e os restantes 56% de metil-heptenos que podem ser formados tanto pela rota $Ni \rightarrow C_1$, $Ni \rightarrow C_2$ quanto pela rota $Ni \rightarrow C_2$, $Ni \rightarrow C_1$. Estes resultados mostram que o sistema é seletivo para a formação de ligação $Ni \rightarrow C_2$, como esperado para catalisadores de níquel (12), apesar de não ser possível a realização do cálculo de relações de reatividade em cada passo (p e q) devido à coincidência de produtos formados.

Conclusões

Observou-se que aumentando a quantidade de agente alquilante nos líquidos iônicos empregados a atividade do sistema aumenta em todos os casos, sendo a atividade do sistema mais afetada quando se empregam líquidos iônicos com fração molar de $AlCl_3$ 0,55. Surpreendentemente, os líquidos iônicos estudados com fração molar de $AlCl_3$ a 0,50 apresentaram uma atividade superior aos seus análogos, em quantidade de agente alquilante, com fração molar de $AlCl_3$ igual a 0,55, contradizendo o fato de que líquidos iônicos com maior acidez de Lewis deveriam ser mais ativos. A baixa seletividade em dímeros para a segunda fração de produtos de dimerização empregando o líquido iônico do tipo A pode ser explicada pela perda do agente alquilante para a fase apolar, levando a uma mudança na espécie de alumínio presente na esfera de coordenação do metal, resultando em uma espécie menos ativa, favorecendo a codimerização de buteno com a fração C8. Observou-se também que os sistemas devem apresentar uma acidez de Lewis que garanta sua estabilidade mas que o excesso de $AlCl_3$ é deletério à atividade do sistema.

A elevada produtividade do sistema, a elevada taxa de ramificação obtida e a reprodutibilidade observada faz com que este sistema bifásico constitua uma excelente alternativa para a produção de olefinas C_8 , numa alternativa a ser considerada para os processos atualmente empregados para a obtenção de plastificantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro e pela bolsa de mestrado concedida a D.T.

Referências Bibliográficas

1. J. Skupińska, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 613.
2. Y. Chauvin; H. Olivier; C. N. Wyrvalski; L. C. Simon; R. F. de Souza, *J. Catal.*, **1997**, 165, 275.
3. S. M. O. Einloft, Tese de Doutorado, UFRGS, 1993.
4. M. Golombok; J. Bruijn, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 267.
5. J. Dupont, *Química Nova*, **2000**, 23, 825.
6. S. Einloft; F. K. Dietrich; R. F. de Souza; J. Dupont, *Polyhedron*, **1996**, 15, 3257.
7. Y. Chauvin; S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 1149.
8. L. C. Simon; J. Dupont; R. F. de Souza, *Applied Catal.*, **1998**, 175, 215.
9. R. F. de Souza; A. L. Monteiro; M. Seferin; M. O. Souza; F. C. Stédile; C. N. Wyrvalski; I.R. J. Baumvol, *J. Coord. Chem.*, **1996**, 40, 311.
10. B. Gilbert; Y. Chauvin; H. Olivier; F. D. M. V. Tiggelen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 23, 3867.
11. Estudos tentando obter uma relação quantitativa entre a quantidade de agente alquilante e o desempenho do sistema catalítico estão sendo desenvolvidos atualmente em nosso laboratório.
12. W. Keim, In: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Eds), *Comprehensive Organometallic*, Pergamon, Oxford, 1982, vol. 8, 371.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Donor Solvent as additive in ROMP of Norbornene

José Milton E. Matos and Benedito S. Lima-Neto*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

Corresponding author. Tel.: + 55-16-3373-9957; fax: + 55-1-3373-9976

*E-mail address: benedito@iqsc.usp.br

Resumo-Abstract

A ring opening metathesis polymerization of norbornene was carried out in the presence of small amounts of common solvents such as additives (isopropanol, THF, N,N-dimethylformamide, 2,6-lutidine, isopropanethiol, acetonitrile, dimethyl sulfoxide, NEt_3 , NH_2Me and pyridine), with the aim of understanding the influence of donor groups on the reactivity of the amine complexes $[RuCl_2(PPh_3)_2(piperidine)]$ (1) and $[RuCl_2(PPh_3)_2(imidazole)_2]$ (2) and on the properties of the resulting polymer. Typical coordinating solvents like DMSO, NEt_3 , NH_2Me and pyridine, hardly affected the yields when either complex was employed. The major advantage with other additives was the decrease in the polydispersity indices. On using complex 1 with 2,6-lutidine, observed values of M_w/M_n were as low as 1.3, while the yield decreased from 99% to about 20 to 30% at RT for ~1min. in pure solution. In the case of complex 2, which is almost inactive to ROMP (60% at 50 °C for 5min. with $M_w/M_n = 6.30$), the yield was threefold compared to that of without THF. Also M_w/M_n was observed to decrease to 1.34 with 200 eq. of THF.

Introduction

Metathesis of olefin has emerged as take of the day in organic and polymer synthesis over the last 10 years [1]. Its success has been driven by the development of the Grubbs-type catalysts, $[RuCl_2LL' (=CHR)]$ [1,2]. Tuning the electronic and steric effects of L's on the metal center has provided catalysts that are capable of promoting different alkenes and alkynes metathesis with high efficiency [1-4]. Systematic investigation of the catalytic activity and kinetic studies with different combination of the ligands led to the second-generation Grubbs-type catalyst $[RuCl_2(NHC)L' (=CHR)]$ where NHC is an N-heterocyclic carbene which presents a large steric hindrance and an elevated σ -donor character [4]. Typically L' is PCy_3 , but other phosphines, esters and amines have also been tested [1-4]. Besides the success of those well-defined Ru based carbene complexes, amines have been investigated for use as ancillary ligands in catalysts for reactions of ROMP. Studies of the complex, $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip)]$ (1), pip = piperidine, a versatile precursor in ring opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene and norbornadiene were recently published [5]. Further, the

influence of others amines on the metal center during ROMP reactions continues to be investigated [6], where hexa-coordinated complexes such as $[RuCl_2(PPh_3)_2(amine)_2]$ have been isolated.

In the present context, the fact that PCy_3 is replaced by a substituted-pyridine resulting in a fast-initiation version of the second-generation Grubbs catalyst stimulated the present study [7]. With the aim of understanding the influence of donor groups on the reactivity of the amine complexes 1 and $[RuCl_2(PPh_3)_2(imN)_2]$ (2), imN = imidazole, and the properties of the resulting polymer, polymerization reactions of norbornene in the presence of small amounts of common solvents such as additives were carried out. Additives employed in the reaction include isopropanol (iPrOH), tetrahydrofuran (THF), N,N-dimethylformamide (DMF), 2,6-dimethylpyridine (2,6-lutidine), isopropanethiol (iPrSH), acetonitrile (MeCN), dimethyl sulfoxide (DMSO), triethylamine (NEt_3), methylamine (NH_2Me) and pyridine (py). Similar studies were carried out by Slugovc who used similar set of solvents as additives to observe the influence of functional groups present in the reaction medium on the reactivity of Grubbs-type catalysts [3,8].

The choice of the complexes **1** and **2** was due to their large difference in behavior in the ROMP of norbornene. Whereas complex **1** is very active, attaining a yield of more than 99% at room temperature during less than 1 minute, complex **2** attains a yield less than 20% at 50 °C during 5 minutes. Thus, by observing the different ancillary ligands, the benefits of the additive can be compared. Besides, a major concern was the fact that these additives can be present in the reaction medium as impurity, thus affecting the reactivity of the catalyst initiators.

Experimental

General remarks

Unless otherwise cited, all manipulations were carried out under argon. All the solvents used were analytical grade and were distilled from the appropriate drying agents immediately prior to use. Other commercially available reagents were purified by standard procedure or used without further purification. RuCl₃·xH₂O from Stream, norbornene (NBE) from Across, piperidine (pip), ethyldiazoacetate (EDA), imidazole (Im), triphenylphosphine (PPh₃) from Aldrich were used as archived. The ruthenium complexes were prepared by method cited in literature (5.9).

Instrumentation

Elemental analyses were done using an EA 1110 CHNS-O Carlo Erba Instrument. EPR was carried out at r.t. using a Bruker ESP 300C apparatus (X-band) equipped with a TE102 cavity and HP 52152A frequency counter. IR spectra were obtained in CsI pellets on a Bomem FTIR MB 102. Uv-visible spectra were measured in a Varian Cary 5G spectrophotometer using quartz cuvettes (10 mm). ¹H and ³¹P{¹H} NMR spectra were obtained in CDCl₃ solution at 25.0 ± 0.1 °C using a Bruker AC-200 spectrometer equipped with a probe operating at 200.13 and 81.015 MHz, respectively. Chemical shifts are reported in p.p.m. relative to high frequency of tetramethylsilane or 85% H₃PO₄. The M_n (molecular weight), M_w (weight average of molecular mass) and M_w/M_n (molecular weight distribution) was obtained by Gel permeation chromatography analyses obtained on a Shimadzu 77251 spectrometer system equipped with a PL gel column (5 μm MIXED-C: 30 cm, Ø = 7.5 mm). The retention time was calibrated with respect to standard monodispersed polystyrene using HPLC-grade CHCl₃ as eluent.

Polymerization procedure.

To a solution of 5000 eq. of norbornene in a mixture of CHCl₃ (2 mL) and the respective additive, 1 eq. of **1** or **2** was added in an inert atmosphere of argon. The reaction was kept for 5 minutes at room temperature for complex **1** and at 50 °C for **2**. The polymerization was stopped by adding 5 mL of methanol. After precipitation from methanol and drying in vacuum the polymer was

isolated with the yields given in Table 1 and Figures 1 and 2.

Results e Discussion

Table 1 summarizes the results from the polymerization reaction in the presence of different additives used with either complex **1** or **2**. Considering complex **1**, the results of yield were lower in presence of the additives, a fact which is more pronounced as the amount of additive increased. Whereas less influence is observed with ¹PrOH, THF and DMF on one extreme, the amines NEt₃, NH₂Me and pyridine on the other extreme drastically poison the reaction. 2,6-lutidine, ¹PrSH, MeCN and DMSO were shown to reduce the activity to 60-20%. The only fact capable of justifying the behavior of these additives is their coordination to the metal center, responsible for poisoning the start of the polymerization reaction. This sixth coordination explains why the use of NEt₃, NH₂Me and pyridine and also MeCN and DMSO as additives results in lower yields. However, it does not explain the behavior of 2,6-lutidine which shows a large steric. In addition, the behavior of ¹PrOH or ¹PrSH is not fully understood.

In general, the values of M_w and M_w/M_n were roughly unaffected in the presence of additives when complex **1** was used. It is very interesting to observe that observed values of M_w/M_n when 2,6-lutidine is used as additive are as low as 1.3. A similar decrease in M_w/M_n was observed with 2,6-lutidine in presence of [RuCl₂(NHC)(PCy₃)(=CHR)] [3,8]. The influence of these molecules on polydispersity indices and the molecular weights of the polymers could be explained by the enhancement of the initiation efficiency and an attenuation of the rate of polymerization due to competition between the additive and either the leaving PPh₃ ligand or the monomer for the Ru(II) center during initiation and propagation as stated by Grubbs [11] and Slugovc [3,8]. With respect to the six-coordinated complex **2**, which is almost inactive to ROMP, only the typical coordinating compounds DMSO, NEt₃, NH₂Me and pyridine hardly affected the yields. Otherwise, some gain in yield occurred in the presence of 1 eq. of additive. The molecular weights were roughly unaffected. The great advantage is the decrease in polydispersity indices; in some cases the values are close to 2. In the presence of THF, the yield was threefold, unaffected the M_w while the M_w/M_n ratio decreased to less than 2. With 200 eq. of THF, the M_w/M_n was 1.34. It is interesting to observe that the values of yields increased with increase in the amount of THF. Nonetheless, the reaction did not occur in pure THF when either complex **2** or **1** was employed.

In contrast to the five-coordinated complex **1** where the additive probably blocks the formation of the carbene complex and/or the coordination of the olefin thus regulating the initiation reaction, for complex **2**, the

nature of the mechanism is dissociative up to the generation of the first active monomeric carbene specie, translating in the occurrence of the first turnover. Thus, this could explain why the additives do not affect the reaction in most of the cases studied using the complex **2**. However, as could be expected the case of THF, a molecule that could better stabilize the intermediate complexes acting as a poor coordinating solvent during the substitution mechanism, would permit the ROMP reaction to proceed. This could also be the case with ¹PrOH, 2,6-lutidine and ¹PrSH which tend to promote an

increase in the yield, probably due a protection of the intermediates by their steric hindrances, but their excess impairs the yield thus hardly affecting the M_w/M_n ratio probably due their σ-donor character. A direct relationship between large values of M_w/M_n and a high donor capacity of the molecules can be observed from the results obtained for DMSO, NEt₃ and NMeH₂. These results are similar to those of the complex itself.

Table 1. Influence of the additives in the ROMP of norbornene catalyzed by different complexes in CHCl₃. [Ru] = 1 μmol, [NBE]/[Ru] = 5.000; 5 μL of EDA to start the reaction.

Additive	ε	pK _a	RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (pip) ^a				[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (imN ₂)] ^b			
			eq.	Yield %	M _w	M _w /M _n	eq.	Yield %	M _w	M _w /M _n
-			-	99	228,000	1.90	-	19	33,900	6.30
¹ PrOH	20.2	17.1	1	90	198,300	2.51	1	27	30,100	4.30
			10	78	203,600	2.42	10	21	43,600	5.15
			200	70	245,700	2.05	200	18	50,100	5.22
THF	7.6	-2.1	1	85	276,500	2.39	1	50	30,700	1.98
			10	69	274,700	2.72	10	60	40,200	1.95
			200	65	216,300	2.46	200	65	53,600	1.34
DMF	38.3	-0.3	1	83	96,900	1.53	1	20	38,500	2.79
			10	78	337,700	3.03	10	17	37,100	2.58
			200	45	438,000	2.09	200	12	35,600	2.37
2,6-lutidine	7.3	6.6	1	62	254,700	1.54	1	38	43,300	4.33
			10	45	222,600	1.55	10	17	38,600	4.93
			200	30	210,500	1.34	200	15	20,200	4.30
¹ PrSH			1	45	158,500	1.95	1	28	27,500	3.08
			10	30	137,400	2.19	10	17	28,600	2.79
			200	23	112,300	2.25	200	8	23,700	2.75
MeCN	36.7	-4.3	1	43	120,600	2.19	1	32	80,300	1.97
			10	32	127,700	1.90	10	24	71,200	2.06
			200	27	115,400	1.85	200	20	30,300	2.03
DMSO	47.3		1	40	120,600	1.37	1	13	27,600	4.00
			10	35	152,300	2.41	10	5	19,500	5.11
			200	20	185,300	2.45	200	3	14,800	5.08
NEt ₃	2.4	10.8	1	10	198,900	2.26	1	7	58,200	3.78
			10	4	122,700	1.48	10	3	35,800	3.56
NH ₂ Me	16.7	10.7	1	NP			1	7	45,300	3.52
							10	2	38,200	3.27
Pyridine	12.3	5.2	1	3	136,600	1.71	1	NP		
			10	NP						

Conditions of reactions: ^aroom temperature; ^b50 °C
ε = Dielectric constant, NP = No Polymerize

Another interesting additive when using complex 2 is MeCN, which is known to be a poor π -acceptor ligand. A high yield and high M_w values compared to those obtained in the absence of additive are observed, and the values of M_w/M_n being around 2.

The influence of the additive is not correlated to the values of pK_a . The values of dielectric constant must not affect the results since the volume added to the solution is very low (0.04 – 20 μ L).

In the case of the experiments with complex 1, values of yields were reproduced in the presence of 10 eq. of THF (68%), 2,6-lutidine (47%) or NH_2Me (no polymer formed) when NBE and EDA were immediately added to the solution just after the addition of the additive. This shows the sensibility of the initiator 1 in the presence of other molecules. On the other hand, it is important to highlight the importance of the temperature of 50 °C in the case of complex 2. When this complex was left in presence of THF for 5 minutes at 50 °C and the solution cooled down to room temperature, no polymer was formed upon the addition of NBE and EDA. However, reducing the period of time in the presence of an additive for 2 minutes at 50 °C followed by the addition of NBE and then leaving the solution for another 3 minutes at 50 °C, the solution became very viscous with 57% of polymer isolated upon addition of EDA, a result similar to that obtained before. The results were also reproduced with 2,6-lutidine (20%). In conclusion thereof, the most probable effect of temperature is probably to discoordinate the imidazole ligand.

The presence of additives did not affect the *trans*-form content in the obtained polymers (58-62 %), as observed from the 1H NMR spectra.

Conclusions

Based on the results obtained, it can be concluded that small amounts of the donor solvents used such as additives can hardly affect the reactivity of the complexes 1 and 2. It is suggested that the donor atom of these molecules coordinate to the metal center, hence poisoning its reactivity. However, some additives such as THF, MeCN, or 2,6-lutidine showed benefits in the yield, M_w and M_w/M_n values, since they seem to stabilize the intermediates with low coordination number because they are poor σ/π -coordinating molecules or present a large steric hindrance. On the whole, the results of the present study suggest that additives, when used in polymerization reactions, can modify the values of M_w and M_w/M_n . Notwithstanding, this assumption deserves a closer attention since these solvents can be present as impurity, changing the of the results reactions

Acknowledgements

The authors are indebted to the Brazilian financial support from the FAPESP (Proc. 00/11443-0), CNPq and

CAPES for research grants and fellowships, and to Professor Douglas Wagner Franco (IQSC/USP) for permission to use his GPC equipment.

References

- [1] D. Astruc, *New J. Chem.* **2005**, 29, 42 (and references therein).
- [2] F. Frenzel, O. Nuyken, *J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 2916 (and references therein).
- [3] C. Slugovc, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1283.
- [4] T.M. Trnka, R.H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18.
- [5] J.M.E. Matos, B.S. Lima-Neto, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 81.
- [6] J.M.E. Matos, B.S. Lima-Neto, *Catal. Today* **2005**, accept.
- [7] J.E. Williams, M.J. Harner, M.B. Sponser, *Organometallics* **2005**, 24, 2013; M.S. Sanford, J.A. Love, R.H. Grubbs, *Organometallics* **20** (2001) 5314; J.A. Love, J.P. Morgan, T.M. Trnka, R.H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 4035. T.L. Choi, R.H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 1743; J.A. Love, M.S. Sanford, M.W. Day, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 10103; T. Ung, A. Hejl, R.H. Grubbs, Y. Schrodi, *Organometallics* **23** (2004) 5399.
- [8] C. Slugovc, S. Demel, F. Stelzer, *Chem. Commun.* (2002) 2572; C. Slugovc, S. Demel, S. Riegler, J. Hobisch, F. Stelzer, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **213** (2004) 107.
- [9] A.A. Batista, E.A. Paloto, S.L. Queiroz, O.R. Nascimento, B.R. James, S.J. Retting, *Inorg. Chim. Acta* **230** (1995) 111.
- [10] B. R. James and L. D. Markham, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 97.
- [11] M.S. Sanford, J.A. Love, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 6543.



Efeito da trifetilfosfina na hidroformilação dos dienos conjugados isopreno e mirceno

Humberto J. V. Barros, Cristiane C. Guimarães, Eduardo N. dos Santos e Elena V. Gusevskaya¹.

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Antônio Carlos, 6627, 31.270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil. elena@ufmg.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho foi estudado o efeito da concentração da trifetilfosfina (tpp) na hidroformilação dos dienos conjugados – mirceno e isopreno – catalisada por ródio. Com intuito de comparação, o limoneno foi utilizado como substrato olefínico não conjugado. O aumento da concentração da tpp na reação retardou a hidroformilação do limoneno, enquanto ocorreu uma aceleração da reação nos sistemas onde foram utilizados os dienos conjugados mirceno e isopreno. O efeito benéfico ocorrido na hidroformilação dos dienos estudados é discutido em termos do mecanismo de hidroformilação de dienos conjugados e pode ser explicado pelo deslocamento do equilíbrio entre as espécies intermediárias η^3 -alilródio e σ -alilródio formadas pelo excesso de tpp. O complexo σ -alilródio é muito mais susceptível à carbonilação, resultando nos aldeídos β - γ -insaturados como produtos majoritários.

The effect of triphenylphosphine (tpp) concentration in the rhodium catalyzed hydroformylation of conjugated dienes, isoprene and myrcene, has been studied. For comparison, limonene was used as a typical non-conjugated substrate. An unusual acceleration of the hydroformylation of those dienes with the increase in the tpp concentration has been noted, whereas for limonene the opposite effect has been expectedly observed. This beneficial effect is discussed in terms of the mechanism of the hydroformylation of conjugated dienes and could be explained by the shift of the equilibrium between the η^3 -allylrhodium and σ -allylrhodium intermediates produced by the excess of tpp. The latter complexes are much more susceptible to carbonylation, which results in the β - γ -unsaturated aldehydes as major products.

Introdução

Estudos sobre a hidroformilação de dienos conjugados têm sido publicados na literatura há algum tempo. Todavia, estes não são numerosos. Os primeiros artigos foram publicados por Natta (1) e Adkins (2) descrevendo a hidroformilação homogênea de algumas diolefinas conjugadas como α isopreno, 1,3-pentadieno e o 1,3-butadieno. O 1,3-butadieno, por ser o dieno mais simples, foi um dos substratos mais estudados posteriormente por outros autores (3-8). Botteghi (9) e Takaya (10,11), por outro lado, enfocaram a hidroformilação assimétrica de dienos em alguns de seus estudos. O mirceno, que também possui duplas olefínicas conjugadas, é um monoterpene acíclico de origem natural e utilizado na síntese de uma gama de produtos (12). A hidroformilação do mirceno também foi pouco estudada sendo apenas duas publicações encontradas (13,14).

Inicialmente, os estudos de Fell e colaboradores mostravam que nas condições de reação estudadas, eram formados majoritariamente aldeídos saturados e com seletividade máxima de 65% para um dos produtos em

condições drásticas de 200 atm e 125 °C (5,6). Posteriormente van Leeuwen e Roobeek desenvolveram catalisadores mais ativos e mais seletivos na hidroformilação do butadieno, obtendo seletividade para o *n*-pentanal de 90% em sistemas de ródio promovidos por difosfinas como ligantes auxiliares (Rh/1,2-bis(difenil-fosfina)etano) (3). Bertozzi et al., em 1995, obteve aldeídos β - γ -insaturados e seletividade apreciável pela utilização de sistemas de Rh/vapor condensado de mesitileno/dppe (4). Recentemente, um estudo de nosso grupo investigou a influência do metal – Rh ou Pt/Sn – e o efeito de ligantes fosforados de diferentes características estéricas e eletrônicas na hidroformilação do mirceno, mostrando que a seletividade para um ou outro produto pode ser controlada pela natureza dos sistemas utilizados. Neste estudo, foram identificadas as formações de nove aldeídos diferentes, sendo oito insaturados (13). A hidroformilação da maioria dos dienos leva a formação de uma série de produtos sejam eles monoaldeídos saturados, insaturados, lineares, ramificados, ou mesmo dialdeídos (3-11,13).

A utilização de ligantes fosforados na catálise por metais de transição confere novas propriedades às espécies cataliticamente ativas pela alteração de suas propriedades estérico-eletrônicas. Os ligantes monodentados, como fosfinas ou fosfitos, são ligantes versáteis para reações como a hidroformilação catalisada por ródio. Entretanto, sua performance como ligantes ainda não foi completamente desvendada, já que os equilíbrios nos quais estão envolvidos não foram totalmente esclarecidos. É de senso geral que em condições catalíticas convencionais de hidroformilação, as reações apresentam ordem de reação negativa com a concentração dos ligantes fosforados. Ou seja, quanto maior for a concentração de um ligante, como a trifenilfosfina (tpp), mais lenta será a reação catalítica devido à competição por sítios de coordenação do metal entre a fosfina e os reagentes (15). Dos Santos et al., por exemplo, mostraram que a adição de tpp, como ligante auxiliar, diminui drasticamente a hidroformilação de α - e β -pineno em sistemas utilizando precursores catalíticos de Rh (16-17a). Por outro lado, Kandanarachchi mostrou que na hidroformilação de óleo de soja, em sistemas contendo 71% de substrato, o aumento da razão P/Rh de 2 para 5 leva a um aumento da rapidez inicial do sistema. Entretanto, quando esta razão é mais uma vez aumentada ocorre diminuição da atividade da hidroformilação (17b).

Nenhum dos estudos até agora, entretanto, enfocou o efeito da variação da quantidade de tpp na hidroformilação de dienos conjugados e as implicações resultantes desta variação. Neste trabalho foi realizada a variação sistemática da razão PPh₃/Rh na hidroformilação do isopreno e mirceno (que possuem duplas olefinicas conjugadas) bem como do limoneno, com objetivo de comparação, visando melhor entendimento da influência da tpp no mecanismo da hidroformilação de dienos conjugados e a otimização destas reações.

Experimental

Todos os reagentes foram adquiridos da Aldrich e utilizados como recebidos, exceto pelo *bis*-acetato de 1,5-ciclooctadienorródio(I) que foi preparado por adaptação de procedimento descrito na literatura (18). Tolueno foi purificado com sódio/benzofenona antes de sua utilização.

Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa em aparelho CG Shimadzu 17B equipado com coluna capilar Carbowax 20M e detector de ionização em chama. Os espectros de massa foram obtidos em aparelho HP-MSD 5890/Series II operando a 70 eV.

Em uma experiência padrão são adicionados em um schlenk sob fluxo de argônio 5,0x10⁻³ mmol de [Rh(cod)(μ -OAc)]₂, 4,0 mmol de substrato, e tolueno (20,0mL). A solução formada é transferida para um reator de aço que é pressurizado com 80 atm (CO/H₂=1) e colocado em um banho de silicone termostatizado sob

agitação magnética. É realizada amostragem durante o período reacional para acompanhamento cinético da reação. Ao término do período reacional, a mistura é resfriada à temperatura ambiente e o excesso de CO e H₂ é liberado em capela. As amostras e a solução resultante são analisadas por GC e/ou GC-MS e os produtos identificados por EM.

Resultados e Discussão

O limoneno [1], assim como o isopreno [4] e o mirceno [7] foram hidroformilados a 80 °C, sob pressão de 80 atm (CO/H₂=1) e utilizando o [Rh(cod)OAc]₂ como catalisador. Somente a concentração da trifenilfosfina, utilizada como ligante auxiliar da espécie cataliticamente ativa, foi alterada sistematicamente variando-se a razão PPh₃/Rh de 2 a 100. As reações foram monitoradas por período de 24 horas ou até completa conversão do substrato.

Os principais resultados obtidos na hidroformilação do limoneno são apresentados na Tabela 1. Apenas a dupla terminal do limoneno foi hidroformilada regioespecificamente para a formação de uma mistura exclusiva de aldeídos diastereoisoméricos lineares [2], e, concorrentemente, pequena quantidade do limoneno foi isomerizada resultando no produto 3 (Figura 1).

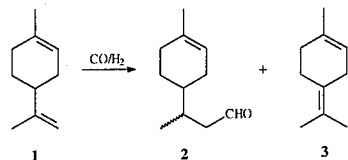


Figura 1. Transformações do limoneno [1] em condições de hidroformilação.

Foi obtida excelente quimiosseletividade de 98% para os aldeídos (Exp. 4). Assim como esperado, o aumento da razão tpp/Rh levou a uma diminuição da isomerização da dupla ligação terminal do limoneno e da atividade do sistema. À medida que se aumentou a razão da tpp/Rh de 2 para 10, 20 e 40 (Exps. 1, 2, 3 e 4), observou-se uma leve diminuição da seletividade para o isômero 3 que passou de 4% (Exp. 1) para aproximadamente 2% (Exp. 4). A conversão do limoneno, em 8 h de reação, caiu de 99%, para 94% e 73% à medida que a proporção P/Rh foi elevada de 10 (Exp. 2) para 20 (Exp. 3) e 40 (Exp. 4), respectivamente. Quando a razão P/Rh foi de apenas 2, 96% do limoneno foi convertido em apenas 4 horas de reação (Exp. 1).

É conhecido que na presença de ligantes fosforados, ocorre um equilíbrio entre as espécies catalíticas que poderão conter entre 1 e 3 desses ligantes dependendo de suas características eletro-estéricas (15). Acredita-se que no caso da trifenilfosfina, a espécie com dois ligantes fosforados seja a mais ativa. Para a espécie contendo três

ligantes, seria necessária uma dissociação de um dos ligantes fosforados para gerar uma espécie tetra-coordenada com duas fosfinas para que o substrato pudesse se coordenar subsequentemente. Com o aumento

Tabela 1. Efeito da concentração da trifenilfosfina na hidroformilação do limoneno [1]^a.

Exp.	Razão tpp/Rh	Tempo/h	Conversão / %	Seletividade / %		
				2	3	Outros
1	2	0	0	-	-	-
		2	48	95	4	1
		4	96	96	4	tr
		5	99	96	4	tr
2	10	0	0	-	-	-
		1	12	>99	-	tr
		2	63	96	4	tr
		4	91	94	4	2
		6	96	97	3	tr
		8	99	97	3	tr
3	20	0	1	>99	-	tr
		2	19	>99	tr	tr
		5	82	95	3	2
		6	90	96	3	1
		8	94	97	3	tr
		13	98	97	3	tr
4	40	0	0	-	-	-
		2	21	>99	tr	tr
		4	37	96	3	1
		8	73	96	2	2
		13	84	96	2	2
		24	95	98	2	tr

^a Condições de reação: limoneno (0,2 mol/L), limoneno/Rh=100, tolueno, 80°C, 80 atm.
^b Conversão e seletividade determinadas por CG.

da concentração de tpp, essa dissociação fica suprimida, diminuindo o número de espécies realmente ativas no sistema, uma vez que as espécies tornam-se muito volumosas para que ocorra a coordenação da olefina. Assim, torna-se compreensível a diminuição da atividade dos sistemas que contém maior quantidade de tpp na hidroformilação do limoneno. No Gráfico 1, o efeito do aumento da concentração de tpp é facilmente visualizado.

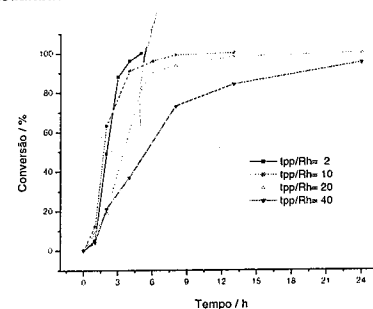


Gráfico 1. Efeito da concentração da trifenilfosfina na hidroformilação do limoneno [1].

Surpreendentemente, ao aumentarmos a concentração da tpp na hidroformilação do mirceno e do isopreno, ocorreu um efeito bastante inesperado: a atividade do sistema aumentou até um limite máximo que dependeu do substrato utilizado.

A hidroformilação do isopreno [4] resultou nos aldeídos 4-metil-4-pental [5] e 3-metil-3-pental [6] como produtos principais (Figura 2). Por outro lado, o mirceno forneceu uma complexa mistura de mono e dialdeídos representados na Figura 3. Os principais produtos formados foram os aldeídos 8, 13a e 13b, produtos primários oriundos da coordenação do catalisador a dupla olefínica menos substituída.

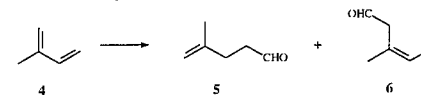


Figura 2. Hidroformilação do isopreno [4].

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os resultados da hidroformilação do isopreno e do mirceno.

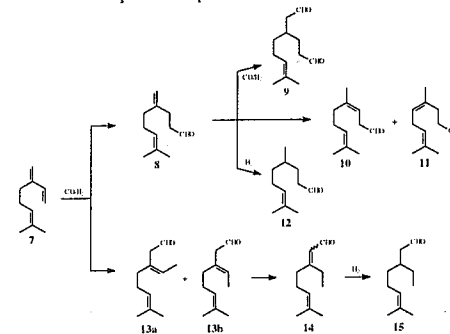


Figura 3. Transformações do mirceno [7] em condições de hidroformilação.

Tabela 2. Efeito da concentração da trifenilfosfina na hidroformilação do isopreno [4]^a.

Exp.	Razão PPh ₃ /Rh	Tempo / h	Conversão / %	Seletividade / %		
				5	6	Outros
1	2	0	0	-	-	-
		2	16	64	tr	
		4	33	55	12	
		8	19	54	13	
		13	20	52	13	
2	10	0	0	-	-	-
		2	4	52	54	14
		4	6	52	54	14
		8	16	52	54	14
3	20	0	0	-	-	-
		2	17	52	54	14
		4	18	52	54	14
		13	20	51	54	16
4	40	0	0	-	-	-
		2	16	51	53	15
		4	23	52	54	14
		8	60	51	53	17
5	100	0	0	-	-	-
		2	79	51	53	16
		4	95	51	54	15
		24	95	51	54	15

^a Condições de reação: isopreno (0,2 mol/L), isopreno/Rh=40, tolueno, 80°C, 80 atm.
^b Conversão e seletividade determinadas por CG.

Tabela 3. Efeito da concentração da trifenilfosfina na hidroformilação do mirceno [7]^a.

Exp.	Razão tpp/Rh	Tempo/h	Conversão ^b / %	Seletividade ^b / %				
				8	13a	13b	9	Outros
10	2	0	0	-	-	-	-	-
		4	4	tr	41	59	tr	tr
		6	8	tr	35	52	13	tr
		8	10	tr	35	52	13	tr
		13	19	tr	32	52	16	tr
24	33	5	30	48	17	tr		
11	10	0	0	-	-	-	-	-
		1	7	tr	34	51	15	tr
		4	36	4	30	46	17	2
		6	40	4	29	44	17	4
		8	70	4	29	44	17	4
13	98	4	30	44	15	8		
12	20	0	0	-	-	-	-	-
		1	11	tr	34	50	16	tr
		4	69	4	31	42	17	5
		6	89	4	33	43	16	5
		8	97	4	32	45	15	4
13	100	4	34	48	11	4		
13	40	0	0	-	-	-	-	-
		1	17	tr	36	49	16	tr
		4	88	4	30	45	17	3
		6	97	4	32	45	15	5
		13	100	3	36	47	7	7
14	100	0	0	-	-	-	-	-
		1	11	tr	35	51	14	tr
		4	67	3	31	46	17	2
		6	86	3	31	47	17	2
		8	94	3	30	46	17	4

^a Condições de reação: mirceno (0,2 mol/L), mirceno/Rh=400, tolueno, 80°C, 80 atm.

^b Conversão e seletividade determinadas por GC.

O aumento na concentração da trifenilfosfina até uma razão tpp/Rh igual a 20 elevou a atividade do sistema catalítico na hidroformilação do isopreno, 95% do isopreno foram convertidos em 24 horas de reação (Exp. 8). Quando essa razão foi igual a 10, 6 e 2, foi observado que no mesmo período, a conversão foi reduzida para 89% (Exp. 7), 45% (Exp. 6) e 35% (Exp. 5). Entretanto, uma maior quantidade de trifenilfosfina (tpp/Rh=40) já começou a prejudicar a hidroformilação (77% de conversão em 24 horas, Exp. 9). A adição do excesso da trifenilfosfina não levou a uma alteração significativa na seletividade dos produtos, mantendo-se a razão entre os produtos 4 e 5 em aproximadamente 1,7 (Exps. 5-9). O mesmo efeito ocorre na hidroformilação do mirceno. Neste caso, o melhor resultado foi alcançado quando utilizada uma razão tpp/Rh igual a 40 onde se obteve uma conversão de 97% em 6 h de reação (Exp. 13). Aumentando mais ainda a quantidade da tpp, a atividade do sistema diminuiu: 86% de conversão do mirceno em 6 h (Exp. 14). Quando a proporção tpp/Rh foi diminuída para 20, também foram necessárias 6 h para atingir 89%

de conversão (Exp. 12). Já a uma razão PPh₃/Rh de 10 e 2, após 6 horas foram obtidas conversões de 40% (Exp. 11) e de 8% (Exp. 10), respectivamente. A mudança da concentração da trifenilfosfina não alterou significativamente a distribuição dos produtos da hidroformilação do mirceno. Os Gráficos 2 e 3 mostram as conversões do isopreno e do mirceno em função do tempo e da razão PPh₃/Rh, ilustrando os resultados obtidos.

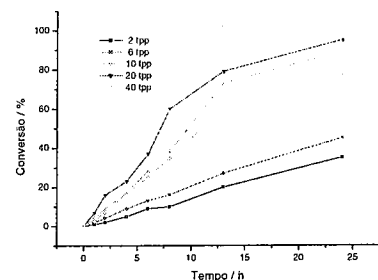


Gráfico 2. Efeito da concentração da trifenilfosfina na hidroformilação do isopreno [4].

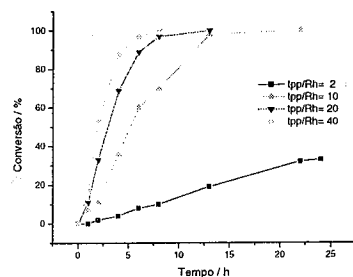


Gráfico 3. Efeito da concentração da trifenilfosfina na hidroformilação do mirceno [7].

Estes novos resultados mostraram que a ação da trifenilfosfina na hidroformilação é diferente para olefinas simples, dienos não conjugados, como o limoneno, e dienos conjugados como o isopreno e mirceno. Uma alternativa para explicar esse curioso fenômeno – aceleração da hidroformilação pela tpp – seria a análise do mecanismo da hidroformilação dos dienos conjugados nos sistemas estudados (Figura 4). Após coordenação do ródio a dupla ligação menos substituída do dieno (complexo *a*), são formados os intermediários σ -alílicos *b* e *c*. O complexo *c*, por sua vez, origina um outro intermediário η^3 -alilródio *d*, que inclusive é suficientemente estável para ser caracterizado por difração de raios-X (19,20). É conhecido que os complexos η^3 -alil de ródio são bastante resistentes frente

a carbonilação (3,20), portanto a formação do aldeído *f* provavelmente ocorre via transformação do complexo *d* para complexo η^1 -alilródio (complexo σ -alílico *e*) (13), que é carbonilado mais facilmente. Considerando que o ligante alílico ocupa dois sítios de coordenação no ródio, é razoável sugerir que em altas concentrações do ligante fortemente coordenante, a tpp, esta transformação é facilitada. Desta maneira, na presença de excesso de trifenilfosfina, parece ocorrer um favorecimento do equilíbrio para a formação do intermediário σ -alil *e* (mais estável que *c*) que então sofre carbonilação e, em seguida, hidrogenólise resultando no aldeído β - γ -insaturado *f*. Até um determinado limite, que depende da natureza do substrato, onde a trifenilfosfina inviabilize a coordenação dos substratos, a tpp favorece a formação do intermediário *e*, aumentando assim a atividade do sistema catalítico.

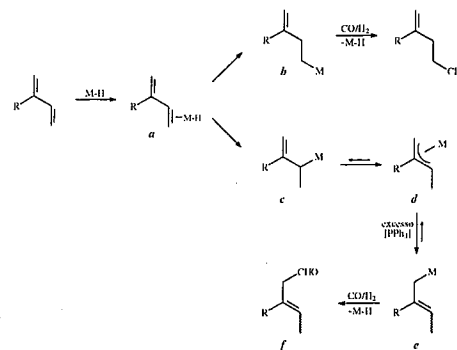


Figura 4. Mecanismo para a hidroformilação de dienos conjugados.

Conclusões

O aumento da razão trifenilfosfina/Rh na hidroformilação de dienos conjugados elevou a atividade do sistema catalítico. No caso do isopreno, a razão ótima encontrada foi de tpp/Rh=20 e para o mirceno essa proporção foi igual a 40. Provavelmente este efeito se deve a uma alteração do equilíbrio entre as espécies intermediárias organometálicas *d* e *e*, pois o excesso de tpp favorece a formação deste último, onde o fragmento orgânico tem menor demanda estérica. O complexo σ -alílico *e* é mais susceptível à carbonilação do que o intermediário *d*, o que resulta em aumento da atividade catalítica do sistema.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG e UFMG.

Referências Bibliográficas

- G. Natta, M. Beatti *Chim. Ind. (Milan)*. **1945**, *27*, 84.

- H. Adkins, J. L. R. Williams *J. Org. Chem.*. **1952**, *17*, 980.
- P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek *J. Mol. Catal.* **1985**, *31*, 345.
- S. Bertozzi, N. Campigli, G. Vitulli, R. Lazzaroni, P. Salvadori *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 41.
- B. Fell, W. Rupilius *Tetrahedron Letters*. **1969**, *32*, 2721.
- H. Bahrmann, B. Fell *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 329.
- Y. Ohgiori, N. Suzuki, N. Sumitani *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *133*, 289.
- G. Liu, M. Garland *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*, 76.
- C. Botteghi, M. Branca, A. Saba *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, C17.
- T. Horiuchi, T. Ohta, K. Nozaki, H. Takaya *Chem. Commun.* **1996**, 155.
- T. Horiuchi, T. Ohta, E. Shirakawa, K. Nozaki, H. Takaya *Tetrahedron*. **1997**, *53*, 7795.
- The Chemistry of Fragrances*, D. H. Pybus, C. S. Sell, Ed.; RSC Paperbacks, Cambridge, **1999**.
- C. M. Foca, H. J. V. Barros, E. N. dos Santos, J. C. Bayón, E. V. Gusevskaya *New J. Chem.* **2003**, *27*, 533.
- J. C. Chalchat, R. Ph. Garry, E. Lecomte, A. Michel *Flavour Fragrance J.*, **1991**, *6*, 178.
- P. W. N. M. van Leeuwen, C. P. Casey, G. T. Whiteker in *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver, Ed.; Kluwer A. Publishers, London, **2000**; 63-105.
- E. N. dos Santos, C. U. Pittman, H. Thoghiani *J. Mol. Catal.* **1993**, *83*, 51.
- (a) H. J. V. Barros, M. L. Ospina, E. Arguello, William R. Rocha, E. N. dos Santos, E. V. Gusevskaya *J. Organomet. Chem.* **2003**, *671*, 150.
(b) P. Kandanarachi, A. Guo, D. Demydov, Z. Petrovic *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2002**, *79*, 1221.
- G. Giordano, R. H. Crabtree *Inorg. Synth.*, **1990**, *28*, 88.
- K. Osakada, J. C. Choi, T. Loimuzi, I. Yamaguchi, T. Yamamoto *Chem. Comm.* **1996**, 155.
- T. Horiuchi, T. Ohta, E. Shirakawa, K. Nozaki, H. Takaya *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 7795.

Estratégia simples de heterogeneização de um catalisador de paládio para a telomerização do isopreno com metanol

Glenda A. Carvalho, Renata C. Nunes, Elena V. Gusevskaya e Eduardo N. dos Santos*

Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, *nicolau@ufmg.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho a telomerização do isopreno com metanol foi realizada empregando-se como catalisador o di(acetilacetato)paládio(II) ancorado em uma resina de troca aniônica macroporosa através da fosfina aniônica 3-(sulfonatofenil)difenilfosfina monossódica (TPPMS). A preparação do catalisador heterogeneizado é mais simples e barata do que os análogos descritos na literatura. Nas condições ótimas de reação, o catalisador heterogeneizado foi reciclado por três vezes, o que representa um avanço tecnológico importante.

In this work the telomerization of isoprene with methanol has been achieved employing as catalyst the di(acetylacetonate)palladium(II) anchored on an anion exchange resin through the anionic phosphine 3-(sulfonatophenyl)diphenylphosphine monosodium salt (TPPMS). The preparation of this catalyst is simpler and cheaper than the analogous previously described in literature. At optimized reaction conditions the heterogeneized catalyst has been recycled for three times, which represents a significant technological improvement.

Introdução

A telomerização é definida como a dimerização de dienos com a concomitante inserção de um reagente nucleofílico(1). Os telômeros do isopreno pertencem à classe dos monoterpênicos, que representam um grande número de substâncias de cadeia C₁₀ de ocorrência natural tais como o geraniol e o linalol, e são importantes para sistemas de defesa e regulação de várias espécies de plantas. Os telômeros onde o nucleófilo é um álcool são usados como intermediários na síntese de produtos naturais (2) além de produtos químicos úteis como solventes, inibidores de corrosão e herbicidas não voláteis.

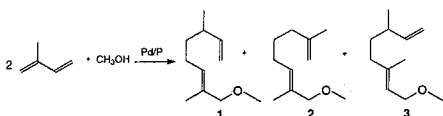


Figura 1: Principais produtos da telomerização do isopreno com álcool.

Apesar da catálise por complexos de metais de transição ser utilizada em um grande número de processos industriais, frequentemente um fator limitante na implementação de novos processos é a reciclagem do

catalisador (3). Para contornar este problema, duas estratégias principais têm sido empregadas: a utilização de sistemas bifásicos líquido-líquido e a ancoragem do catalisador em polímeros.

Nos sistemas bifásicos líquido-líquido o complexo organometálico é mantido em uma fase líquida imiscível com os produtos através da utilização de ligantes com alta afinidade por esta fase. A fase contendo o catalisador é facilmente separada dos produtos por decantação e realimentada no processo (4). Embora com características bastante peculiares, os catalisadores suportados em líquidos iônicos, que tem ganhado muita atenção nos últimos anos, podem ser classificados dentro desta estratégia.

Os catalisadores ancorados em polímeros podem ser subdivididos em duas subclasses: os polímeros insolúveis e os solúveis. A primeira subclasse apresenta basicamente as vantagens processuais de um catalisador heterogêneo típico e também algumas de suas desvantagens difusionais (5). A segunda não introduz problemas difusionais, mas o processo de separação do catalisador é mais complexo, envolvendo a precipitação ou a ultrafiltração do polímero (6). Dentro deste último subgrupo destacam-se os dendrímeros (7-8) por serem estruturas robustas e organizadas, o que permite maior estabilidade e uniformidade em torno do sítio catalítico.

Os polímeros contendo fosfinas como grupos funcionais estão entre os mais úteis para a catálise por complexos de metais de transição, entretanto sua preparação é normalmente tediosa, envolvendo a modificação dos polímeros pré-formados por reações orgânicas complexas ou a preparação de monômeros especiais para posterior polimerização. Esta dificuldade é refletida pelo preço praticado por firmas especializadas na comercialização deste tipo de material.

Neste trabalho, descrevemos uma estratégia simples para a preparação de um polímero contendo grupos fosfina a partir de materiais baratos e a sua utilização como suporte para catalisadores de paládio ativos na telomerização do isopreno com metanol.

Experimental

O isopreno, o di(acetilacetato)paládio(II), Pd(acac)₂ e trifenilfosfina, foram adquiridos da Aldrich; a resina de troca aniônica Amberlyst A-27 foi adquirida da Fluka e tratada alternativamente por três vezes com excesso das soluções de ácido clorídrico 1 mol/L e hidróxido de sódio 1 mol/L à temperatura ambiente por 24 h. Os demais reagentes foram utilizados como recebidos. A 3-(sulfonatofenil)difenilfosfina monossódica (TPPMS) foi sintetizada segundo a literatura (9).

A manipulação dos reagentes sensíveis ao ar foi feita sob atmosfera inerte utilizando uma linha dupla de vácuo e nitrogênio e vidraria do tipo Schlenk. A análise quantitativa dos produtos foi feita por cromatografia a gás (CG) utilizando um cromatógrafo Shimadzu 17-A equipado com injetor split/splitless, detector de ionização em chama e uma coluna de sílica fundida de 30m x 0,32 mm recoberta com carbowax 20M. A análise qualitativa dos produtos foi confirmada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e por RMN ¹H e RMN ¹³C. Estes produtos já estão descritos na literatura (10). Os catalisadores suportados foram caracterizados por espectrometria na região do infravermelho em um espectrometro Mattson FTIR 3000/Galaxy Series em pastilhas de KBr.

Preparação dos catalisadores de paládio ancorados em resinas de troca aniônica

Foram utilizados três métodos diferentes para a preparação dos catalisadores heterogeneizados:

res-(1/3)TPPMS-Pd: foram dissolvidos 0,866 mmol de TPPMS em 5,0 mL de água e colocados em contato com 1,00 g de resina Amberlyst A-27 (2,6 meq/g) durante 24 horas. A resina foi filtrada, lavada com água deionizada e seca sob vácuo. Foram dissolvidos 0,433 mmol de Pd(acac)₂ em 5,0 mL de THF e colocado em contato com a resina trocada com TPPMS por 24 horas.

O catalisador foi então filtrado, lavado com THF e seco sob vácuo.

res-[TPPMS-Pd]: foram dissolvidos 2,6 mmol de TPPMS e 1,3 mmol de Pd(acac)₂ em 15,0 mL de THF; 1,00 g de resina seca foi adicionada à solução e a solução foi deixada em repouso por 24 horas. O catalisador sintetizado foi então filtrado, lavado com THF e seco sob vácuo.

res-TPPMS-Pd: foram dissolvidos 2,6 mmol de TPPMS em 10,0 mL de água e colocado em contato com 1,00 g de resina Amberlyst A-27 (2,6 meq/g) durante 24 horas. A resina foi filtrada, lavada com água deionizada e seca sob vácuo. Foi dissolvido 1,3 mmol de Pd(acac)₂ em 10,0 mL de THF e colocado em contato com o polímero trocado com TPPMS por 24 horas. O catalisador sintetizado foi então filtrado, lavado com THF e seco sob vácuo.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em uma autoclave Parr 8592, de aço inoxidável, com capacidade para 100mL, equipada com válvulas de entrada para gases e de retirada de amostras líquidas, agitador com acoplamento mecânico-magnético, tacômetro, transdutor de pressão e controlador de temperatura.

Para as reações em sistema homogêneo, o [Pd(acac)₂] (0,12 mmol) e a trifenilfosfina (0,24 mmol) foram depositados em um Schlenk. Foram feitos três ciclos de vácuo e nitrogênio e adicionado o metanol (270 mmol) e 0,16 mmol de metóxido de sódio (solução 0,6 mol/L em metanol). A mistura foi transferida com uma seringa para a autoclave sob atmosfera de nitrogênio e o isopreno (60 mmol) foi adicionado. Logo após a autoclave foi aquecida à temperatura apropriada. Após o término da reação o reator foi resfriado à temperatura ambiente e aberto.

No sistema heterogeneizado, a quantidade de catalisador contendo 0,12 mmol em átomos de Pd foi adicionada diretamente na autoclave, que foi imediatamente fechada. Foram feitos três ciclos de vácuo e nitrogênio e adicionados, com uma seringa o metanol, o isopreno e o padrão interno nas mesmas quantidades anteriormente descritas. A autoclave foi aquecida à temperatura apropriada e após o tempo decorrido da reação o reator foi resfriado e os produtos analisados por cromatografia a gás. Nos experimentos de reciclo, a fase líquida com os produtos foi retirada com a ajuda de uma seringa sob nitrogênio e o catalisador permaneceu na autoclave. Após lavagem com metanol (2 x 10 mL) foram adicionados metanol, isopreno e, eventualmente, metóxido de sódio nas quantidades anteriormente descritas e o teste catalítico foi repetido.

Resultados e Discussão

Sistema homogêneo:

A telomerização do isopreno com metanol catalisada por paládio em fase homogênea foi estudada em vários trabalhos anteriores, inclusive em nosso grupo (11). Estudos mecanísticos (12) postulam que as espécies cataliticamente ativas são complexos de Pd(0). Vários complexos de Pd(0) ou Pd(II) podem ser utilizados como precursores, sendo os últimos preferidos por uma questão de praticidade, pois a redução do paládio é promovida *in situ* pelo metanol. A adição de uma base, normalmente o metóxido de sódio, acelera esta redução, além de aumentar a concentração de íons metóxido que promovem o ataque nucleofílico aos intermediários π -alílicos de paládio para a formação dos produtos (13-15). A presença de ligantes doadores de densidade eletrônica como fosfinas, ou carbenos N-heterocíclicos é necessária para a estabilização dos complexos de Pd(0), evitando a precipitação de partículas de paládio metálico, conhecidamente inativas na telomerização. As condições ótimas em fase homogênea envolvem temperaturas em torno de 80 °C, que são inadequadas à utilização de resinas de troca aniônica, cujo limite de estabilidade térmica tipicamente não excede 60 °C em meio básico. Foi, portanto, necessário um estudo preliminar em meio homogêneo para determinar condições de reação compatíveis com a resina. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Telomerização do isopreno com metanol em fase homogênea

Testes	T(°C)	Conv. (%)	Distribuição dos produtos		
			1	2+3	outros
1 ^a	80	99	28	17	55
2 ^a	50	80	45	3	52
3 ^b	40	99	68	25	7

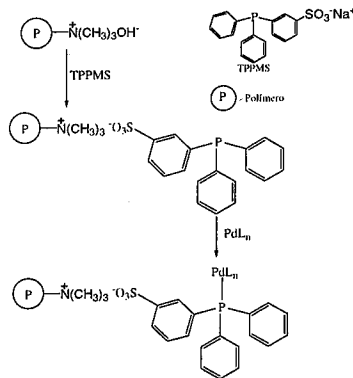
Condições de reação: 0,06 mmol de Pd(acac)₂, 0,12 mmol de, 270 mmol de metanol, 60 mmol de isopreno, 0,78 mmol de metóxido de sódio, 5 h. 0,12 mmol de Pd(acac)₂, 0,24 mmol de TPP, 270 mmol de metanol, 60 mmol de isopreno, 0,16 mmol de metóxido de sódio, 20 h.

Os resultados nas condições de reação determinadas em um trabalho anterior (11) são apresentadas no teste 1. A diminuição pura e simples da temperatura resulta na queda da conversão, teste 2. Para compensar a diminuição da temperatura e aumentar a seletividade para os telômeros formados, as quantidades de Pd(acac)₂ e trifenilfosfina (TPP) foram dobradas, a quantidade de

metóxido de sódio foi reduzida a 1/4 e as quantidades de metanol e isopreno foram mantidas, teste 3. Nestas condições, a seletividade para os telômeros desejados 1-3 aumentou (93%) e a seletividade para os produtos indesejáveis caiu bruscamente (7%). O tempo de reação para uma conversão de 99% foi de 20 horas devido à menor temperatura (40°C). Note-se que a relação molar Pd:metóxido de sódio próxima a unidade é suficiente para promover a reação, o que sugere que o metóxido de sódio participa apenas na etapa de redução do Pd(II) para Pd(0). Portanto, foram estabelecidas novas condições de reação onde a conversão do isopreno e a seletividade para telômeros são satisfatórias mesmo a baixa temperatura (40°C), o que permitiu trabalhar com resinas de troca aniônica.

Sistemas heterogeneizados

Para se preparar um polímero funcionalizado com fosfinas de uma maneira simples e barata adotou-se a estratégia de suportar uma fosfina aniônica de fácil preparação, 3-(sulfonotofenil)difenilfosfina monossódica (TPPMS), em uma resina de troca aniônica comercial, conforme mostrado no Esquema 1.



Esquema 1- Preparação do catalisador heterogeneizado.

As resinas de troca iônica comerciais são normalmente poli(estireno/divinilbenzeno) funcionalizadas com grupos amônio quaternários e podem ser divididas em duas classes: macroporosas e microporosas. As resinas macroporosas possuem atividade catalítica superior à resinas microporosas (16), além de apresentar porosidade permanente, mesmo em solventes não aquosos. A Amberlyst A-27 é uma resina macroporosa, com alta área superficial (65 m²/g), alta porosidade (51%) e grande

capacidade de troca iônica (2,6 meq/g) e foi a escolhida para a realização deste trabalho.

Os resultados preliminares para a telomerização do isopreno com catalisadores heterogeneizados preparados de três maneiras distintas estão apresentados na Tabela 2:

Tabela 2- Comparação entre os catalisadores heterogeneizados preparados para a telomerização do isopreno com metanol

Teste	Catalisador	Conversão (%)
4	res-(1/3)TPPMS-Pd	3
5	res-[TPPMS-Pd]	11
6	res-TPPMS-Pd	99

Condições de reação: 0,1827 g de catalisador contendo 0,12 mmol de Pd e 0,24 mmol de TPPMS, 270 mmol de metanol, 60 mmol de metóxido de sódio, temperatura de 40°C, 20 h.

Observa-se que o catalisador res-(1/3)TPPMS-Pd apresenta uma conversão muito baixa. Na preparação deste catalisador heterogeneizado, foram adicionados 1/3 da quantidade estequiométrica de TPPMS em relação à capacidade de troca iônica da resina (2,6 meq/g), mantendo a relação TPPMS/Pd = 2. Cerca de 2/3 dos sítios de troca contém, portanto, os íons hidróxido não substituídos pela TPPMS. Sem uma quantidade suficiente de TPPMS, os complexos de Pd(0) podem formar rapidamente cristaltos de paládio metálico, sabidamente inativos para a telomerização.

Na preparação do catalisador res-[TPPMS-Pd], houve primeiramente a agitação de uma solução de TPPMS e Pd(acac)₂ em THF, que depois foi deixada em contato com a resina. Quando esta solução é preparada, são formados complexos contendo de zero a quatro TPPMS ligados ao paládio. Os complexos que não contém TPPMS não serão ancorados, ao passo que os que contém mais de uma TPPMS deverão perder ligantes antes de se tornarem ativos. Assim, a atividade do sistema é baixa, seja pela menor carga de paládio absorvida, seja pela menor atividade de alguns dos sítios presentes.

O catalisador res-TPPMS-Pd foi preparado utilizando quantidades estequiométricas de TPPMS em relação à capacidade de troca iônica. Nesta preparação, houve primeiramente a substituição total dos íons hidróxido da resina pela TPPMS formando a ligação resina-TPPMS e, posteriormente, a complexação com o Pd(acac)₂. Neste processo, a formação de espécies de Pd contendo uma ou, no máximo, duas TPPMS é favorecida pela relativa distância entre os sítios de coordenação da resina. Além disto, com esta preparação, não há a presença íons hidróxido em excesso que podem acelerar a desativação do catalisador.

A partir desta avaliação preliminar, foi determinado que a metodologia onde todos os ânions estão essencialmente trocados pela TPPMS e a complexação do Pd(acac)₂ é realizada posteriormente é a mais adequada para a preparação do catalisador. O catalisador res-TPPMS-Pd e de seus precursores foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho (IV). Para a resina tratada previamente, foi observado uma banda em 3437 cm⁻¹, característica do estiramento do grupo OH, uma banda em 3041 cm⁻¹ devido ao estiramento C-H de aromáticos do polímero, uma banda em 2895 cm⁻¹ característico de C-H de alcanos e as bandas com intensidade média em 1500 e 1479 cm⁻¹ devidas ao sal de amônio quaternário.

Após tratar o polímero com a TPPMS, observou-se além das bandas descritas acima, uma banda fina em 1021 cm⁻¹ e duas bandas em 1229 e 1188 cm⁻¹ características do grupo sulfonato, o que indica que a TPPMS foi ancorada ao polímero.

Tratando este polímero com solução de Pd(acac)₂, surgem novas bandas a 1542 cm⁻¹ e 1562 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento C=O do acetilacetato de paládio, demonstrando assim a coordenação do complexo ao polímero.

Estudo das condições de reação para o catalisador heterogeneizado

A Tabela 3 mostra a evolução da reação de telomerização em função do tempo. Alíquotas foram retiradas após 5, 10 e 20 h de reação.

Tabela 3- Telomerização do isopreno com metanol; acompanhamento da evolução da reação.

Tempo (h)	Conv. (%)	Dist. dos produtos		
		1	2+3	outros
5	26	68	20	12
10	36	66	22	12
20	99	66	25	9

Condições de reação: 0,1827 g de res-TPPMS-Pd, 270 mmol de metanol, 60 mmol de isopreno e 0,16 mmol de metóxido de sódio, 40°C.

Pode-se ver que nas primeiras 10 horas de reação apenas 36% do isopreno foram convertidos, enquanto que nas 10 horas seguintes houve 63% de conversão. Portanto, a atividade do catalisador aumenta com o tempo.

Na Tabela 4 são mostrados os resultados da variação da concentração da metóxido de sódio na telomerização do isopreno com metanol. Na ausência do MeONa, teste 7, não há formação de telômeros, o que pode ser

atribuído à não formação de Pd(0). Quando o MeONa é adicionado, o isopreno é convertido a telômeros, chegando a 99% de conversão (teste 9).

Tabela 4- Telomerização do isopreno com metanol: variação da quantidade de base

Testes	MeONa	Conv.	Dist. dos produtos		
	mmol		(%)	1	2+3
7	0	0	0	0	0
8	0,08	85	66	24	10
9	0,16	99	68	25	7

Condições de reação: 0,1827 g de res-TPPMS-Pd, 270 mmol de metanol, 60 mmol de isopreno, 40°C, 20 h

Está descrito na literatura que para sistemas homogêneos, a atividade aumenta com o aumento da temperatura, entre 60 e 100 °C (17). Pode-se ver na Tabela 5 que a temperatura tem grande influência na conversão do isopreno. Comparando-se os resultados da telomerização do isopreno com metanol usando metóxido de sódio como base, testes 10-13, à temperatura de 30°C a conversão do isopreno é de 89%, aumentando para 99% à temperatura de 40°C; à temperatura de 50°C a conversão cai drasticamente, passando para 38% e à 60°C o catalisador é inativo. A seletividade não é significativamente afetada nesta faixa de temperatura. Nota-se que, ao contrário do observado em sistemas homogêneos, temperaturas maiores que 40°C são prejudiciais ao desempenho do catalisador. Um dos efeitos da heterogeneização do catalisador é o aumento da concentração local do paládio no domínio do polímero, o que favorece a formação de paládio metálico. Assim, para a mesma carga de paládio no reator, o sistema heterogêneo terá maior tendência a formar paládio metálico quando comparado a sistemas homogêneos, onde o paládio está distribuído uniformemente na solução.

Ao final de cada teste observou-se que a resina encontrou-se mais escura quanto maior a temperatura da reação. Este escurecimento é devido à aceleração da formação de cristaltos de paládio metálico com aumento de temperatura. O controle do processo de redução de Pd(II) à Pd(0) é importante, pois se muito lento o catalisador é pouco ativo, se muito rápido há um aumento da concentração de complexos de Pd(0) com ligantes lábeis, o que leva à precipitação de paládio metálico inativo. Assim, a escolha das condições de reação (temperatura e base) que provoquem uma redução progressiva de Pd(II) à Pd(0) é importante, sobretudo nos sistemas heterogeneizados em que a concentração local de Pd é elevada por estarem as espécies catalíticas concentradas no domínio do polímero.

Tabela 5- Telomerização do isopreno com metanol: variação da temperatura

Testes	T(°C)	Conv.	Dist. dos produtos		
			(%)	1	2+3
10	30	89	66	27	7
11	40	99	66	25	9
12	50	38	72	28	0
13	60	0	0	0	0

Condições de reação: 0,1827 g resina impregnada com 0,12 mmol de Pd(acac)₂ e 0,24 mmol de TPPMS, 270 mmol de metanol, 60 mmol de isopreno, metóxido de sódio, 20 h

Comparação entre os sistemas homogêneos e heterogeneizados em condições otimizadas de reação.

Na Tabela 6 estão mostrados os resultados para o complexo de paládio em fase homogênea e o catalisador heterogeneizado res-TPPMS-Pd. Em 20 h de reação observa-se a conversão total do isopreno para ambos os sistemas, entretanto a seletividade para os produtos 2 e 3 é maior para o sistema heterogeneizado.

Tabela 6. Comparação entre a catálise homogênea e heterogeneizada

Testes	Catalisador	Conv.	Dist. dos produtos		
			(%)	1	2+3
10	res-TPPMS-Pd ^a	99	66	27	7
3	Pd(acac) ₂ ^b	99	67	15	18

Condições de reação: ^a 0,1827 g resina impregnada com 0,12 mmol de Pd(acac)₂ e 0,24 mmol de TPPMS, 270 mmol de metanol, 60 mmol de isopreno, 20 h

^b 0,06 mmol de Pd(acac)₂, 0,012 mmol de TPP, 270 mmol de metanol, 60 mmol de isopreno, 0,78 mmol de metóxido de sódio, 5 h.

Reciclagem do catalisador heterogeneizado

Comparando-se os catalisadores homogêneos e heterogeneizados, a reciclagem do catalisador é a grande vantagem que este sistema heterogeneizado possui. A Tabela 7 mostra os resultados para a reciclagem do catalisador heterogeneizado. Observa-se que no teste 14, o primeiro reciclo apresenta conversão de 87% e o

segundo reciclo apresenta uma conversão de 72%. No teste 15, em que a quantidade de MeONa é menor, no reciclo não foi observado boa atividade (8%) e ao abrir a autoclave foi verificado que a resina estava mais escura indicando a formação de Pd metálico.

Comparando-se os resultados da Tabela 7, nota-se que as melhores condições de reação para a telomerização do isopreno com metanol em sistemas heterogeneizados, são as condições usadas no teste 14. As conversões para as reações de reciclo apresentadas acima podem ser comparadas aos melhores resultados descritos na literatura, por exemplo, o catalisador Dow-DPPM-Pd(OAc)₂ que mostrou conversões para os 1^o e 2^o reciclos de 92 e 67%, respectivamente, para a telomerização do butadieno com metanol (18-20). Vale ressaltar que a telomerização do isopreno é mais difícil que a do butadieno. Além disto, o sistema estudado neste trabalho é mais simples e barato de ser preparado.

Tabela 7- Estudo da reciclagem do catalisador^a

Testes	MeONa	Conv.	Dist. dos produtos		
	(mmol)		(%)	1	2+3
14	0,16	97	66	25	9
1 ^o reciclo	0,16	87	67	26	7
2 ^o reciclo	0,16	72	71	26	3
15	0,08	85	66	24	10
1 ^o reciclo	0,08	8	nd ^b	nd ^b	nd ^b

^a condições de reação: 0,1827 g resina impregnada com 0,12 mmol de Pd(acac)₂ e 0,24 mmol de TPPMS, 270 mmol de metanol, 60 mmol de isopreno, metóxido de sódio, 20 h

^b não determinada, único pico observado corresponde ao produto 1

Conclusões

Neste trabalho foi estudada a telomerização do isopreno com metanol catalisada por complexos de paládio em fase homogênea e heterogeneizada em uma resina de troca iônica. Pela otimização das condições de reação em fase homogênea obteve-se uma completa conversão do isopreno a baixa temperatura (40°C), o que permitiu a utilização da resina de troca iônica Amberlyst A-27 como suporte do catalisador.

No estudo da evolução da reação observou-se que há um período de indução em que o Pd(II) é reduzido a Pd(0), que é a espécie cataliticamente ativa. A adição de uma base (metóxido de sódio) é essencial para o bom desempenho do catalisador. Temperaturas maiores que 40°C são prejudiciais ao desempenho da reação.

O desempenho do catalisador heterogeneizado é superior ao homogêneo nas mesmas condições de reação

e pode ser reciclado por até três vezes com resultados melhores que os anteriormente descritos na literatura. Além disto, a preparação do catalisador descrito neste trabalho é mais simples e barata que as previamente descritas.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG.

Referências Bibliográficas

- R. Jackstell, A. Frisch, M. Beller, D. Röttger, M. Malaun, B. Bildstein, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 185, 105.
- A. Behr, M. Urschey, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 197, 101.
- B. L. Lee, K. H. Lee, J. S. Lee, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 156, 283.
- N. Pinault, P. W. Bruce, *Coord. Chem. Reviews*, **2003**, 241, 1.
- C. U. Pittman, Jr., in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, S. G. Wilkinson Ed, Pergamon Press, Oxford, **1982**, Vol. 8, 553-605.
- N. E. Leadbeater, M. Marco, *Chem. Reviews*; **2002**, 102,3217.
- M. Seiler, J. Rolker, L.V. Morkrushina, H. Kautz, H. Frey, W. Arlt, *Fluid Equil.* **2004**, 221, 83.
- M. L. C. Montanari, C. A. Montanari, D. P. Veloso, *Química Nova*, **1998**, 21, 470.
- F. S. Gomes, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, **2001**.
- P. Dani, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **1994**.
- R. C. Nunes, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, **2004**.
- P. W. Jolly, R. Mynott, B. Raspe, K. P. Schick, *Organometallics*, **1986**, 5, 473
- N. Heldt, K. Heldt, H. Anderson, W. Gaube, *J. Therm. Anal.* **1993**, 20, 1213.
- F. Vollmüller, J. Krause, S. Klein, W. Mägerlein, M. Beller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1825.
- M. Basato, L. Crociani, F. Benvenuti, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 145, 313.
- V. G. Teixeira, F. M. B. Coutinho, A. S. Gomes, *Química Nova*, **2001**, 24, 808.
- F. Benvenuti, C. Carlini, M. Lami, M. Marchionna, R. Patrini, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 144, 27.
- F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 139, 177.
- F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 137, 49.
- F. Vollmüller, W. Magerlein, S. Klein, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 29.

Estratégias para a síntese catalítica de compostos triariletilenos

Marcus Seferin[†], Carolina Menezes Nunes, Jonatã Rangel Nienczewski, Adriano L. Monteiro*.

Grupo de Catálise Molecular - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS - CEP 91501-970. e-mail: almonite@iq.ufrgs.br.

Resumo-Abstract

O farmacóforo triariletileno é encontrado nas estruturas de diversas drogas com ações biológicas distintas, geralmente sobre receptores de estrogênio, sendo estes compostos considerados como Moduladores Seletivos de Receptores de Estrogênio (MSRE). No presente trabalho, apresentamos duas diferentes alternativas para a síntese catalítica e seletiva de compostos triariletilenos, precursores de substâncias biologicamente ativas como tamoxifeno e similares. Os protocolos apresentados envolvem sucessivas etapas de bromação/deidrogenação de vinilarenos e acoplamentos em condições de reação de Heck e Suzuki, a partir de olefinas de fácil obtenção.

The triarylethylene pharmacophore is present in several steroidal drugs, known as Selective Estrogen Receptor Modulators (SERMs). We now report two alternative synthetic pathways to the triarylethylene structure, for further use in the tamoxifen or tamoxifen-like production. The syntheses involve successive bromination/dehydrohalogenation steps and palladium catalyzed crosscoupling reactions in the Heck and/or Suzuki conditions, using simple olefins as substrates.

Introdução

A estrutura molecular triariletileno constitui um farmacóforo presente em compostos com atividades biológicas diversas, efetivos em áreas como regulação de fertilidade, câncer de mama, osteoporose, desordens cardiovasculares e do sistema nervoso central, entre outras (1). A figura 1 mostra três importantes exemplos de compostos biologicamente ativos, atualmente empregados como princípios ativos em fármacos.

O clomifeno, primeiro composto triariletileno a entrar no mercado, em 1968, é ainda a primeira escolha como medicamento para a indução da ovulação a maioria dos tratamentos para aumento de fertilidade. O (Z)-tamoxifeno, comercializado há mais de duas décadas sob a forma de citrato pela AstraZeneca, é amplamente empregado na terapia endócrina do câncer de mama (2), enquanto que o toremifeno é um derivado do tamoxifeno, desenvolvido para minimizar efeitos indesejáveis advindos do metabolismo do tamoxifeno no organismo.

Os meios tradicionalmente empregados para a síntese deste tipo de compostos utilizam-se da reação de

McMurry, onde ocorre a condensação de duas cetonas

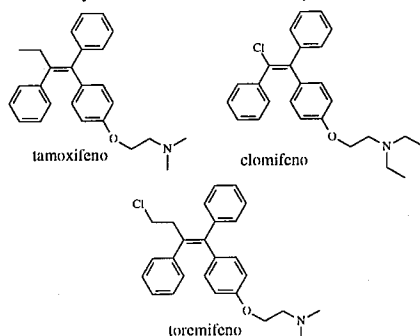


Figura 1. Compostos triariletileno utilizados em fármacos.

por mediação de tetracloreto de titânio e zinco metálico (3). É importante destacar que os processos para a síntese do tamoxifeno e para os demais triariletilenos devem apresentar regioselectividade, pois, no caso do tamoxifeno, o isômero (Z) tem atividade anti-estrogênica

enquanto que o isômero (E) mostra atividade estrogênica. Há outros métodos para a síntese regioselectiva de (Z)-tamoxifeno e derivados empregando reações de acoplamento que, normalmente envolvem a utilização de alcinos como substrato (4,5).

No presente trabalho apresentamos novas estratégias para a síntese catalítica de compostos triariletilenos utilizando-se de uma olefina como elemento que incorpora o grupamento etileno à estrutura. As olefinas trissubstituídas assim produzidas servirão como precursores para a síntese regioselectiva do (Z)-tamoxifeno e derivados.

Experimental

Os solventes empregados nas reações de acoplamento foram desaerados antes de sua utilização. Para a manipulação de reagentes e execução de reações em atmosfera inerte utilizou-se linha de vácuo/argônio. O iodobenzeno e o 1,2-dibromoetilbenzeno utilizados nas reações foram adquiridos (Acros e Aldrich, respectivamente) e utilizados sem purificação. O estireno (Aldrich) foi seco e destilado sob vácuo prontamente antes de sua utilização. Os ácidos borônicos empregados nas reações foram preparados segundo a literatura (6).

As reações foram acompanhadas por CG. Os produtos isolados foram caracterizados por ¹H RMN, ¹³C RMN, CG-EM e IV.

Síntese do trans-estilbeno via reação de Heck (7).

Em um frasco de Schlenk, são adicionados, sob atmosfera inerte, 1,4 equiv de acetato de sódio e 0,2 equiv de brometo de *n*-tetrabutylamônio. Em seguida, são juntados ao sistema 30 mL de DMA (solvente da reação), 1,0 equiv de iodobenzeno e 1,2 equiv de estireno e a solução de 0,001 equiv do catalisador (1) em solução de DMA. O sistema reacional é posto em refluxo por 24 h, sob atmosfera inerte. O estilbeno formado é filtrado e lavado com água sendo, posteriormente, recristalizado em hexano.

Bromação das arilolefinas (típica para trans-estilbeno).

Adicionam-se 1,5 equiv de bromo a uma mistura de *trans*-estilbeno e diclorometano. Após agitação por três horas, o excesso de bromo é removido pela adição de uma solução aquosa de tiosulfato de sódio a 10%. O sólido formado na reação é filtrado e lavado, sucessivamente, com a solução de tiosulfato de sódio e com hexano sendo, posteriormente, seco a vácuo.

Deidrogenação das arilolefinas (típica para 1,2-dibromoestilbeno).

O produto obtido na reação anterior é dissolvido em uma mistura 1:1 de metanol-THF. Esta solução recebe, então, a adição de 2,0 equiv de carbonato de potássio e o

sistema é posto sob agitação durante 24 horas, em temperatura ambiente. Após este período, o meio reacional é filtrado e o solvente evaporado. O sólido obtido é seco sob vácuo.

Acoplamento Suzuki entre olefina bromada e ácido fenilborônico (típica para *trans*-bromoestilbeno).

Em um tubo de schlenk, sob atmosfera inerte, adiciona-se fosfato de potássio (2,00 eq) isento de água, *trans*-bromoestilbeno (1,00 eq) e ácido fenilborônico (1,50 eq). Ao reator são, então, adicionados 6 mL de DMF desaerado e uma solução de 0,04 equiv de Pd(OAc)₂ e 0,08 equiv de trifenilfosfina. O sistema foi levado a temperatura de 100°C e posto sob agitação durante seis horas.

Resultados e Discussão

As rotas de síntese propostas para as estruturas triariletileno foram baseadas nos resultados apresentados por nosso grupo na síntese de estirenos por deidrogenação do 1,2-dibromoetileno seguida por acoplamento Suzuki com ácidos borônicos (8), mostrada na figura 2.

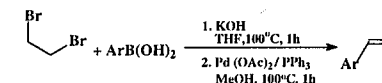


Figura 2. Síntese de estirenos por acoplamento em protocolo de reação de Suzuki.

Síntese de triariletilenos a partir do α-bromoestireno

A figura 3 ilustra o esquema reacional utilizado neste trabalho para a síntese de trifeniletileno, triariletileno escolhido como modelo.

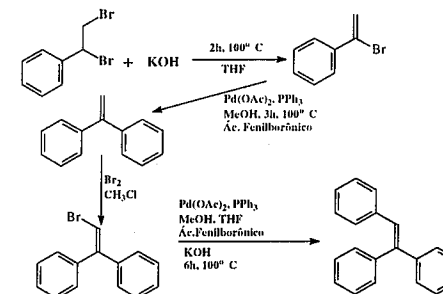


Figura 3. Esquema reacional para a síntese de trifeniletileno.

O procedimento experimental adotado para esta estratégia de síntese é similar ao descrito na seção experimental no presente texto, à exceção da etapa de deidrogenação, que é feita em tandem com o acoplamento subsequente. Na formação do composto 1,1-difenil-etileno, obteve-se rendimento isolado de 99%.

[†] Endereço atual: Faculdade de Química - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - seferin@puers.br

A estratégia inicialmente concebida para a formação posterior de trifeniletileno consistia na bromação/deidroalogenação do 1,1-difeniletileno. No entanto, a bromação deste produto forneceu, diretamente, o diaril monobromado, conforme mostra a figura 4. O rendimento obtido para o trifeniletileno isolado foi de 66%.

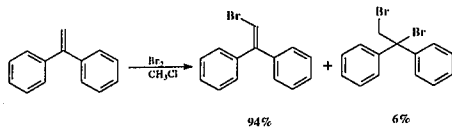


Figura 4. bromação do 1,1-difeniletileno.

Está em curso a aplicação desta rota à síntese do (Z)-tamoxifeno por bromação/deidroalogenação do triariletileno seguida por novo acoplamento com ácido etilborônico ou por protocolo de Negishi utilizando-se Et_2Zn como agente alquilante. O tamoxifeno e outros triariletilenos com atividade biológica apresentam grupos substituintes em um dos anéis aromáticos. A estratégia acima apresentada permite a incorporação deste anel funcionalizado queira no acoplamento do ácido borônico correspondente ao α -bromoestireno queira no acoplamento deste ácido borônico ao 1,1-difeniletileno monobromado. Estas alternativas permitem o controle da estereoquímica do produto final formado, uma vez que a alquilação da olefina pode ser efetuada antes do acoplamento da última unidade arila. De fato, a etilação do *trans*-bromoestileno via Et_2Zn já foi realizada com rendimentos superiores a 70 %, em testes preliminares.

Síntese de triariletilenos a partir do *trans*-estileno

Outra abordagem proposta para a síntese dos compostos triariletileno tem como etapa inicial a síntese catalítica do *trans*-estireno, via acoplamento do estireno com iodobenzeno catalisada pelo paladacido (1) (figura 8), em protocolo de reação de Heck, conforme apresentado na figura 5.

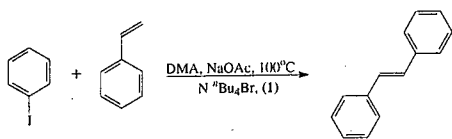


Figura 5. síntese do *trans*-estileno por reação de Heck.

O sistema catalítico baseado no paladacido (1), desenvolvido por Dupont e colaboradores (7), permitiu a síntese regioseletiva do *trans*-estileno (razão E : Z = 95:5), com rendimento isolado de 88%.

A etapa subsequente para esta rota é a bromação/deidroalogenação do *trans*-estileno, apresentada na figura 6.

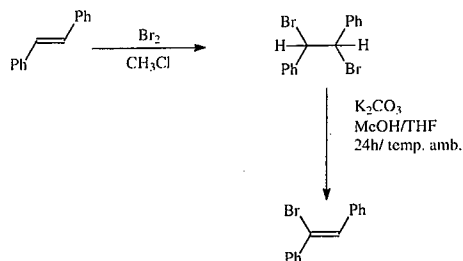


Figura 6. bromação/deidroalogenação do *trans*-estileno.

Esta etapa foi otimizada, variando-se a base utilizada, o tempo e a temperatura da reação. A tabela 1 mostra que o melhor rendimento nesta etapa da síntese é obtido quando se utilizam condições reacionais amenas e carbonato de potássio como base.

Tabela 1. Otimização da deidroalogenação do 1,2-dibromoestileno^a.

Ensaio	Base	Temperatura	Tempo	Rend. ^b
1	K_2CO_3	100°C	1h	20%
2	KOH	100°C	1h	-----
3	K_2CO_3	50°C	1h	56%
4	K_2CO_3	30°C	24h	91%
5	K_2CO_3	50°C-1h / 30°C-23h		86%
6	K_2CO_3	30°C	24h	97%

a - solvente: mistura THF/metanol 1:1; b - rendimento por CG.

A última etapa na síntese de triariletileno por esta rota consiste do acoplamento catalítico de ácido arilborônico com o bromoestileno obtido na etapa anterior (figura 7).

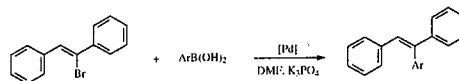


Figura 7. acoplamento Suzuki entre bromoestileno e ácidos arilborônicos.

Para esta etapa, utilizaram-se diversos precursores catalíticos do tipo paladacido (mostrados na figura 8), além de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Foram empregados os ácidos

fenilborônico e *p*-metoxifenilborônico, como substratos modelo.

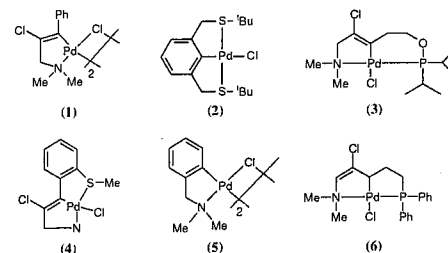


Figura 8. precursores catalíticos utilizados no acoplamento Suzuki entre bromoestileno e ácidos arilborônicos.

A tabela 2 apresenta os rendimentos obtidos no produto triariletileno formado para cada sistema catalítico utilizado.

Tabela 2. Diferentes precursores catalíticos utilizados no acoplamento Suzuki entre bromoestileno e ácido *p*-metoxifenil borônico^a.

Catalisador	Conversão (%) ^b	Seletividade (%) ^c
1	85	53
2	58	76
3	80	34
4	70	71
5	76	61
6	69	43
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ^d	77	58

a - Condições reacionais: 0,0025 mmol [Pd], 0,25 mmol bromoestileno, 0,375 mmol ácido metoxifenil borônico, 0,5 mmol K_3PO_4 , DMF, 1 hora, 25°C.

b - baseada em bromoestileno, por CG.

c - em triariletileno, por CG.

d - 2,0 equiv de PPh_3 (em relação a [Pd]).

A análise dos dados exibidos na tabela 2 permite observar que todos os sistemas catalíticos em estudo apresentaram reatividades similares. As reações foram conduzidas a temperatura baixa e pequeno tempo reacional para evitar que se obtivessem conversões próximas a 100%.

A reação foi repetida, empregando-se o sistema baseado em $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ e PPh_3 , com temperatura do sistema reacional em 130°C e tempo de reação em 18 horas. Para o ácido *p*-metoxifenilborônico obteve-se rendimento de 68 % no produto de interesse, enquanto

que, para ácido fenilborônico, obteve-se rendimento de 66%, ambos por CG.

Conclusões

No presente trabalho apresentamos duas novas rotas para a síntese da estrutura triariletileno, precursor de moduladores seletivos de receptores de estrogênio, como o tamoxifeno. As sínteses descritas apresentam rendimentos satisfatórios em todas suas etapas, utilizam-se de substratos de fácil obtenção e permitem a construção do precursor triariletileno com a regioseletividade necessária para a posterior obtenção de tamoxifeno ou derivados.

Agradecimentos

Ao CNPq-PIBC por bolsas de Iniciação Científica (CMN e JRN) e ao CNPq por apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. R. Suprabhat; Sangita *Drug Future*. **2004**, *29*, 185.
2. M. Clemons, S. Danson, A. Howell *Cancer Treat. Rev.* **2002**, *28*, 165.
3. P. L. Coe, EP. Patent 168175, **1985**.
4. R. A. Pilli, R. G. Robello, *J. Braz.Chem. Soc.* **2004**, *15*, 938.
5. T. Stüdemann, M. Ibrahim-Ouali, P. Knochel *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1299.
6. ver, por exemplo, D. Zim, V. R. Lando, J. Dupont, A. L. Monteiro *Org. Lett* **2001**, *3*, 3049.
7. C. S. Consorti, M. L. Zanini, S. Leal, G. Ebeling, J. Dupont *Org. Lett* **2003**, *5*, 983.
8. V. R. Lando, A. L. Monteiro *Org. Lett* **2003**, *5*, 2891.

Estudo da Eficiência Catalítica Para Uma Série de Metaloporfirinas Per-halogenadas Derivadas da Meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)porfirina em Reações de Oxidação de Ciclo-hexano.

Dayse Carvalho da Silva¹, Gilson de Freitas Silva¹, Adriano Silva Guimarães¹, Maria Eliza Moreira Dai de Carvalho¹, Ynara Marina Idemori^{1*}

¹Universidade Federal de Minas Gerais

* ymide@dedalus.lcc.ufmg.br

Resumo-Abstract

Metodologias de síntese de porfirinas β -substituídas têm sido investigadas por vários grupos. Um aumento no número de bromo nas posições β -pirrólicas induz mudanças nas propriedades estéricas e eletrônicas. A influência de grupos retiradores de elétrons na série de porfirinas de manganês β -halogenadas, cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)- β -tetrabromoporfirinamanganês (III) ($\text{MnBr}_4\text{TCMPPCl}$), inédita, cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)- β -hexabromoporfirinamanganês (III) ($\text{MnBr}_6\text{TCMPPCl}$) e cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)- β -octabromoporfirinamanganês (III) ($\text{MnBr}_8\text{TCMPPCl}$) foi estudada com base nas propriedades catalíticas em reações de oxidação de ciclo-hexano.

Synthetic methodology studies of β -substituted porphyrins have been widely investigated by many groups. An increase in number of bromo groups at the β -pyrrole positions induce changes in steric and electronic properties. The influence of electron withdrawing groups in β -halogenated manganese-porphyrin, manganese (III) meso-tetrakis(4-carbomethoxyphenyl)- β -tetrabromoporphyrin chloride ($\text{MnBr}_4\text{TCMPPCl}$), manganese (III) meso-tetrakis(4-carbomethoxyphenyl)- β -hexabromoporphyrin chloride ($\text{MnBr}_6\text{TCMPPCl}$), manganese (III) meso-tetrakis(4-carbomethoxyphenyl)- β -octabromoporphyrin chloride ($\text{MnBr}_8\text{TCMPPCl}$) was investigated by their catalytic property in oxidation of cyclohexane.

Introdução

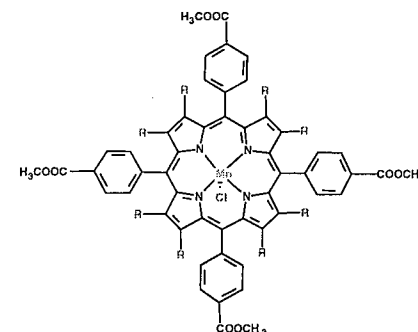
Há mais de uma década, metaloporfirinas sintéticas têm sido o foco de estudo de modelos para o citocromo P450 (1). Uma grande diversidade de metaloporfirinas, em sistemas apropriados, demonstrou ser capaz de atuar em reações de oxidação utilizando doadores de oxigênio como, por exemplo, iodosobenzeno, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (2). Há poucos relatos na literatura sobre o iodosobenzeno diacetato como doador de oxigênio na oxidação de substratos orgânicos como ciclo-hexano (3-8).

Na busca de catalisadores metaloporfirínicos mais estáveis e mais eficientes, grupos volumosos e/ou retiradores de elétrons são introduzidos na periferia do macrociclo (9-14). Dentre essas porfirinas estão aquelas contendo átomos de halogênio nas posições β -pirrólicas do macrociclo, que provocam uma variação na

reatividade e regioselectividade da espécie intermediária ativa de alta valência (15).

Neste trabalho, a metaloporfirina de 3^a geração: cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)- β -tetrabromoporfirinamanganês (III) ($\text{MnBr}_4\text{TCMPPCl}$) (figura 1), inédita, foi utilizada como catalisador em reações típicas de oxidação de ciclo-hexano, sendo o iodosobenzeno (PhIO) e o iodosobenzeno diacetato ($\text{PhI}(\text{OAc})_2$) os doadores de oxigênio. Foi estudada a influência da per-halogenação na estabilidade desse complexo e no rendimento dos produtos de oxidação por comparação com suas análogas (figura 1), a não per-halogenada cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)porfirinamanganês (III), MnTCMPPCl , a completamente per-halogenada, cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)- β -octabromoporfirinamanganês(III), $\text{MnBr}_8\text{TCMPPCl}$, e a parcialmente per-

halogenada cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)- β -hexabromoporfirinamanganês(III), $\text{MnBr}_6\text{TCMPPCl}$.



- 1) $\text{BR} = \text{H}$, MnTCMPPCl
- 2) $4\text{R} = \text{H}$ e $4\text{R} = \text{Br}$, $\text{MnBr}_4\text{TCMPPCl}$
- 3) $2\text{R} = \text{H}$ e $6\text{R} = \text{Br}$, $\text{MnBr}_6\text{TCMPPCl}$
- 4) $8\text{R} = \text{Br}$, $\text{MnBr}_8\text{TCMPPCl}$

Figura 1. Manganês-porfirinas estudadas

Experimental

Materiais e Métodos

Todos os solventes utilizados nos experimentos foram purificados por destilação. Os espectros UV-vis foram obtidos em espectrofotômetro HP-8453A, na faixa de 190 nm a 1100 nm, em CHCl_3 ou CH_2Cl_2 , em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX-200 Advance (200 MHz, TMS como padrão interno), em CDCl_3 . As análises de cromatografia a gás foram realizadas no aparelho Shimadzu GC-17A, com detector FID e coluna capilar de Carbowax (30 m x 0,32 mm), usando 1-octanol como padrão interno. Os espectros de massas foram realizados no laboratório de espectrometria de massas da University of British Columbia (UBC), no espectrômetro Bruker Esquire electrospray (ESI).

Síntese de Catalisadores Metaloporfirínicos

MnTCMPPCl: a cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)porfirinamanganês (III) foi obtida segundo o método descrito na literatura (16,17). Espectro UV-vis em CHCl_3 , $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 376 (4.76), 479 (5.04), 583 (4.02), 618 (4.00).

MnBr₄TCMPPCl: a meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)porfirina, H_2TCMPP , foi metalada com

CuCl_2 , sob refluxo, de acordo com o método do clorofórmio-metanol descrito na literatura (18). Depois de uma hora de reação, o solvente foi completamente removido em evaporador rotatório seguido da adição de CHCl_3 . A solução foi lavada com água e a fase clorofórmica foi removida e secagem foi feita com sulfato de sódio anidro. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de alumina neutra usando, inicialmente, CHCl_3 como eluente e, posteriormente, uma mistura de $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (20:1). Obteve-se uma única fração de cor vermelha e não fluorescente sob luz ultravioleta, correspondente à CuTCMPP . A fração de CuTCMPPCl foi adicionada uma solução de bromo líquido, sob constante agitação e em sistema hermeticamente fechado, tendo CHCl_3 como solvente, segundo o procedimento descrito por Bhyrappa e Krishnan (19). Após cinco minutos de reação à temperatura ambiente, a mistura foi lavada com água destilada. A fase orgânica coletada foi tratada com Na_2SO_4 para remoção de traços de água e o solvente foi parcialmente evaporado. A solução contendo a cuproporfirina foi percolada em coluna cromatográfica de alumina neutra usando CHCl_3 . A fração verde correspondente à $\text{CuBr}_4\text{TCMPPCl}$ foi evaporada. Adicionou-se à $\text{CuBr}_4\text{TCMPP}$ ácido trifluoroacético (TFA) e ácido bromídrico (HBr) concentrados, sob agitação e à temperatura ambiente. A mistura de reação foi lavada com água e com solução aquosa saturada de NaHCO_3 , resultando uma solução verde com a $\text{H}_2\text{Br}_4\text{TCMPP}$ (fase orgânica). Essa solução também foi tratada com Na_2SO_4 e o solvente eliminado. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de alumina neutra, eluída com CHCl_3 . A fração verde correspondente à $\text{H}_2\text{Br}_4\text{TCMPP}$ foi evaporada. A $\text{H}_2\text{Br}_4\text{TCMPP}$, solubilizada em CHCl_3 foi metalada com acetato de manganês (II) tetraidratado em solução metanólica, de acordo com o método descrito na literatura (18). A metalação ocorreu em 1 dia. O solvente foi completamente removido em evaporador rotatório e o sólido foi dissolvido em CHCl_3 . A solução foi lavada com água e a fase clorofórmica foi removida e tratada com sulfato de sódio anidro. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de alumina neutra usando, inicialmente, CHCl_3 como eluente e, posteriormente, a mistura $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (20:1). Obteve-se uma única fração verde da qual o solvente foi eliminado. A porfirina foi percolada em coluna de troca iônica e o sólido foi mantido em dessecador com P_2O_5 . Espectro UV-Vis em CHCl_3 , $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 379 (4.77), 492(4.90), 595(3.63), 633(3.55). TOF-MS (modo positivo): m/z 1214,7 [$\text{M}-\text{Cl}$]⁺.

MnBr₆TCMPPCl: a cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)- β -hexabromoporfirinamanganês (III) foi obtida segundo o método descrito na literatura (16,17), por bromação direta da MnTCMPPCl . Espectro

UV-Vis em CHCl_3 , $\lambda_{\text{max/min}}$ (log ϵ): 384 (4,78), 498 (4,89), 603 (4,09), 645 (4,03). ESI-MS (modo positivo): m/z 1373 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

MnBr₈TCMPPCl: a cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)- β -octabromoporfirinamanganês (III) foi obtida por método análogo ao descrito para MnBr₈TCMPPCl, de acordo com a literatura (16,17). Espectro UV-Vis em CHCl_3 , $\lambda_{\text{max/min}}$ (log ϵ): 408 (4,57), 506 (4,58), 614 (3,99), 656 (3,97). ESI-TOF (modo positivo): m/z 1531 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, FAB-MS (modo positivo): m/z 1531 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

Reações de Oxidação

As manganês-porfirinas ($4,0 \times 10^{-7}$ mol) e os doadores de oxigênio, iodosobenzeno e iodobenzeno diacetato ($4,0 \times 10^{-6}$ mol), obedecendo a relação Doador/MnP = 10, foram pesados em balança analítica em frascos de vidro de 2,0 mL, vedados com tampas de rosca e septos de teflon/silicone. Aos frascos de reação, foram adicionados com auxílio de microseringas, 400,0 μL de diclorometano (DCM) e 200,0 μL de ciclo-hexano. A mistura de reação foi agitada manualmente por um minuto, à temperatura ambiente e, logo após, os frascos foram imersos em banho de água a 25°C, onde foram agitados por ultra-som durante 90 minutos. Após este período de agitação, a reação foi inibida por adição de soluções saturadas de sulfito de sódio e tetraborato de sódio em diclorometano (100,00 μL). Em seguida, foram adicionados 100 μL do padrão interno 1-octanol ($3,2 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹).

Reações controle (em ausência de manganês-porfirina) foram realizadas nas mesmas condições anteriores, a fim de verificar a formação de produtos de oxidação em meio não catalítico. Todas as reações foram realizadas em triplicata e os produtos foram analisados por cromatografia a gás pelo método de padrão interno (20). Os rendimentos foram calculados com base no doador de oxigênio.

Foi realizado ainda, um estudo da recuperação do catalisador, acompanhado por espectroscopia UV-vis, comparando as absorvâncias da banda Soret antes de adicionar os substratos e após inibir a reação.

Resultados e Discussão

Síntese de Catalisadores Metaloporfíricos

A bromação das posições β -pirrólicas do macrociclo foi realizada com o objetivo de realçar as propriedades catalíticas da metaloporfirina meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)porfirina. Uma porfirina tetra-bromada, inédita, foi obtida e usada para verificar a relação estabelecida entre o grau de per-bromação e a eficiência catalítica através de um estudo comparativo com a sua

análoga não halogenada (MnTCMPPCl) e suas análogas hexa- e octa-bromadas (MnBr₆TCMPPCl e MnBr₈TCMPPCl, respectivamente).

Uma consequência imediata da β -halogenação é uma distorção pronunciada do macrociclo porfirínico. Juntamente com isso, o efeito retirador de elétrons é capaz de provocar alterações nas características químicas como o espectro de absorção na região UV-Vis. Tudo indica que os bromos β -pirrólicos estabilizam a energia de ambos orbitais LUMO e HOMO dessas porfirinas per-halogenadas. A diminuição da energia desses orbitais é compensada pelas distorções do macrociclo resultando em maior desestabilização dos orbitais HOMO do que dos LUMO. O balanço energético final do sistema resulta em um pequeno aumento na estabilização dos orbitais HOMO e uma maior estabilização dos LUMO. Portanto, quanto maior a distorção do anel porfirínico maior o deslocamento para o vermelho do espectro UV-Vis (21,22). Os espectros das Mn-porfirinas utilizadas nas reações catalíticas encontram-se na Figura 2. Pode-se observar o deslocamento batocrômico da banda Soret acompanhando o aumento do número de bromos introduzidos no macrociclo. Assim, a MnBr₈TCMPPCl foi caracterizada através do deslocamento batocrômico da banda de absorção Soret, de 13nm em relação à MnTCMPPCl, correspondendo à entrada de quatro átomos de bromo.

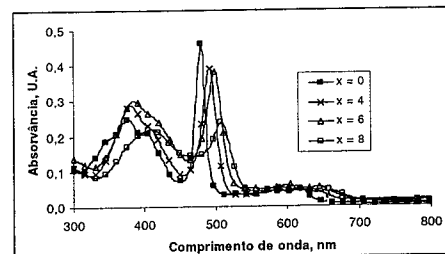


Figura 2. Espectros UV-Vis das MnBr_xTCMPPCl ($4,9 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹), em CHCl_3 .

A confirmação do produto parcialmente bromado, MnBr₄TCMPPCl, também foi feita por espectrometria de massas pelo método ESI-MS, pela presença de um pico centrado a m/z 1214,7 (valor calculado = 1215,4) no modo positivo correspondente a $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

A caracterização da H₂Br₄TCMPP por espectroscopia de RMN de ¹H indicou o sinal na região δ 8,8 – 9,0 ppm típica para os hidrogênios β -pirrólicos, evidenciando a tetra-bromação do anel.

Reações de Oxidação

O interesse em estudar a oxidação do ciclo-hexano se deve à simplicidade desse sistema como modelo para testes catalíticos; é também um exemplo simples que se presta bem para comparar os rendimentos das reações em diferentes sistemas.

Os resultados obtidos para as reações de hidroxilação do ciclo-hexano, com PhIO e PhI(OAc)₂, num tempo de 90 minutos, são apresentados nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Rendimento dos produtos de hidroxilação do ciclo-hexano por PhIO, catalisada por Mn-porfirinas, em diclorometano.

Catalisador	Rendimentos ¹ (%)		Sel. ² (%)	Rec. ³ (%)
	C-ol	C-ona		
Controle ⁴	2	3	40	-
MnTCMPPCl	16	5	76	47
MnBr ₄ TCMPPCl	22	8	73	68
MnBr ₆ TCMPPCl	24	7	77	80
MnBr ₈ TCMPPCl	21	6	78	99

Condições de Reação: $[\text{MnP}] = 5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, $[\text{PhIO}] = 5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, relação molar MnP:PhIO:Ciclo-hexano:Solvente = 1:10:4875:15550, 25°C, agitação por ultra-som.

1 – Rendimentos baseados no PhIO.
2 – A seletividade para o álcool foi obtida pela relação $(=100 \cdot \text{Rendimento c-ol} / (\text{Rendimento c-ol} + \text{Rendimento c-ona}))$.
3 – A recuperação foi calculada a partir de espectros UV-Vis após o término das reações.
4 – As reações controle foram realizadas em ausência de catalisador.

Tabela 2. Rendimento dos produtos de hidroxilação do ciclo-hexano por PhI(OAc)₂, catalisada por Mn-porfirinas, em diclorometano.

Catalisador	Rendimentos ¹ (%)		Sel. ² (%)	Rec. ³ (%)
	C-ol	C-ona		
Controle ⁴	2	2	50	-
MnTCMPPCl	21	7	76	45
MnBr ₄ TCMPPCl	40	11	78	0
MnBr ₆ TCMPPCl	44	11	77	0
MnBr ₈ TCMPPCl	29	8	78	0

Condições de Reação: $[\text{MnP}] = 5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, $[\text{PhI}(\text{OAc})_2] = 5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, relação molar MnP:PhI(OAc)₂:Ciclo-hexano:Solvente = 1:10:4875:15550, 25°C, agitação por ultra-som.

1 – Rendimentos baseados no PhI(OAc)₂.
2 – A seletividade para o álcool foi obtida pela relação $(=100 \cdot \text{Rendimento c-ol} / (\text{Rendimento c-ol} + \text{Rendimento c-ona}))$.
3 – A recuperação foi calculada a partir de espectros UV-Vis após o término das reações.
4 – As reações controle foram realizadas em ausência de catalisador.

A interferência da per-halogenação se evidencia no rendimento dos produtos de hidroxilação do ciclo-hexano; as Mn-porfirinas per-halogenadas foram mais eficientes frente aos dois doadores de oxigênio. Por outro lado, a seletividade se manteve aproximadamente constante para as bromo-porfirinas estudadas.

Em presença de PhIO, as porfirinas halogenadas apresentaram um discreto aumento da eficiência catalítica em relação à porfirina MnTCMPPCl. E podemos afirmar que a introdução de bromos no anel não influencia, de maneira progressiva, o rendimento dos produtos oxidados.

Já em presença de PhI(OAc)₂ ocorre um aumento significativo no rendimento do ciclo-hexanol em função da introdução de bromos no anel. Em recente publicação, In e colaboradores (8) mostraram que nessa mesma reação de oxidação de ciclo-hexano com PhI(OAc)₂ a água exerce efeito marcante, possibilitando a formação de PhIO monomérico *in situ*, que deve ser mais reativo que sua forma polimérica. Mesmo trabalhando com sistemas anidros, um equivalente de água é produzido quando se forma um equivalente de ciclo-hexanona e essa quantidade de água formada pode ser suficiente para induzir a hidrólise do PhI(OAc)₂ e gerar o PhIO (23). Portanto, acreditamos que isso deve ocorrer em nossos sistemas.

Além disso, o PhIO pode desproporcionar-se em PhI e PhIO₂ justificando os menores rendimentos para o álcool e para a cetona se comparada às reações com PhI(OAc)₂ (14).

Não se constatou uma relação direta entre a completa per-halogenação e a máxima eficiência catalítica. Assim, obteve-se com a MnBr₄TCMPPCl (e não com a MnBr₈TCMPPCl) um máximo de eficiência catalítica na reação de hidroxilação de ciclo-hexano. A introdução de átomos de bromo nas posições β -pirrólicas induz a um aumento proporcional da distorção no macrociclo. Isso deve gerar um maior impedimento estérico para a interação do sítio ativo da porfirina com o substrato e, conseqüente, diminuição da eficiência catalítica (24).

Estudos espectroscópicos de absorção, na região do UV-Vis, mostraram que o grau de recuperação dos catalisadores, nas reações com PhIO, é proporcional ao aumento do número de bromos introduzidos no macrociclo. Assim, o aumento no grau de halogenação deve proporcionar um maior tempo de vida a essa classe de porfirinas nesse tipo de sistema. No entanto, nos sistemas contendo PhI(OAc)₂, as Mn-porfirinas bromadas foram totalmente destruídas. Isso é indicado pela mudança na coloração da mistura de reação e pela ausência de banda de absorção UV-vis, na região da Soret, após o término da reação.

Conclusões

Ao analisar esta série de porfirinas per-bromadas, derivadas da H₂TCMPP, em processos catalíticos, podemos dizer que a per-halogenação garantiu um aumento nos rendimentos das reações de hidroxilação de ciclo-hexano. Entretanto, esse aumento de rendimento para as reações com PhIO é muito discreto quando comparado aos rendimentos para as reações com PhI(OAc)₂. Assim, o PhI(OAc)₂ demonstrou ser um bom doador de oxigênio nesse tipo de reação e, por ser um oxidante mais seguro, pode vir a substituir o PhIO polimérico na hidroxilação de ciclo-hexano catalisada por metaloporfirinas.

Os resultados obtidos para as reações de hidroxilação de ciclo-hexano indicam que não há necessidade de per-halogenação completa da porfirina H₂TCMPP, uma vez que os melhores rendimentos são relativos à metaloporfirina parcialmente bromada (MnBr₂TCMPPCl).

Agradecimentos

Ao prof. Brian R. James (UBC) e Júlio S. Rebouças (UBC) pelas análises de espectrometria de massas.

Aos órgãos financiadores dessa pesquisa: CNPq, Fapemig, PIBIC/CNPq, PROBIC/Fapemig.

Referências Bibliográficas

1. Groves, J. T.; Stern, M. K.; J. Am. Chem. Soc. **1987**, 109, 3812.
2. Gonçalves, A. M.D'aa. R.; Pereira, M. M.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **1996**, 113, 209.
3. Quici, S.; Banfi, S.; Pozzi, G.; Gazzetta Chimica Italiana. **1993**, 123, 597.
4. Oka, Y. M.; Akita, M. Cat. Today. **1998**, 41, 327.
5. Shelnut, J. A.; Song, X. Z.; Ma, J. G.; Jia, S. L.; Jentzen, W.; Medforth, C. J. Chem. Soc. Rev. **1998**, 27, 31.
6. Bartok, M.; Lang, K. L. In: Patai, E. S. (Ed.). The Chemistry of Functional Groups: Supplement E. Wiley, New York. **1980**: 609-681.
7. Sheldon, R. A. J. Mol. Cat. A. **1983**, 20, 1.
8. In, J. H.; Park, S.E.; Song, R. Nam. W. Inorganica Chimica Acta. **2003**, 343, 373.
9. Ilwado, A.; Mifune, M.; Harada, R.; Akizawa, H.; Motohashi, N.; Saito, Y. Inorg. Chim. Acta. **1998**, 44, 283.
10. Spasojevic, I.; Batinic-Haberle, I. Inorg. Chim. Acta. **2001**, 317, 230.
11. Stinson, C.; Hambright, P., Inorg. Chem. **1976**, 15, 3181.
12. Spasojevic, I.; Batinic-Haberle, I.; Rebouças, J. S.; Idemori, Y. M.; Fridovich, I. J. Biol. Chem. **2003**, 278, 6831.

13. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. Chem. Phys. Lett. **1996**, 256, 454.
14. Callot, H. J., Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 8, 1492.
15. Lyons, J. A.; Gray, H. B., Am. Chem. Soc. Div. Petroleum Chem. Symp. **1992**.
16. E. do Nascimento, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2004**.
17. E. do Nascimento; G. F. Silva; F. A. Caetano; M. A. M. Fernandes; D. C. da Silva; M. E. M. D. de Carvalho; J. M. Pernaut; J. S. Rebouças; Y. M. Idemori, J. Inorg. Biochem. **2005**, 99, 1193
18. Wijesekera, T.P.; Dolphin, D. Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations; Sheldon, R.A., Ed. Marce Dekker: New York, **1994**; 193.
19. P. Bhyrappa; V. Krishnan. Inorg. Chem. **1991**, 30, 239.
20. C. H. Collins; G. L. Braga; P. S. Bonato, Introdução a Métodos Cromatográficos, Unicamp, Campinas, **1990**.
21. SHOJI, H. J. Radioanal. Nuclear Chem. **1999**, 239, 191.
22. Miessle, R. G. L.; Tarr, D. A., Inorganic Chemistry, Preutice-Hall: New Jersey, **1999**, 226.
23. Yu, X. Q.; Huang, J. S.; Zhou, X. G.; Che, C. M. Org. Lett., **2000**, 2, 2233.
24. Doro, F. G.; Smith, J. R. L.; Ferreira, A. G.; Assis, M. D. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **2000**, 164, 97



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Oxidação do ciclohexano por metaloporfirinas em dióxido de carbono supercrítico

Mara H. N. Olsen^{1*}, Gisele C. Salomão¹, C. Fernandes², A. Horn Jr.², L. Cardozo-Filho³, O. A. C. Antunes¹

¹Departamento de Química Inorgânica, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ; ²Laboratório de Ciências Químicas, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ; ³Departamento de Engenharia Química, UEM, Maringá, PR.

Resumo-Abstract

Neste trabalho são apresentados alguns resultados referentes ao estudo da reatividade de porfirinas 5,10,15,20 *meso*-tetrafenilporfirina (TPP) de ferro(III), [Fe^{III}(TPP)Cl], manganês(III), [Mn^{III}(TPP)Cl] e cobalto (II), [Co(TPP)] com hidroperóxido de *tert*-butila, na promoção da oxidação do ciclohexano, em dióxido de carbono supercrítico (scCO₂). Todas as metaloporfirinas utilizadas apresentaram atividade catalítica na oxidação do ciclohexano em scCO₂. Os resultados são apresentados e a discussão é baseada na influência da variação da densidade do CO₂. Em 2h de reação, a 0,745 g.cm⁻³, turnovers de 257, 274 e 145 foram observados para [Fe^{III}(TPP)Cl], [Mn^{III}(TPP)Cl] e [Co^{II}(TPP)], respectivamente. Realizaram-se também reações em solventes orgânicos à temperatura e pressão ambientes, a fim de comparar as seletividades obtidas, com aquelas obtidas em scCO₂. Os catalisadores empregados apresentaram maior atividade em meio supercrítico que em meio orgânico, porém a distribuição de produtos não se mostra dependente da densidade do CO₂, sendo, porém, dependente do íon metálico utilizado. Para [Co^{II}(TPP)] foi obtida maior seletividade em scCO₂ do que em meio orgânico.

We report hereby some results on the reactivity of 5,10,15,20 *meso*-tetraphenylporphyrinatoiron(III)chloride [Fe^{III}(TPP)Cl], 5,10,15,20 *meso*-tetraphenylporphyrinatomanganese(III)chloride [Mn^{III}(TPP)Cl] and 5,10,15,20 *meso*-tetraphenylporphyrinacobalt(II) [Co^{II}(TPP)], using *tert*-butylhydroperoxide as oxidant, in cyclohexane oxidation, under supercritical carbon dioxide (scCO₂). All metalloporphyrins were active catalysts for cyclohexane oxidation in scCO₂ media. The results are presented and discussed based on the effect of changing CO₂ density. In two hours reaction at 0.745 g.cm⁻³, turnovers up to 257, 274 and 145 were observed for [Fe^{III}(TPP)Cl], [Mn^{III}(TPP)Cl] and [Co^{II}(TPP)], respectively. We have also carried out reactions in organic solvents at room temperature and pressure to compare selectivities to those obtained in scCO₂. The catalysts have shown higher selectivities in supercritical media than in organic medium, however the products distribution does not show dependence with CO₂ density, but it seems to be dependent on the nature of the metallic ion. [Co^{II}(TPP)] showed higher selectivity in scCO₂ than the organic medium.

Introdução

Nos últimos anos, os fluidos supercríticos (FSC) vêm conquistando um lugar de destaque na catálise, pois são atrativos como meio reacional devido às suas propriedades singulares. A química fundamental e o fenômeno físico associado com reações em condições supercríticas, especialmente próximo ao ponto crítico são tópicos de grande interesse na literatura (1). Muitas propriedades físicas e de transporte dos FSC são intermediárias entre as dos líquidos e gases (2,3). Dióxido de carbono e água, em condições supercríticas,

são comumente utilizados como meio reacional (1), no qual o CO₂ é mais explorado por conveniência experimental.

O CO₂ (T_c=304,2 K e P_c=7,4 MPa) é um meio versátil para uma variedade de reações catalíticas (4), incluindo polimerização (5), hidroformilação (6-8), hidrogenação (4, 8-10), e processos enzimáticos (11). Este é ambientalmente benigno pois, pode ser totalmente reciclado, possui baixa toxicidade, limitada reatividade (12) e baixo custo, sendo um interessante substituto para os solventes orgânicos convencionais.

Metaloporfirinas sintéticas mimetizam a ação enzimática de monooxigenases e podem catalisar a hidroxilação de alcanos e epoxidação de alquenos (13) usando uma série de oxidantes e uma ampla faixa de condições de reação (14). $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TFPPB}_2)\text{Cl}]$ são conhecidos como catalisadores ativos para oxidação de alcanos e alquenos usando oxigênio molecular em meio orgânico (15-18).

Nosso grupo vem buscando aliar a experiência alcançada em tecnologia supercrítica com os objetivos desenvolvidos em catálise biomimética objetivando a oxidação catalítica do cicloexano. Para tanto, o objetivo deste trabalho se concentra na oxidação catalítica do cicloexano utilizando catalisadores tetrafenilporfíricos de ferro(III), manganês(III) e cobalto(II) (Figura 1) e hidroperóxido de *tert*-butila como agente doador de oxigênio, em meio supercrítico (scCO_2).

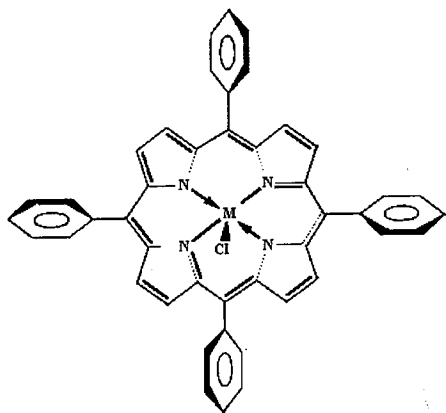


Figura 1. Catalisador Metaloporfirínico $[\text{M}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}} \text{ e } \text{Co}^{\text{II}}$).

Experimental

Materiais

O ligante H_2TPP foi sintetizado e purificado de acordo com o método descrito por Adler e colaboradores (19). A pureza do substrato e a presença de produtos de oxidação foi verificada por cromatografia gasosa. O oxidante hidroperóxido de *tert*-butila (TBHP, 70% em água) foi estocado a 5°C e sua concentração determinada por iodometria.

Síntese dos Complexos Metálicos

Foram preparados três catalisadores a partir do ligante H_2TPP . $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$: a complexação do ligante com ferro foi realizada mediante refluxo do sal

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Cl})_3$ com o ligante H_2TPP , em clorofórmio. A complexação total foi acompanhada por espectroscopia eletrônica. Após a inserção do metal, foi realizada extração com água destilada. A fase orgânica foi resfriada, o que levou a precipitação do composto $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$, o qual foi isolado por filtração. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TPP})]$: para obter o complexo porfírico de cobalto, seguiu-se o mesmo procedimento adotado para a complexação do ferro, conforme trabalho sugerido por Flores em 2002 (20). $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$: A complexação do ligante com manganês ocorreu mediante refluxo do $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl})_2$ com H_2TPP , em ácido acético e anidrido acético, de acordo com metodologia proposta por Fleischer e colaboradores (21). A reação de complexação foi acompanhada espectrofotometricamente.

Caracterização

Os catalisadores foram caracterizados por análise elementar de C, H, N, espectroscopia de infravermelho e eletrônica.

A espectroscopia de infravermelho revelou espectros similares à literatura (22). De modo geral, para os três complexos metálicos ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TPP})]$) observa-se que as principais bandas de absorção aparecem em frequências abaixo de 1600 cm^{-1} , como a banda em 1596 cm^{-1} a qual é característica de complexos TPP (tetrafenilporfíricos) (23,24).

O espectro eletrônico para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ apresentou banda Soret em 417 nm ($\epsilon = 11 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e bandas típicas entre 500 e 700 nm , atribuídas à espécie $\text{Fe}(\text{III})$ porfirina (21, 25, 26). O complexo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TPP})]$ apresenta um espectro eletrônico similar ao do complexo de ferro, com banda Soret em 415 nm ($\epsilon = 20 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e ombro em torno de 440 nm , seguida de banda em 530 nm com ombro em 550 nm , indicando a presença de transições d-d do cobalto. O espectro do complexo $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ foi consistente com a literatura (21, 27, 28) apresentando banda Soret em 478 nm^{-1} ($\epsilon = 10,9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), típico de Mn^{III} porfirina.

Procedimento para as Oxidações Catalíticas

As oxidações em scCO_2 foram realizadas em batelada utilizando-se reator de aço inox 316 (60 mL) fabricado no Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Equilíbrio de Fases/DEQ/UEM, conforme esquema apresentado na Figura 2. O reator foi carregado com o catalisador ($7,0 \times 10^{-4} \text{ M}$), o substrato (0,77M) e o oxidante (0,77 M), sendo em seguida pressurizado com CO_2 na temperatura desejada. Os produtos foram coletados em "traps" com soluções frias de etanol (-5 °C) e analisados por cromatografia gasosa. O tempo reacional de 2 h foi selecionado depois de constatar-se que a conversão permanecia praticamente constante após esse período de tempo (Figura 3).

As reações conduzidas em meio orgânico foram realizadas em balão de 50 mL selado com tampa de borracha, à temperatura ambiente. Ao substrato (0,77M) foi adicionado o solvente (CH_3CN ou *t*-BuOH) e então adicionado o oxidante, sob atmosfera de argônio. No tempo final adicionou-se uma solução saturada de bissulfato de sódio a fim de parar a reação. Os produtos foram extraídos com éter e analisados por cromatografia gasosa.

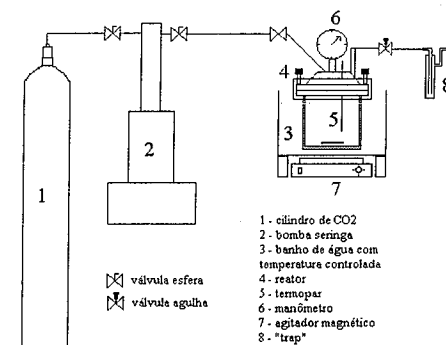


Figura 2. Diagrama esquemático do módulo reacional com scCO_2 .

Resultados e Discussão

Nosso grupo tem explorado a oxidação de cicloexano em scCO_2 catalisada por metaloporfirinas sintéticas do tipo TPP. Em scCO_2 o cicloexano é oxidado a uma mistura de cicloexanol (1) e cicloexanona (2), sendo portanto o número de *turnover* (TON) computado em termos do número de mols de produtos da oxidação pelo número de mols de catalisador: $\text{TON} = n^\circ \text{ de mols}(1+2)/n^\circ \text{ mol de catalisador}$.

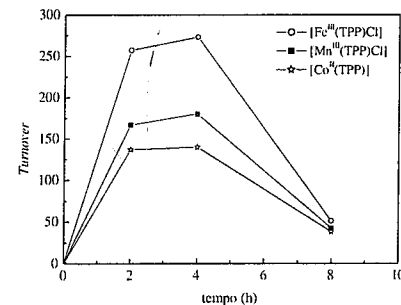


Figura 3. Turnovers versus tempo para oxidação do cicloexano por $[\text{M}(\text{TPP})\text{Cl}]$ em scCO_2 , em que $\text{M} = \text{Fe}(\text{III})$ e $\text{Mn}(\text{III})$ ou $\text{Co}(\text{II})$.

Analisando a Figura 3 constatou-se que para os catalisadores utilizados, os maiores números de *turnover* foram obtidos no tempo reacional de 4 h, porém com pequena diferença para 2 h. Com base nessa constatação, selecionou-se o tempo reacional de 2h, pois o aumento obtido em 4 h não é significativo o suficiente para justificá-lo como tempo reacional já que o aumento no tempo reacional não favoreceu à formação dos produtos de interesse (cicloexanol e cicloexanona). Observa-se que em 8 h o número de *turnover* (TON) cai drasticamente.

As propriedades dos FSC são facilmente compreendidas quando descritas em função da densidade. No entanto, existe uma certa preferência em medir e controlar a temperatura e a pressão ao invés da densidade (29). Equações de estado, entretanto são usualmente otimizadas para descrever pressão de vapor e coeficientes de distribuição de misturas fluidas. Sua capacidade de descrever densidade é limitada, e seu comportamento analítico no ponto crítico é incorreto (30). O conhecimento inadequado da densidade é um fator determinante nos experimentos realizados em solventes supercríticos (29). Por este motivo, nosso grupo resolveu avaliar os resultados obtidos na oxidação em condições supercríticas com base na variação da densidade do CO_2 , a qual já inclui diferenças na temperatura e pressão. Em um trabalho anterior, foi analisado somente o catalisador $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ (31), e assim deu-se início a esse tipo de tratamento. Desta forma, foi possível constatar que a variação na densidade pode provocar uma inversão na distribuição de produtos. No presente trabalho é discutido o efeito da variável densidade sendo estes resultados comparados com os obtidos utilizando-se a variável temperatura, já que esta última é muito discutida na literatura clássica (1, 4, 12, 26, 32).

A densidade do dióxido de carbono no estado supercrítico foi determinada a partir de correlações empíricas sugeridas por Angus et al., 1976 (33).

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos na oxidação do cicloexano em scCO_2 utilizando hidroperóxido de *tert*-butila como oxidante, à $0,745 \text{ g.cm}^{-3}$.

Analisando-se os dados com o catalisador $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ (Tabela 1), verifica-se que a condição que apresentou maior número de *turnovers* foi a 30°C e 90 bar, sendo que esta condição privilegiou a formação da cetona (14,34 %) frente ao álcool (9,05 %). O aumento concomitante da temperatura e da pressão levou a uma queda no número de *turnovers* e uma inversão na razão cetona/álcool, obtendo-se um maior rendimento deste último (12,05 %) frente a cetona (8,32 %).

No tocante ao composto $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ observa-se um comportamento inverso daquele apresentado pelo catalisador $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$, no que concerne ao número de *turnover*, sendo o seu valor aumentado com o aumento da temperatura e da pressão. Enquanto que no catalisador $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ a cetona é produzida em maior rendimento do que o álcool em condições de baixa temperatura e pressão, com o $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$, o álcool é formado em maior rendimento. A elevação da temperatura e da

pressão provoca o aumento do rendimento dos dois produtos.

Tabela 1. Oxidação do ciclohexano scCO_2 à $0,745 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Catalisador	T(°C)	P (bar)	% ol	% ona	TON
[Fe ^{III} (TPP)Cl]	30	90	9,05	14,34	257
	40	130	11,09	11,34	247
	60	214	12,05	8,32	224
[Mn ^{III} (TPP)Cl]	30	90	8,49	4,81	146
	40	130	8,73	8,52	190
	60	214	13,19	11,16	268
[Co ^{II} (TPP)]	30	90	6,85	1,21	89
	40	130	11,75	1,56	146
	60	214	8,62	4,55	145

Produtos de oxidação do ciclohexano (substrato): cicloexanol e cicloexanona;

% ol: rendimento de cicloexanol; % ona: rendimento de cicloexanona e TON: número de *turnover*.

Razão substrato/catalisador/ oxidante: 1100/1/1100.

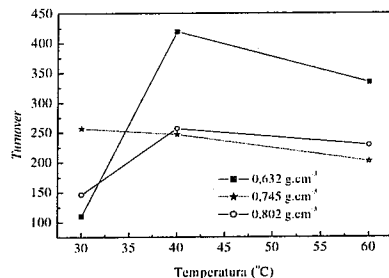
O composto [Co^{II}(TPP)] foi o que apresentou o menor rendimento no que se refere aos números de *turnovers*. Contudo, na condição de 40°C e 130 bar, foi o que apresentou a maior especificidade para a formação do álcool (11,75%) frente a cetona (1,56%).

Os resultados apresentados na Tabela 1 refletem de fato que as variáveis temperatura e pressão não podem somente ser consideradas dentro de uma variação na densidade, porém, observa-se também uma nova variável de influência no sistema: o fon metálico utilizado.

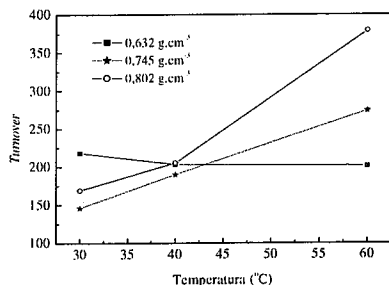
A oxidação de hidrocarbonetos catalisada por metais de transição em presença de hidroperóxidos é objeto de estudo em diversos trabalhos descritos na literatura (34, 35). Os processos catalíticos podem envolver a formação de radicais ou a formação de espécies iônicas, sendo que o metal contribui para aumentar a eletrofilicidade do hidroperóxido (36). Ions metálicos com baixo potencial redox e seu orbital d(z²) vazio ou parcialmente vazio favorecem a formação de intermediário tal como [O=Mⁿ⁺(Porfirina)] (37). Como resultado, Mn^{III} (d⁴), Fe^{III} (d⁵) e Co^{II} (d⁷) apresentam alta atividade catalítica. Espera-se portanto que a eficiência catalítica atribuída a cada um desses metais esteja relacionada com o efeito do tamanho do fon metálico, sua acidez de Lewis, bem como o ligante ao qual encontra-se inserido.

A fim de melhor explorar os resultados apresentados na Tabela 1, foram construídos gráficos comparativos para os três catalisadores empregados. Tais gráficos fazem uma análise do número de *turnover* com a

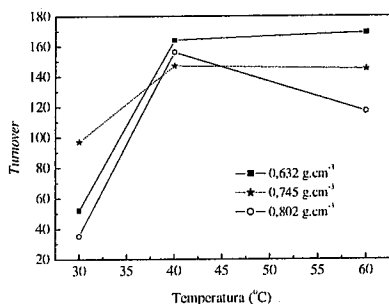
densidade e temperatura do sistema e podem ser visualizados na Figura 4.



(a)



(b)



(c)

Figura 4. Turnovers versus temperatura para oxidação do ciclohexano em diferentes densidades do scCO_2 . (a) [Fe^{III}(TPP)Cl]; (b) [Mn^{III}(TPP)Cl], (c) [Co^{II}(TPP)].

Mediante observação da Figura 4 é fácil verificar a influência do fon metálico. Observa-se que para os complexos de ferro e cobalto, o aumento da temperatura não favorece melhores *turnovers*, enquanto que para o composto de manganês, o aumento da temperatura provoca um aumento significativo do número de *turnover*. Observa-se ainda que esse comportamento acontece em diferentes densidades, por exemplo, para o complexo de ferro, melhores resultados em termos de *turnover* são obtidos à 40°C e $0,632 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Da mesma forma que o complexo de ferro, o catalisador [Co^{II}(TPP)] apresenta melhores *turnovers* à 40°C e $0,632 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ enquanto que o complexo [Mn^{III}(TPP)Cl] fornece seus melhores resultados à 60°C e $0,802 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Tabela 2. Comparação do desempenho da Reação de Oxidação do ciclohexano em acetonitrila e scCO_2 em 2 h de reação.

Solvente	Catalisador	Rendimento		Turnover
		ol, %	ona, %	
CH ₃ CN	[Fe ^{III} (TPP)Cl]	0,61	1,16	15
ScCO ₂	[Fe ^{III} (TPP)Cl]	11,9	11,34	380
CH ₃ CN	[Mn ^{III} (TPP)Cl]	18,6	6,12	418
ScCO ₂	[Mn ^{III} (TPP)Cl]	8,73	8,52	292
CH ₃ CN	[Co ^{II} (TPP)]	1,74	4,98	114
ScCO ₂	[Co ^{II} (TPP)]	12,02	1,35	226

$\rho_{\text{CO}_2} = 0,745 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
ol: cicloexanol; ona: cicloexanona.
Razão substrato/oxidante/catalisador: 1100/1100/1

O fato do catalisador de manganês apresentar comportamento totalmente diferente dos demais catalisadores pode estar relacionado a uma mudança no mecanismo em maiores densidades de scCO_2 (38) do que a uma mudança no estado molecular do catalisador. Provavelmente, em maiores densidades, o uso do fon manganês interfere no ciclo catalítico das espécies catiônicas, diminuindo a taxa de formação de intermediários oxo-metálicos. O efeito da solvatação, entretanto, deve ter um papel no estado de transição favorecendo a transferência de oxigênio. Além disso, deve-se considerar que a solvatação com scCO_2 que não varia tão drasticamente com a constante dielétrica (39). Em scCO_2 a constante dielétrica varia somente de 1,0 para 1,5 enquanto a densidade varia de 0,0 a 0,8 (40), logo, efeitos devido a pequenas mudanças na densidade não são esperados a levar a mudanças significativas no rendimento. Entretanto, algumas mudanças foram observadas no presente trabalho. Além disso, o efeito do

aumento da densidade parece levar a um aumento do rendimento total depois de 2 h de reação.

Os resultados apresentados acima podem ser confrontados com resultados obtidos em meio orgânico e a partir de então, notamos uma grande influência do meio utilizado, sendo o fluido supercrítico um promissor solvente a ser explorado. A Tabela 2 apresenta uma comparação dos resultados obtidos com scCO_2 em condições razoáveis de T e P ($\rho = 0,745 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e reações conduzidas em acetonitrila como solvente orgânico à temperatura ambiente.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 2 nota-se que para o complexo de manganês, nestas condições, o scCO_2 não se faz um meio propício para oxidar o ciclohexano eficientemente, porém, para os demais catalisadores, observa-se um aumento significativo do *turnover*, com rendimento extraordinariamente superiores aos obtidos em meio orgânico e, no caso do catalisador [Co^{II}(TPP)], com alta seletividade à formação de álcool.

Conclusões

Os resultados indicam a seguinte ordem decrescente de eficiência catalítica (TON): [Fe^{III}(TPP)Cl] > [Mn^{III}(TPP)Cl] > [Co^{II}(TPP)], à temperaturas de 30 e 40°C. O aumento da temperatura com consequente aumento substancial da pressão leva a uma alteração nessa ordem de eficiência: [Mn^{III}(TPP)Cl] > [Fe^{III}(TPP)Cl] > [Co^{II}(TPP)].

Com base nos resultados apresentados, pode-se dizer que a ativação catalítica das diferentes metaloporfirinas foi influenciada pela estabilidade da valência dos átomos metálicos, pela temperatura e pressão empregadas.

Ao contrário do que acontece em meio orgânico, na qual apresenta baixa atividade catalítica, o catalisador [Co^{II}(TPP)] apresentou maior seletividade que os catalisadores [Fe^{III}(TPP)Cl] e [Mn^{III}(TPP)Cl], favorecendo maior formação de álcool.

O dióxido de carbono em condições supercríticas pode e deve ser utilizado como meio reacional para a oxidação do ciclohexano utilizando hidroperóxido de *tert*-butila como agente oxidante e principalmente os catalisadores tetrafenilporfíricos de ferro (III) e cobalto (II), tendo em vista que estes apresentam um melhor rendimento em scCO_2 do que em acetonitrila.

A reação em scCO_2 se mostrou dependente não só da densidade como também do fon metálico utilizado na síntese do catalisador.

Agradecimentos

CAPES, FAPERJ, CNPq, PRONEX, FUJB.

Referências Bibliográficas

1. P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, E. E. Brock *AIChE Journal* **1995**, 41, 1723.
2. P. A. Mueller, G. Storti, M. Morbidelli, *Chemical Engineering Science* **2005**, 60, 1911.
3. M. Caravati, J. Greenwaldt, A. Baiker **2004**, 91-92, 1.
4. P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori *Science*, **1995**, 269, 1065.
5. J. M. DeSimone, E. E. Maury, Y. Z. Menecelolu, J. B. McClain, T. J. Romack, J. R. Combes *Science* **1994**, 265, 356.
6. R. J. Klingler, J. W. Rathke *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4772.
7. M. Chatterjee, T. Iwasaki, Y. Onodera, H. Hayashi, Y. Ikushima, T. Nagae, T. Ebina, *Applied Clay Science* **2004**, 25, 195.
8. F. Zhao, Y. Ikushima, M. Arai, *Catalysis Today* **2004**, 93, 439.
9. M. J. Burk, S. Feng, M. F. Gross, W. Tumas *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8277.
10. P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8851.
11. P. G. Jessop, F. Joó, Chih-C. Tai, *Coord. Chemical Rev.* **2004**, 248, 2425.
12. E. R. Birnbaum, R. M. Le Laucher, A. C. Horton, W. Tumas, *Journal of Mol. Catalysis A: Chemical* **1999**, 139, 11.
13. F. C. Skrobot, A. A. Valente, G. Neves, I. Rosa, J. Rocha, J. A. S. Cavaleiro, *Journal Mol. Cat. A* **2003**, 201, 211.
14. B. Meunier *Chem. Rev.* **1992** 92, 1411.
15. E. R. Birnbaum, M. W. Grinstaff, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, H. B. Gray, *Journal Mol. Catalysis A* **1995**, 104, L119.
16. P. E. Ellis Jr., J. E. Lyons, *Cat. Lett.* **1989**, 3, 389.
17. P. E. Ellis Jr., J. E. Lyons, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 181.
18. P. E. Ellis Jr., J. E. Lyons, *Cat. Lett.* **1991**, 8, 45.
19. A. D. Adler, R. R. Longo, J. D. A. Finarelli, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
20. M. T. Flores, *The Bioinorganic Chemistry of Cobalt porphyrins*, acessado em 28/08/2002 in: <<http://www.chem.arizona.edu/courseweb/011/CHEM4121/bioinorganicCoTPP.html>>.
21. E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3162.
22. I. S. Butler, A. A. Ismail, D. Mansuy, J. C. Chottard, J. P. Battioni, *Spectrochimica Acta A* **1986**, 42A, 1155.
23. D. W. Thomas, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5114.
24. H. Oshio, T. Ama, T. Watanabe, J. Kincaid, K. Nakamoto, *Spectrochimica Acta A* **1984**, 40, 863.
25. K. Hatano, M. K. Safo, F. A. Walker, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1643.
26. J. T. Groves, V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 107, 2177.
27. L. J. Boucher, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2725.
28. Y. Iamamoto, M. D. Assis, K. J. Ciuffi, C. M. C. Prado, B. Z. Prellwitz, M. Moraes, O. R. Nascimento, H. C. Sacco, *J. Mol. Catalysis A* **1997**, 116, 365.
29. E. Kiran, P. G. Debenedetti, C. Peters, *Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2000**.
30. S. I. Sandler, *Equations of State for Phase Equilibria Computations*, **1994**.
31. M. H. N. Olsen, G. C. Salomão, V. Drago, C. Fernandes, A. Horn Jr. L. Cardozo-Filho, O. A. C. Antunes, *The Journal of Supercritical Fluids* **2005**, **34**, 119-124.
32. B. Kerler, A. Martin, *Catalysis Today* **2000**, 61, 9.
33. S. Angus, B. Armstrong, K. M. de Reuck, *International Thermodynamic Tables of the Fluid State Volum 3 – Carbene Dioxide* **1976**.
34. J. K. Kochi, *Science* **1967**, 155, 415.
35. W. A. Waters, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 4, 307.
36. U. Schuchardt, R. Pereira, M. Rufo, *J. Mol. Catal. A* **1998**, 135, 257.
37. L-N.Ji, M. Liu, A-K. Hsieh, T. S. Andy Hor, *J. Mol. Catal. A* **1991**, 70, 247.
38. L. F. Lima, L. Cardozo-Filho, P. A. Arroyo, H. Márquez-Alvarez, O. A. C. Antunes, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2005**.
39. P. E. Savage, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 603.
40. S. Piazza, A. Galia, V. Iaia, G. Filardo in 6th International Symposium on Supercritical Fluids, ISASF, **2003**, Versailles, France.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Estudo de espécies intermediárias obtidas em reações de catálise homogênea de oxidação de ciclohexano por iodosilbenzeno catalisada por diferentes Mn(III)porfirinas de segunda geração.

Geraldo Roberto Friedermann*, Matilde Halma, Kelly Aparecida Dias F. Castro, Alesandro Bail, Guilherme Sippel Machado, Antonio Sálvio Mangrich, Sueli Maria Drechsel, Shirley Nakagaki*.

Depto. de Química, UFPR, Centro Politécnico, C.P. 19084, CEP 81531-990, Curitiba, PR
gfr@quimica.ufpr.br, shirley@quimica.ufpr.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho, as espécies intermediárias produzidas na reação do oxidante iodosilbenzeno e quatro porfirinas de manganês de primeira e segunda geração, foram estudadas através de registros de espectros eletrônicos (UV-Vis) sucessivos durante a oxidação de ciclohexano. Observou-se que o rendimento dos produtos de oxidação, bem como o tempo de vida das espécies catalíticas ativas e a destruição dos catalisadores são dependentes das modificações estruturais de cada ligante porfirina.

The homogenous catalysis reaction of cyclohexane oxidation was UV-Vis monitored, and the catalytic species of four different Manganese (III) porphyrins of first and second generation was identified. It was observed that the yield of the oxidations products and the catalyst destruction were influenced by the structural modification of the catalyst molecule.

Introdução

Metaloporfirinas, tetraazaanelenos e ftalocianinas de manganês apresentam a capacidade de mimetizar o comportamento catalítico de diferentes sistemas biológicos. Em especial, existem muitos estudos para mimetizar algumas funções de sistemas vivos contendo protoporfirina IX (1-2). Neste sentido, diferentes metaloporfirinas sintéticas são utilizadas como catalisadores tanto na catálise homogênea quanto heterogênea (1-2), muitas vezes em estudos visando mimetizar as funções biológicas de monooxigenases dependentes do citocromo P-450. Além disso, o uso de metaloporfirinas se estende a sensores em química analítica, terapia fotodinâmica de câncer, entre outras aplicações de interesse biológico e industrial (3-4).

Nas reações de catálise utilizando metaloporfirinas, a formação do complexo metálico de alta valência (suposta espécie catalítica ativa), através da reação de metaloporfirinas com um doador de oxigênio, depende da natureza do oxidante bem como da estrutura da metaloporfirina (5-9).

Diversos doadores de oxigênio, como por exemplo, iodosilbenzeno, hipoclorito de sódio, oxigênio molecular

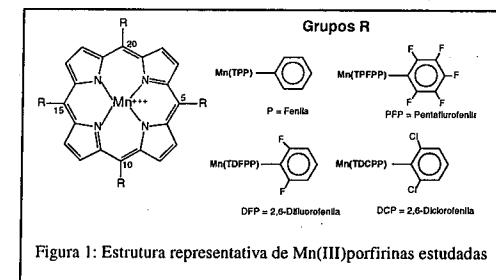


Figura 1: Estrutura representativa de Mn(III)porfirinas estudadas

(na presença de fontes de elétrons), ânion superóxido, peróxidos de alquila, peróxido de hidrogênio, amina N-óxidos e persulfato ácido de potássio (KHS₂O₈), têm sido utilizados.

A investigação das espécies intermediárias observadas durante os processos catalíticos tem levado ao entendimento e modelagem de novos e mais eficientes catalisadores.

Neste trabalho foram estudadas as espécies intermediárias formadas durante os processos de oxidação química do substrato cicloexano, por iodossilbenzeno (PhIO) catalisada por quatro diferentes Mn(III)porfirinas (MnPor) de primeira e segunda geração (Figura 1): Mn(TPP), Mn(TDCPP), Mn(TDFPP) e Mn(TPFPP). As espécies formadas foram monitoradas através do registro sucessivo de espectros eletrônicos na região do UV-Vis. A atividade catalítica das diferentes metaloporfirinas foi investigada comparativamente pela análise da produção de cicloexanol e cicloexanona.

Experimental

As porfirinas (Por) e seus complexos metalados com íons de manganês (III) (MnPor) foram obtidas a partir de métodos já descrito anteriormente (10). Para os experimentos de monitoramento das reações de catálise de oxidação de cicloexano por iodossilbenzeno utilizando a espectroscopia eletrônica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), soluções de cada MnPor (5×10^{-5} mol/L) foram preparadas em acetonitrila. Foi preparado também uma suspensão de PhIO em acetonitrila ($\sim 2 \times 10^{-2}$ mol/L, dispersada em banho de ultra-som). Para cada experimento, 400 μ L de solução da manganês porfirina e 3 μ L de substrato foram colocados em uma célula de quartzo com 0,2 cm de caminho óptico posicionada no espectrofotômetro (HP-8452 diode array) configurado para registrar espectros a cada 10 segundos. A suspensão do oxidante foi adicionada após o registro do primeiro espectro. Quanto ao oxidante foram feitos dois tipos experimentos: a) experimentos com uma única adição do oxidante na proporção molar de 1:20 de MnPor:oxidante e b) experimentos com a adição do oxidante realizada em três vezes onde a cada 20 minutos uma adição do oxidante foi feita de tal forma a se obter proporção molar MnPor:oxidante semelhante a 1:7. Após o tempo de reação uma alíquota de 400 μ L da solução de reação foi separada e os produtos de reação determinados e quantificados através de cromatografia gasosa (CG). Efetuaram-se também reações de oxidação do cicloexano sem monitoramento das espécies intermediárias por UV-Vis. Os experimentos foram realizados mantendo-se a relação molar MnPor:oxidante em 1:10 ou 1:100. Em uma reação típica, aqui denominada catálise convencional, a MnPor sólida e o iodossilbenzeno sólido foram adicionados a um frasco reator de 2,0 mL. Foi adicionado então o solvente acetonitrila e o substrato cicloexano. A reação ocorreu durante uma hora e foi encerrada após inibição do excesso de PhIO pela adição de sulfato de sódio. Os produtos de reação foram analisados por CG.

Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra os espectros eletrônicos na região do UV-Vis obtidos na reação de oxidação de cicloexano

catalisada por Mn(TPP) durante 60 minutos com adição gradual de oxidante (em 3 partes).

Após adição do oxidante observa-se o desaparecimento da banda característica da MnPor a 474 nm (Banda Soret) e o aparecimento de uma nova banda a 422 nm.

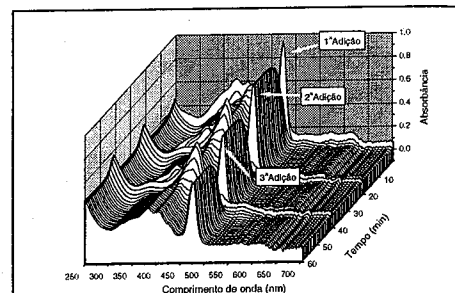


Figura 2 – Monitoramento por UV-Vis da reação de oxidação de cicloexano por PhIO catalisada por Mn(TPP).

As características espectrais observadas foram atribuída a possível espécie catalítica ativa, uma espécie de manganês(IV)porfirina contendo radical π -cátion no anel porfirínico (11-12).

Após o consumo do oxidante observou-se o reaparecimento da banda a 474 nm com concomitante desaparecimento da banda a 422 nm sugerindo a existência de um ciclo catalítico envolvendo a espécie com estas características espectrais. Este processo foi observado para novas adições de oxidante, no entanto a total recuperação da intensidade da banda Soret inicial a 474 nm não foi observada indicando destruição parcial

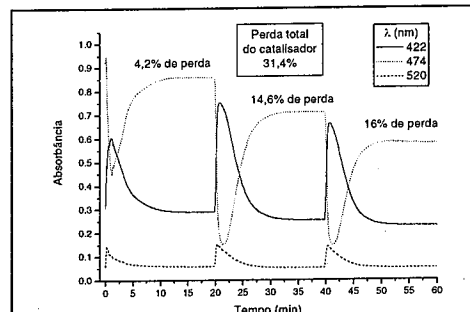


Figura 3 – Comportamento das principais bandas na reação de oxidação do cicloexano por Mn(TDFPP) com PhIO/ACN.

do catalisador Mn(TPP) durante a reação de catálise como pode ser melhor observado na Figura 3. Comportamento semelhante foi observado para as outras

MnPor, no entanto, diferentes graus de destruição do catalisador foram observados para as diferentes porfirinas.

Na Figura 3 é mostrado um gráfico (absorbância X tempo) com o comportamento das principais bandas monitoradas no experimento.

Observa-se que a banda em 422 nm referente à espécie catalítica ativa apresenta sua intensidade máxima imediatamente após a adição da suspensão de oxidante (30 s), perdendo intensidade com o tempo. Inversamente, a banda em 474 nm vai sendo intensificada até se estabilizar sugerindo que a espécie referente a esta espécie foi recuperada. A diferença entre a absorbância inicial e final da espécie com a banda em 474 nm, permitiu o cálculo da destruição do catalisador (considerando-se os ajustes necessários ao efeito da diluição pela adição da suspensão de oxidante).

Levantou-se a hipótese de que o uso da suspensão do oxidante em acetonitrila poderia estar limitando a ação catalítica das metaloporfirinas devido a baixa solubilidade do iodossilbenzeno neste solvente.

Com o intuito de investigar este fato, foram realizados também experimentos com a solução do iodossilbenzeno preparada em uma mínima quantidade de metanol e posteriormente diluída com acetonitrila.

Os experimentos de oxidação do cicloexano foram repetidos com esta nova solução de iodossilbenzeno para os catalisadores Mn(TPP) e Mn(TPFPP), os quais apresentaram um aumento em torno de 20 vezes no tempo de permanência da espécie catalítica ativa (banda em 422 nm) como pode ser observado na Figura 4, sem contudo melhorar o rendimento dos produtos de

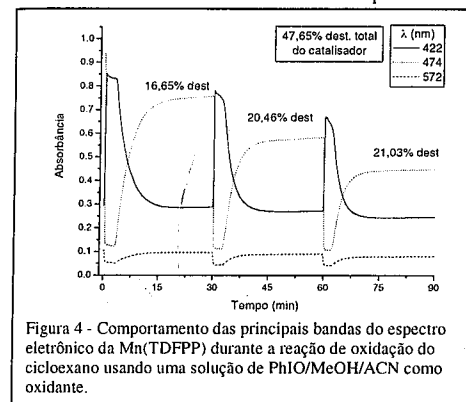


Figura 4 – Comportamento das principais bandas do espectro eletrônico da Mn(TDFPP) durante a reação de oxidação do cicloexano usando uma solução de PhIO/MeOH/ACN como oxidante.

oxidação, sugerindo que a solubilidade prévia do oxidante no meio de reação não parece ser um fator decisivo na atividade catalítica das metaloporfirinas estudadas aqui.

Também foi observado um aumento, em cerca de duas vezes, na destruição do catalisador para todas as manganês porfirinas investigadas. Estudos mostram que

o metanol, mesmo em pequenas proporções, pode se coordenar axialmente com as manganês porfirinas (13). Este fato poderia mudar a conformação da molécula, alterando sua atividade como catalisador.

Os resultados observados com o uso do oxidante em solução MeOH/ACN para estas duas manganês porfirinas [Mn(TPP) e Mn(TPFPP)] sugerem que a liberação gradual de oxidante para o meio onde se encontra o catalisador (devido a sua baixa solubilidade) pode ser usada como estratégia para proteger o catalisador contra um excesso de oxidante no meio reacional.

A produção de cicloexanol e cicloexanona foi monitorada para cada experimento e é apresentada na Tabela 1. Os maiores rendimentos de cicloexanol foram obtidos com a Mn(TDFPP) que também apresentou maior tempo de vida da espécie catalítica ativa e menor grau de destruição do catalisador. Observa-se também nos resultados apresentados na Tabela 1, que a Mn(TDFPP) é a porfirina que mostra a maior seletividade das reações para a produção do cicloexanol se comparado ao produto cicloexanona.

Contrastando com este resultado, a Mn(TPP), apresentou o menor rendimento de cicloexanol, o maior grau de destruição do catalisador e a menor seletividade cicloexanol/cicloexanona. Tais resultados mostram uma relação entre a estrutura do ligante e a estabilidade do catalisador (14-15).

Tabela 1: Resultado da oxidação do cicloexano monitorado por UV-Vis.

MnPorfirina	Uma adição de PhIO (1:20)			Três adições de PhIO (1:7)		
	C-OL (%)	C-ONA (%)	Dest. Cat. %	C-OL (%)	C-ONA (%)	Dest. Cat. %
Mn(TPP)	20	18	18	22	20	30
Mn(TDCPP)	28	21	8	34	23	10
Mn(TDFPP)	30	18	4	42	26	2
Mn(TPFPP)	27	22	8	32	29	14

Rendimentos baseados na quantidade de PhIO adicionado.

As porfirinas de segunda geração são mais robustas em relação à destruição do anel porfirínico por processos oxidativos (12,14).

Tal robustez é conferida pela adição de grupos halogênicos nos substituintes periféricos do anel que removem densidade eletrônica do anel porfirínico estabilizando a espécie catalítica ativa de alta valência protegendo o anel porfirínico de ataques oxidativos (12,14). No entanto, foi observado neste trabalho que a extensiva halogenação dos grupos periféricos na Mn(TPFPP) não conferiu maior eficiência a MnPor (rendimento de reação de 27%).

Por outro lado, quando se analisa os resultados obtidos na catálise convencional (Tabela 2), observa-se que em uma maior proporção molar catalisador:oxidante

(MnPor:PhIO = 1:100) a única manganês porfirina a mostrar eficiência catalítica foi a mais halogenada Mn(TPFPP) (25%) se comparado às outras MnPor na mesma condição, sugerindo assim que este catalisador pode ser mais resistente a destruição em condições mais drásticas de catálise.

Tabela 2: Resultado da oxidação do cicloexano obtidos na catálise convencional

MnPorfirina	MnPor: PhIO (proporção molar)			
	(1:10)		(1:100)	
	(%) C-OL	(%) C-ONA	(%) C-OL	(%) C-ONA
Mn(TPP)	19	18	5	12
Mn(TDCPP)	43	14	10	6
Mn(TDFPP)	42	18	11	5
Mn(TPFPP)	38	17	25	18

Rendimentos baseados na quantidade de PhIO adicionado.

A adição gradual do oxidante ao meio reacional nos experimentos de catálise homogênea (Tabela 1, três adições de PhIO) mostrou que esta pode ser uma estratégia para remediar os efeitos de perda do catalisador (destruição) no intuito de maximizar a eficiência de reação quando se utilizam catalisadores pouco resistentes a destruição oxidativa.

Conclusões

Foram apresentados os resultados de catálise de oxidação de cicloexano com diferentes Manganês(III) porfirinas de primeira e segunda geração. As reações foram realizadas monitorando as características do espectro eletrônico na região do UV-Vis das espécies intermediárias envolvidas na reação. Observou-se grande dependência da eficiência catalítica com relação à estrutura do complexo assim como a destruição do catalisador. A adição gradual de oxidante mostrou ser uma alternativa para minimizar o problema da destruição do catalisador e maximizar o rendimento de catálise. O uso de um solvente onde o oxidante é mais solúvel não aumentou os rendimentos de catálise e por outro lado observou-se um aumento na destruição do catalisador, indicando que a disponibilização lenta do oxidante é uma estratégia que pode ser estudada para minimizar as perdas de catalisador quando a manganês porfirina não é resistente a destruição oxidativa.

Agradecimentos

Fundação Araucária, PRONEX, CAPES, CNPq, UFPR.

Referências Bibliográficas

- 1-Mansuy, D., Pure Appl. Chem., **1990**, 62, 741.
- 2-Naik, R.; Joshi, P.; Umbarkar, S.; Deshpande, R. K. Comm. Cat., **2005**, 6, 125.

- 3- Bonnet, R., Chem. Soc. Rev. **1995**, 24, 19.
- 4- Arimura, T., J. Synthetic Org. Chem. Japan, **1997**, 55, 557.
- 5-Guengerich, F. P., MacDonald, T. C., Acc. Chem. Res., **1984**, 17, 9.
- 6- Assis, M. D., Doro, F. G., Lindsay-Smith, J. R., J. Mol. Catal. A: Chem., **2000**, 164, 97.
- 7- Montanari, F., Pure & Appl. Chem., **1994**, 66, 1519.
- 8- Groves, J. T., McMurry, T. J.; Cytochrome P-450, Structure, Mechanism and Biochemistry, Ed. Plenum.Press (1986).
- 9- Nakagaki, S.; Benedito, F. L.; Wypych, F., J. Mol. Catal. A: Chem., **2004**, 217, 121.
- 10- Hill, C.; Schardt, B., J. Am. Chem. Soc., **1980**, 102, 6375.
- 11- Li, Z.; Xia, C-G., J. Mol. Catal. A: Chem., **2004**, 214, 95.
- 12- Dolphin, D.; Traylor, T. G.; Xie, L. Y., Acc. Chem. Res., **1997**, 30, 251.
- 13- Mu, X. H.; Schultz, F. A., Inorg. Chem., **1992**, 31, 3351.
- 14-Spyroulias, G.; Despotopoulos, A.; Raptoulou, C.; Terzis, A.; Montauzon, D.; Poilblanc, R.; Coutsolelos, A., Inorg. Chem., **2002**, 41, 2648.
- 15-Kadish, K.; Lin, M.; Van Caemelbecke, E.; De Stefano, G.; Medforth, C.; Nurco, D.; Nelson, N.; Krattinger, B.; Muzzi, C.; Jaquinod, L.; Xu, Y.; Shyr, D.; Smith, K.; Shelnett, J., Inorg. Chem., **2002**, 41, 6673.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Hidroformilação do Linalol Catalisada por Complexo de Ródio

José G. da Silva, Humberto J. V. Barros, Eduardo N. dos Santos e Elena V. Gusevskaya*

Departamento de Química - ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31.270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil. elena@ufmg.br

Resumo-Abstract

A transformação do linalol, um álcool monoterpênico, via hidroformilação pode levar a formação de compostos de atrativas propriedades organolépticas. Neste estudo, o linalol foi hidroformilado utilizando catalisadores de ródio e trifenilfosfina como ligante auxiliar. Os principais produtos formados foram o hidroxi-furano 3 e, em meio ácido, o furano metoxilado 5. Tanto a temperatura quanto a quantidade de trifenilfosfina desempenham papel importante na atividade do sistema. Os compostos 3 e 5 sofrem ainda no meio reacional perda de água e metanol – respectivamente – para a formação do dehidrofurano 4. Seletividade combinada para 3 e seus derivados atingiu 90-96%. A caracterização dos principais compostos, ainda inédita na literatura, foi realizada por RMN e CG-EM.

The transformation of linalool, a monoterpene alcohol, via hydroformylation can be a useful pathway for the synthesis of interesting organoleptic compounds. Linalool hydroformylation was performed using rhodium catalysts with triphenylphosphine as auxiliary ligand. The main products formed were hydroxi-furan 3 and, in the presence of acid, methoxylated furan 5. Both the temperature and PPh₃ concentration play an important role in the system activity. In addition, products 3 and 5 undergo the loss of water and methanol, respectively, originating dihydrofuran 4. A combined selectivity for 3 and its derivatives of up to 90-96% was achieved. The characterization of main products was performed using NMR and GC-MS techniques.

Introdução

A hidroformilação é um processo que consiste na adição de monóxido de carbono e hidrogênio a uma dupla ligação de uma olefina para formar aldeídos, utilizando-se complexos de metais de transição. A funcionalização de compostos orgânicos insaturados representa uma rota promissora na valorização de olefinas naturais. Boa parte dos derivados funcionalizados são materiais importantes para a indústria de fármacos e perfumes (1,2).

Nos últimos anos, o grupo de Catálise Organometálica da UFMG tem desenvolvido pesquisas relacionadas à oxifuncionalização de olefinas de origem natural. Monoterpenos como o mirceno, limoneno e canfeno são alguns exemplos de olefinas que foram estudadas sistematicamente, via reação de hidroformilação, por nosso grupo (3-9).

O linalol (Figura 1), constituinte majoritário do óleo da *Aniba duckeikostermans* conhecida popularmente como Pau Rosa, é um monoterpene alcoólico terciário de cadeia aberta que apresenta duas insaturações, sendo uma delas terminal (10,11). As informações sobre a hidroformilação desta olefina disponível na literatura são extremamente limitadas (1,10). No entanto, o linalol tem

sido largamente usado como composto de partida na síntese de acetato de linalila e hidroxi-aldeídos (1,12). Benaissa e colaboradores (12) estudaram a hidroformilação do linalol, em suporte aquoso e utilizando o complexo [Rh(μ-S'Bu)(CO)(TPPTS)]₂ como precursor catalítico (12). Chalk, por outro lado, fez um estudo com o linalol comparando a diferença existente entre precursores catalíticos de cobalto e de ródio, sendo este último utilizado com grande excesso de trifenilfosfina (1,14).

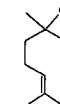


Figura 1. Estrutura do linalol.

Alguns estudos da hidroformilação de álcoois alílicos e/ou insaturados mostram que o aldeído, normalmente formado nesse tipo de reação, sofre ciclização intramolecular formando derivados do tetra-hidrofurano (15-17). Ziolkowski mostrou que a hidroformilação do 3-

buten-ol e do 1-octen-3-ol levou à formação de acetais cíclicos com elevada conversão e seletividade (16).

Neste trabalho foi realizado um estudo da hidroformilação do linalol em fase homogênea com sistemas catalíticos baseados no complexo bis[(μ-acetato) (1,5-ciclooctadieno) ródio (I)] - [Rh(cod)(μ-OAc)]₂ e trifenílfosfina como ligante auxiliar. Também foram identificados e caracterizados os principais dos produtos obtidos por Ressonância Magnética Nuclear, até então não descritos na literatura. As condições foram variadas sistematicamente visando à otimização da atividade e da seletividade do sistema.

Experimental

Os reagentes utilizados foram obtidos de fonte comercial (Aldrich) exceto o bis[(μ-acetato)(1,5-ciclooctadieno)ródio(I)] - [Rh(cod)(μ-OAc)]₂, que foi sintetizado conforme método descrito na literatura (13). O tolueno foi purificado sob refluxo com sódio/benzofenona por 8 h e destilado em atmosfera de argônio.

Para realização de um experimento típico de hidroformilação, uma solução contendo os reagentes - precursor catalítico, ligante trifenílfosfina e dodecano como padrão interno - é preparada e transferida para uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL. Em um dos ensaios realizados foi adicionado 1,0 mL do ácido *p*-toluenossulfonato de piridínio (PTSP) - solução metanólica 0,01 g/mL. A autoclave é pressurizada com mistura de CO/H₂ 1/1 e colocada em banho de silicone termostaticado sob agitação magnética. Depois de concluída a reação, a autoclave é resfriada e despressurizada lentamente para retirada do excesso de CO/H₂. As reações foram monitoradas por cromatografia gasosa (CG) em um cromatógrafo Shimadzu 14B equipado com uma coluna capilar DB1 - apolar - e com detector de ionização de chama.

Os produtos foram isolados por cromatografia em coluna de sílica, utilizando hexano e diclorometano como eluentes. Os produtos isolados foram identificados por espectrometria de massa acoplada a cromatografia gasosa (espectrômetro Hewlett-Packard MSD 5890 Serie II, operado no modo de impacto eletrônico a 70 eV) e RMN de ¹H e ¹³C (Bruker Avance DRX-400, tetrametilsilano, CDCl₃, experimentos: DEPT, COSY e HMQC).

Caracterização dos produtos

Foram identificados sinais de RMN de dois isômeros, um *cis*- e outro *trans*-, do ciclo furânico em relação ao grupo alquênico nos compostos 3-5. Nas Figuras 2 e 3 são apresentadas as atribuições dos sinais de RMN para um desses isômeros.

5-metil-5-(4-metil-3-pentenil)tetrahydro-2-furanol [3]

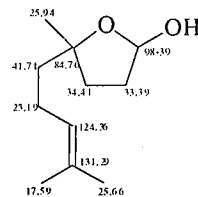


Figura 2. Atribuições de sinais de RMN de ¹³C para os carbonos e hidrogênios do composto 3.

MS (m/z/rel.int.): 184/1 (M⁺); 122/42; 109/37; 107/71; 95/18; 83/65; 69/100; 59/14; 55/86.

2-metil-2-(4-metil-3-pentenil)-2,5-dihidrofurano [4]

MS (m/z/rel.int.) 166/9; 122/30; 109/28; 107/48; 95/31; 91/7; 83/39; 70/11; 69/100; 55/63; 53/41.

5-metoxi-2-metil-2-(4-metil-3-pentenil)tetrahydrofuranol [5]

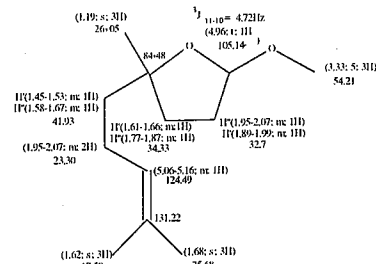


Figura 3. Atribuições de sinais de RMN para os carbonos e hidrogênios do composto 5.

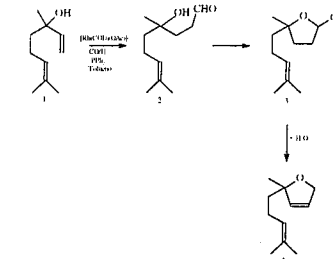
MS (m/z/rel.int.) 198/1; 166/21; 133/3; 122/57; 115/74; 107/66; 95/21; 83/63; 69/100; 97/31; 55/40.

Resultados e Discussão

A hidroformilação do linalol [1] foi estudada utilizando como catalisador o complexo de metal de transição bis[(μ-acetato)(1,5-ciclooctadieno) ródio(I)]. Foi utilizada uma razão do ródio de 1:500 em relação ao substrato, e o ligante PPh₃ a uma razão P/Rh = 5, 50 e 100, com a temperatura variando de 25 a 50 °C a uma pressão de 20 atm. Também foi realizado um

experimento utilizando o *p*-toluenossulfonato de piridínio (PTSP), como agente ácido.

Na Tabela 1 são apresentados os principais resultados obtidos. Na ausência de ácido os principais produtos formados foram o 5-metil-5-(4-metil-3-pentenil)tetrahydro-2-furanol [3] e o 2-metil-2-(4-metil-3-pentenil)-2,5-dihidrofurano [4] (Esquema 1). Variando as condições utilizadas pode-se controlar a distribuição dos produtos e a atividade do sistema. Aumentando-se a temperatura, em sistemas onde foram utilizados uma razão P/Rh = 50 (Ensaio 4-6), observou-se aumento da atividade e alteração da seletividade. A 25 °C e 24 horas de reação (Ensaio 4), apenas 31% do linalol foi convertido. Quando a temperatura do sistema foi elevada para 40 °C (Ensaio 5), em 10 h de reação, 90% do substrato foi consumido, e a 50 °C (Ensaio 6), em apenas 3 h, 95% do linalol havia sido convertido. A 25 °C, o produto majoritário formado foi o 4 com cerca de 60% de seletividade (Ensaio 4). À medida que a temperatura foi elevada para 40-50°C, ocorreu uma oscilação para a formação de 3 entre 36-64%, enquanto a seletividade para 4 permaneceu entre 25-41% (Ensaio 5-6).



Esquema 1: Hidroformilação do linalol.

Este efeito também foi observado quando a relação P/Rh foi menor. Com P/Rh=5, a 40 °C, foram necessárias 21h para que 53% do substrato fosse convertido. A formação do produto 4 também foi predominante, sendo formado em até 80% de seletividade (Ensaio 2). Enquanto a 50 °C, em 6 h de reação, todo o substrato já havia sido consumido, sendo que os produtos 3 e 4 foram formados

Tabela 1. Hidroformilação do linalol catalisada por complexo de ródio^a.

Ensaio	Razão P/Rh	Temperatura / °C	Tempo / h	Conversão / % ^b	Seletividade / % ^b			
					3	4	5	Outros ^c
1 ^d	5	50	23	0	-	-	-	-
			2	2	0	tr	-	-
			4	15	0	80	-	20
2	5	40	6	27	0	54	-	46
			21	53	16	60	-	24
			3	31	32	48	-	20
3	5	50	4	77	38	45	-	17
			6	100	46	40	-	14
			4	10	31	63	-	6
4	50	25	24	31	-	64	-	36
			5	21	48	31	-	21
			4	45	60	27	-	13
5	50	40	6	61	50	37	-	13
			10	90	64	25	-	11
			6	76	45	41	-	14
6	50	50	3	95	44	40	-	16
			4	100	36	40	-	24
			7	200	40	2	11	48
7	200	40	4	22	67	31	-	2
			6	30	67	27	-	6
			22	70	59	30	-	11
8 ^e	50	50	2	88	0	5	86	9
			4	100	6	7	83	4

^a Condições da Reação: [linalol] = 0,3 mol/L; [linalol] / [Rh] = 500; 20 atm; 18 mL de tolueno.

^b Conversão e seletividade determinados por CG.

^c Outros produtos formados, principalmente oligômeros.

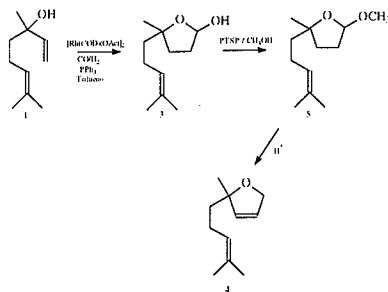
^d Reação sem catalisador.

^e Adição de 1 mL 0,01g/mL de PTSP em metanol.

em quantidades aproximadamente iguais com uma seletividade total da hidroformilação alcançando 86% (Ensaio 3).

Por outro lado, ao compararmos os experimentos efetuados a uma mesma temperatura (40 °C) e com razões P/Rh diferentes (5, 50 e 200; Ensaio 2, 5 e 7) pode-se observar que o aumento da razão da PPh₃/Rh de 5 para 50 elevou a atividade do sistema de 27% para 61% em 6 h de reação (Ensaio 2 e 5). Entretanto, um maior aumento da quantidade de fosfina (P/Rh=200; Ensaio 7) promoveu uma inibição da reação da hidroformilação do linalol acarretando uma conversão de 30% em 6 h. Este fato pode ser atribuído a uma menor disponibilidade de sítios ativos no catalisador devido a presença exagerada de fosfina no meio. Por outro lado, a maior quantidade de fosfina no sistema também favoreceu a formação de **3**, inibindo a oligomerização do linalol que ficou em torno de 10% do substrato convertido (Ensaio 7).

O mecanismo da reação do linalol, na ausência de ácido, pode ser racionalizado da seguinte forma (Esquema 1): assim como esperado, o complexo metálico coordena-se ao linalol pela dupla ligação menos substituída (monossubstituída) seguindo a inserção via anti-Markovnikov da olefina na ligação metal-hidreto, o que leva à formação de um complexo intermediário metal alquila menos impedido estericamente. O fator estérico torna-se preponderante no caso do linalol, uma vez que existem não só duas substituições alílicas – uma metila e uma hidroxila – assim como um excesso do ligante volumoso trifenilfosfina no meio reacional, o que acarreta um aumento na demanda estérica da espécie cataliticamente ativa. Segue-se então a carbonilação e hidrogenólise, completando-se o ciclo catalítico, regenerando o catalisador e levando à formação exclusiva do aldeído linear **2**, que por sua vez sofre imediata ciclização para a formação do furano hidroxilado mais estável **3**. O produto **3**, em leve presença de ácido é desidratado formando o dehidrofurano **4**.



Esquema 2: Hidroformilação do linalol com PTSP.

Em condições ácidas (Ensaio 8) e na presença de metanol, ao se hidroformilar o linalol, foi obtido o 5-metoxi-2-metil-2-(4-metil-3-pentenil)tetrahydrofurano **5** como produto majoritário. Para esse sistema, tanto a atividade como a seletividade foram bastante elevadas. Em apenas 2 horas reacionais, 88% do substrato foi convertido com seletividade para **5** de 86% (Ensaio 8). O furano metoxilado **5** é formado via substituição nucleofílica da hidroxila de **3** (Esquema 2) que sofre em pequena extensão eliminação de metanol – pior grupo abandonador do que a água – levando à formação do dehidrofurano **4** em seletividade de apenas 7%.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que a hidroformilação do linalol utilizando complexo de ródio como catalisador e PPh₃ como ligante auxiliar leva a formação preferencial do hidroxi-furano **3** na ausência de ácido, e do furano metoxilado **5** na presença de PTSP. Os produtos **3** e **5** são provenientes de ciclização imediata do aldeído **2**, o produto primário da hidroformilação do linalol. Estes produtos sofrem perda posterior de água ou de metanol originando dehidrofurano **4**. Dependendo da temperatura e da razão P/Rh, os sistemas estudados foram bastante ativos, promovendo a conversão completa do substrato em apenas 4 horas, e seletivos, mostrando a seletividade combinada para os produtos da hidroformilação de até 95%.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPEMIG.

Referências Bibliográficas

1. A. J. Chalk in *Catalysis of Organic Reactions*, P. N. Rylander, H. Greenfield e R. L. Augustine, Ed.; Marcel Dekker, New York, 1988. Vol. 22, 43-63
2. E. V. Gusevskaya *Quím. Nova*, 2003, 26, 248.
3. A. O. Dias, R. Augusti, E. N. Santos, E. V. Gusevskaya *Tetrahedron Lett.* 1997, 31, 41.
4. E. V. Gusevskaya, E. N. Dos Santos, R. Augusti, A. O. Dias, P. A. Robles-Dutenhefner, C. M. Foca, H. J. V. Barros *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000, 130, 563.
5. L. Rocha, A. O. Dias, E. N. dos Santos, E. V. Gusevskaya *J. Mol. Catal. A-Chem.* 1998, 132, 213.
6. A. C. Silva, K. C. B. Oliveira, E. V. Gusevskaya, E. N. dos Santos *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2002, 179, 133.
7. E. V. Gusevskaya, E. N. Dos Santos, R. Augusti, A. O. Dias, C. M. Foca *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2000, 152, 15.

8. C. M. Foca, E. N. dos Santos, H. J. V. Barros, E. V. Gusevskaya, J. C. Bayón *New Journal of Chemistry*, 2003, 27, 533.
9. H. J. V. Barros, M. L. Ospina, E. N. dos Santos, E. V. Gusevskaya *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003 671, 150.
10. M. Benaissa, U. J. Jáuregui-Haza, I. Nikov, A. M. Wilhelm, H. Delmas *Catalysis Today*, 2003, 79, 419.
11. D. D. Da Silva, G. O. Chierice, M. S. Galhiane, J. S. Chaar, V. E. Mouchrek-Filho *Quím. Nova*, 2003, 26, 461.
12. Bickers, D, et al *Food and Chemical Toxicology*, 2003, 41, 919.
13. J. Chatt; L. M. Venanzi. *J. Chem. Soc.* 1957, 4735.
14. A. J. Chalk in 10th International Congress of Essential Oils, Fragrances and Flavors, Washington DC, 1986 867.
15. K. Nozaki, Wen-ge Li, T. Horiuchi, H. Takaya *Tetrahedron Letters*, 1997, 26, 4611.
16. A. M. Trzeciak, E. Wolszczak, J. J. Ziolkowski *New J. Chem.* 1996, 20, 365.
17. J. T. Sullivan, J. Sadula, B. E. Hanson, R. J. Rosso *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2004, 214, 213.



Hidroformilação do mirceno, limoneno e canfeno empregando Rh/TPPTS/CTCA em sistemas bifásicos água-tolueno

Humberto J. V. Barros¹, Brian E. Hanson², Eduardo N. dos Santos¹ e Elena V. Gusevskaya^{1*}

¹Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Antônio Carlos, 6627, 31.270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil. elena@ufmg.br

²Department of Chemistry, Virginia Tech, Blacksburg, VA, 24061-0212, USA.

Resumo-Abstract

A hidroformilação do mirceno, limoneno e canfeno foi obtida em sistema bifásico água/tolueno contendo o bis-acetato de ciclooctadienorródio(I) como catalisador e utilizando o sal trissódico tris(3-sulfonatofenil)fosfina (TPPTS) como ligante auxiliar em função da concentração do surfactante catiônico cloreto de trimetilcetilamônio (CTCA). Em alguns casos foram observadas conversões superiores aos sistemas similares homogêneos. A concentração ótima do CTCA para a obtenção de uma melhora na reação depende das características conformacionais do substrato. Para o mirceno, um efeito pronunciado é observado quando a concentração do CTCA é de $2,5 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, enquanto para o canfeno, um efeito inibitório é observado mesmo em concentrações menores que $2,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

The rhodium catalyzed hydroformylation of myrcene, limonene, and camphene is achieved in a toluene/water biphasic system employing tris(3-sulfonatophenyl)phosphine, trisodium salt (TPPTS) as ancillary ligand as a function of the cationic surfactant cetyltrimethylammonium chloride (CTCA) concentration. In some cases the observed conversion rates were superior to the similar homogeneous systems. The promotion effect of CTCA and its optimal concentration depends on the conformational characteristics of the substrate. For myrcene, a pronounced promotion effect is observed for CTCA concentrations around 2.5×10^{-2} mol.L⁻¹, whereas for camphene there is an inhibition effect even at concentrations as low as 2.5×10^{-3} mol.L⁻¹.

Introdução

Os terpenos são uma importante família dos produtos naturais que são bastante utilizados na indústria de perfumaria. Uma vez que os aldeídos normalmente apresentam propriedades organolépticas importantes, a hidroformilação de terpenos tem sido estudada em alguma extensão sendo, os principais resultados divulgados em artigos científicos na literatura aberta e em patentes. Nosso grupo de pesquisa tem estudado a hidroformilação de uma série de monoterpenos de origem natural como o mirceno (1), β-pineno (2-4), limoneno (4-5) e canfeno (2,4,6), empregando sistemas catalíticos em fase homogênea compostos de Rh ou a combinação de Pt/Sn na presença de ligantes auxiliares de rósforo (III).

Um dos principais problemas para a aplicação da hidroformilação dos monoterpenos é o fato de os aldeídos formados terem ponto de ebulição relativamente elevado e sua destilação, na presença de catalisadores, pode levar a reações secundárias indesejáveis, assim como ao estresse térmico do catalisador. Uma solução vislumbrada para esse tipo de problema é a utilização de sistemas bifásicos, onde o catalisador permanece

dissolvido na fase aquosa pela utilização de fosfinas solúveis em água como a tris(3-sulfonatofenil)fosfina (TPPTS) e os aldeídos ficam solubilizados na fase orgânica da mistura. A fase aquosa contendo o catalisador é facilmente reciclada por simples decantação antes da destilação (7). Entretanto, essa tecnologia ainda é restrita a poucos substratos olefinicos de cadeia curta como o propeno e o buteno, uma vez que a velocidade da reação, quando utilizadas olefinas de maior peso molecular, é limitada pela transferência de massa entre as fases orgânica e aquosa. Algumas alternativas têm sido colocadas por diversos pesquisadores para contornar o problema da transferência de massa. Alguns deles são as utilizações de co-solventes (8), fosfinas anfífilicas (9), ciclodextrinas modificadas (10), fase aquosa suportada (11) e surfactantes (12-18), sendo este último o que tem apresentado resultados mais efetivos. Surfactantes neutros, aniônicos e mistos já foram empregados com algum sucesso. Entretanto, a utilização de surfactantes catiônicos foi mais efetiva para os sistemas com Rh/fosfina sulfonada, uma vez que sua terminação carregada positivamente fica direcionada para a fase

aquosa favorecendo a aproximação do complexo catalítico – que é negativamente carregado – para a interface onde o substrato pode coordenar-se ao catalisador (15-18).

Neste trabalho foi estudado o efeito do surfactante catiônico CTCA na hidroformilação do mirceno, canfeno e limoneno catalisada por Rh/TPPTS em sistema bifásico água/tolueno.

Experimental

Todos os reagentes foram adquiridos da Aldrich e utilizados como recebidos, exceto pelos reagentes descritos a seguir. Bis-acetato de 1,5-ciclooctadienorródio (I) (19) e TPPTS (20) foram preparados de acordo com procedimentos descritos na literatura. Tolueno foi purificado com sódio/benzofenona e a água deionizada foi desoxigenada antes de sua utilização.

Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa em aparelho CG Shimadzu 17B equipado com coluna capilar Carbowax 20M e detector de ionização em chama. Espectros de RMN foram obtidos em aparelho Bruker CXP-400, utilizando CDCl₃ contendo tetrametilsilano como padrão interno. Os espectros de massa foram obtidos em aparelho HP-MSD 5890/Series II operando a 70 eV.

Em uma experiência padrão são adicionados em um schlenk sob fluxo de nitrogênio gasoso $5,0 \times 10^{-3}$ mmol de [Rh(cod)(μ-OAc)₂], $1,0 \times 10^{-1}$ mmol de TPPTS, 4,0 mmol de substrato, solução aquosa de CTCA $1,2 \times 10^{-3}$ a $3,5 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ (8,0mL) e tolueno (20,0mL). A mistura é pré-agitada por 10 minutos para então ser transferida para uma autoclave de aço. O reator é pressurizado com até 92 atm (CO/H₂=1) e colocado em um banho de silicone termostatizado sob agitação magnética. É realizada amostragem durante o período reacional para acompanhamento cinético da reação. Ao término do período reacional, a mistura é resfriada à temperatura ambiente e o excesso de CO e H₂ é liberado em capela. As amostras e a solução resultante são analisadas por GC e/ou GC-MS e os produtos identificados por EM e RMN de ¹H e ¹³C.

Resultados e Discussão

Hidroformilação do Mirceno

O mirceno [1] é um monoterpene que possui duplas ligações conjugadas, o que o torna menos reativo à reação de hidroformilação, mas por outro lado, o seu estudo fica mais interessante uma vez que aumentam as possibilidades para a formação de produtos, multiplicando-se o desafio de se obter reações ativas e seletivas.

Utilizando condições similares da descrita na literatura para sistemas homogêneos (1), o mirceno foi hidroformilado utilizando a combinação [Rh(cod)(μ-OAc)₂]-TPPTS

– que é solúvel em água – em um sistema bifásico água-tolueno e em a adição do surfactante catiônico CTCA, obtendo-se uma gama de produtos mostrados na Figura 1.

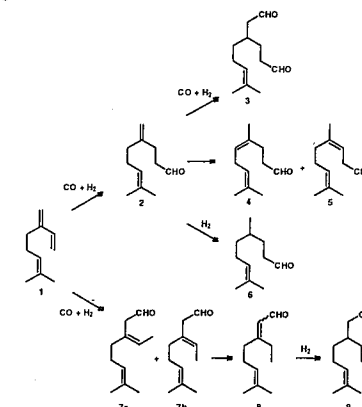


Figura 1. Transformações do mirceno.

Os principais resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Hidroformilação do mirceno [1] catalisado por Rh/TPPTS/CTCA em sistema bifásico água/tolueno^a.

Exp.	Razão CTCA/TPPTS	[CTCA] ^b (10 ² mol.L ⁻¹)	Pressão (atm)	Conversão ^c (%)	Distribuição dos produtos (%)			
					2	7a	7b	Outros
1	-	-	80	0 ^d	-	-	-	-
2	0,1	2,5	80	22	-	39	61	-
3	0,2	5,0	80	50	15	35	50	-
4	0,5	12	80	54	12	37	47	4
5	1,0	25	80	96	14	33	48	5
6	1,4	35	80	79	15	34	48	3
7	1,0	25	44	24	25	34	39	2
8	1,0	25	92	92	21	28	51	-

^a Condições de Reação: mirceno (4,0 mmol), [Rh(cod)(μ-OAc)₂] (1,0 × 10⁻² mmol), TPPTS (1,0 × 10⁻¹ mmol), tolueno (20,0 mL), água (8,0 mL), CO/H₂=1, 80 °C, 24 h.
^b Considerando apenas o volume da fase orgânica.
^c Conversão e seletividade determinadas por GC.
^d Após 72 h.

Na ausência do CTCA, mesmo após 72 h, a 80 °C e 80 atm não foi observada conversão do substrato (Exp. 1). Quando adicionado o surfactante a uma concentração de $2,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, 22% de conversão foi obtido após 24 h de reação (Exp. 2). A conversão do mirceno aumenta até uma concentração máxima de $2,5 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ do CTCA. Nessas condições, a conversão é equivalente às obtidas em sistemas homogêneos (1). Entretanto, um maior aumento da concentração do surfactante leva a diminuição da atividade do sistema. O Gráfico 1 mostra

a conversão do mirceno na reação de hidroformilação em sistema bifásico em função da concentração de CTCA.

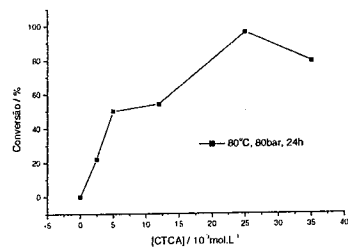


Gráfico 1. Hidroformilação do mirceno catalisada por Rh/TPPTS/CTCA em sistema bifásico água/tolueno.

Li e outros estudaram a hidroformilação do 1-dodecano catalisada por sistemas similares aos estudados por nós (12,13). Foi observado que com o aumento da concentração do surfactante brometo de trimetiletilamônio (BTCA) até uma concentração de $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a velocidade da reação também cresce. A partir desta concentração até a concentração de $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ não foi verificado um aumento na velocidade. A transferência do substrato para a fase aquosa que contem o catalisador é considerada mais eficiente quando são formadas micelas (Figura 2). Li determinou para as suas condições de reação uma concentração micelar crítica (CMC) do surfactante de $0,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Em concentrações maiores, o número de micelas aumenta levando à formação de microemulsões do tipo O/W, onde são observadas pequenas gotículas de óleo na água. A área de interface entre as fases é bem maior em um sistema micelar do que quando formada a microemulsão, o que pode caracterizar uma desaceleração da hidroformilação nas reações onde a microemulsão é formada.

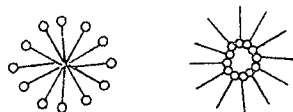


Figura 2. Micela e micela reversa.

No presente trabalho, mesmo as menores concentrações utilizadas de CTCA são maiores que a CMC determinada por Li (Exp. 2) e obtivemos o melhor resultado quando a concentração do surfactante foi de $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (Exp. 5). É interessante notar que Li trabalhou com um sistema composto de 79% de água enquanto nós utilizamos apenas 31%, diferenciando as condições empregadas. No nosso caso 69% do sistema é constituído de compostos orgânicos (olefina + tolueno) o que leva a formação de micelas reversas (Figura 2) ou

mesmo microemulsões do tipo W/O – pequenas gotículas de água no óleo (13). Estudos do grupo de Mao (16,17) mostram que a proporção água/óleo tem um papel importante na hidroformilação do 1-dodecano em sistemas bifásicos e a concentração do BTCA utilizada com melhor resultado foi de $1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, valor esse mais próximo do encontrado neste trabalho.

A partir da concentração ótima encontrada para o surfactante, foi diminuída a pressão total para 44 atm, ocorrendo uma ligeira diminuição da atividade do sistema (Exp. 7). Nos sistemas homogêneos, essa redução não é significativa (1), indicando que a pressão total tem papel mais importante nos sistemas bifásicos provavelmente devido à baixa solubilidade do gás de síntese na água quando comparadas com solventes orgânicos, exigindo-se uma maior pressão parcial para garantir uma concentração suficiente dos gases na fase aquosa ou nas regiões de interface (21). Por outro lado, um aumento da pressão total para 92 atm (Exp. 8) parece não afetar na conversão da olefina.

Como mostrado na Figura 1, reações secundárias podem ocorrer nos sistemas utilizados para hidroformilar o mirceno. A isomerização ou hidrogenação da dupla ligação ou a hidroformilação da segunda olefina levam aos produtos minoritários 3, 4, 5, 6, 8 e 9. No sistema bifásico além desses produtos serem minimizados, também ocorre um aumento significativo da seletividade para 2 (até 25%) quando comparado com o sistema homogêneo tradicional (2%) promovido por Rh/PPh₃.

O caminho que leva aos aldeídos 2 e 7 (7a+7b) começa pela coordenação da dupla ligação monossustituída do mirceno ao complexo de ródio contendo pelo menos uma fosfina, um grupo carbonil e um ligante hidrido para levar a formação de 1a (Figura 2). O ligante hidrido pode ser transferido para o carbono interno originando o complexo 1b que leva a formação do aldeído 2 ou, alternativamente, ser transferido para o carbono terminal gerando o complexo η^1 -alílico 1c, que eventualmente resulta na formação do aldeído 7. Essa segunda rota ocorre preferencialmente, uma vez que a formação de 7 é feita via o complexo η^3 -alílico 1d, bastante estável. Por outro lado, foi mostrado que difosfinas com alto ângulo de mordida ("bite angle") (22), em sistemas homogêneos, tendem a gerar microambientes muito impedidos estericamente ao redor do centro metálico de ródio o que leva a reação a se processar via complexo 1b menos impedido estericamente. Por exemplo, empregando a XANTPHOS, como ligante auxiliar, a seletividade para 2 atingiu 63% quando 81% do mirceno foi convertido (1).

Tanto a diminuição da quantidade de produtos secundários quanto o aumento da seletividade para 2 no sistema bifásico podem ser explicados pela geração de um microambiente carregado estericamente ao redor do centro catalítico (complexo de ródio) no sistema micelar (12). Esse microambiente favorece o caminho de menor

demanda estérica levando à formação de 2. Também é esperado que a coordenação das duplas ligação di- e trissustituídas dos produtos 2 e 7 – estericamente mais im-

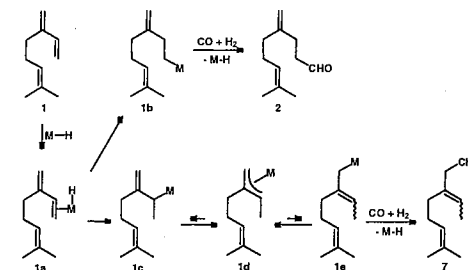


Figura 3. Mecanismo proposto para a formação de 2 e 7.

pedidos – não ocorram em grande extensão, reduzindo a eficiência da transformação dos produtos primários em produtos secundários.

Hidroformilação do Limoneno

A hidroformilação do limoneno [10] levou a formação quase que exclusiva do aldeído 11 (Figura 4).

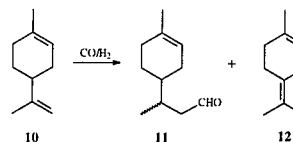


Figura 4. Hidroformilação do limoneno.

Os principais resultados obtidos são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Hidroformilação do limoneno [10] catalisado por Rh/TPPTS/CTCA em sistema bifásico água/tolueno^a.

Exp.	Razão CTCA/TPPTS	[CTCA] ^b / 10 ³ mol.L ⁻¹	Conversão ^c / %	Distribuição dos Produtos / %	
				11	12
9	0		65	94	6
10	0,05	1,2	80	92	8
11	0,1	2,5	86	94	6
12	0,2	5,0	84	97	3
13	0,5	12,0	64	97	3
14	1,0	25,0	33	100	tr.

^a Condições de reação: limoneno (4,0 mmol), [Rh(cod)(μ-OAc)]₂ ($5,0 \times 10^{-3}$ mmol), TPPTS ($1,0 \times 10^{-2}$ mmol), tolueno (20mL), água (8,0mL), 80 atm (CO/H₂=1), 80 °C, 24 h.
^b Considerando apenas o volume da fase aquosa.
^c Conversão e seletividade determinados por CG.

Contrariamente ao mirceno, em qual sistema bifásico não reage na ausência de surfactante, o limoneno foi parcialmente convertido em um sistema água/tolueno (Exp. 9). Pequenas quantidades de CTCA melhoraram a atividade do sistema (Exp. 10-12), mas um aumento da concentração do surfactante para concentrações maiores que $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ levou a uma redução da conversão (Exp. 13-14). O Gráfico 2 mostra conversão do limoneno na reação de hidroformilação em sistema bifásico em função da concentração do surfactante.

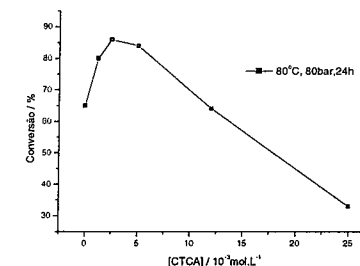


Gráfico 2. Hidroformilação do limoneno catalisada por Rh/TPPTS/CTCA em sistema bifásico água/tolueno.

Um estudo mostra que o propeno na ausência de surfactante reage na interface entre as fases de um sistema bifásico (32), o que nos leva a crer que na ausência de CTCA a reação ocorra na interface água-tolueno. Hanson et al., por sua vez, mostrou que em sistema contendo BTCA e TPPTS, ocorre uma interação específica entre a TPPTS e a superfície da micela positivamente carregada (15). Isto implica que a concentração do complexo de ródio coordenada com a TPPTS (negativamente carregada) deve estar aumentada na interface água-meio orgânico nos sistemas bifásicos contendo o surfactante. Em princípio, isto deve favorecer a interação do substrato com o catalisador. Entretanto, para o substrato alcançar o sítio catalítico na fase aquosa, ele terá que permear entre as moléculas do surfactante que estão acumuladas na interface do sistema na forma de micelas ou em microemulsões. Esse processo torna-se mais difícil à medida que a concentração do surfactante aumenta. Assim, um excesso de surfactante pode inibir o contato entre o catalisador e o substrato.

Hidroformilação do Canfeno

A hidroformilação do canfeno [13], na ausência de surfactante em um sistema bifásico água/tolueno (Exp. 15), resulta em uma mistura de dois aldeídos diastereoisoméricos, 14a (exo) e 14b (endo) (Figura 5). Os principais resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.

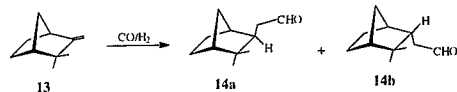


Figura 5. Hidroformilação do canfeno.

Surpreendentemente, a reação é mais rápida no sistema bifásico do que em sistema homogêneo com PPh_3 como ligante auxiliar. Em condições similares, após 20 h de reação, apenas 36% do canfeno foi convertido em sistema homogêneo (2), enquanto que em sistema bifásico a conversão alcança 51% (Exp. 15). Esse resultado pode ser racionalizado considerando que a velocidade da hidroformilação do canfeno é diminuída com a utilização de ligantes eletro-doadores. Já a presença de ligantes eletro-retiradores acelera a reação. A TPPTS, devido aos seus grupos sulfonados, é um ligante mais volumoso e mais eletro-retirador do que a PPh_3 . Por analogia aos sistemas homogêneos, seria compreensível que a TPPTS acelerasse a hidroformilação de 13 quando comparado com a PPh_3 . Mesmo assim, a velocidade da hidroformilação é relativamente baixa (71% de conversão em 48h) e a transferência de massa entre as fases pode não ser a etapa limitante do processo.

Tabela 3. Hidroformilação do canfeno [13] catalisada por Rh/TPPTS/CTCA em sistema bifásico água/tolueno^a.

Exp.	Razão CTCA/TPPTS	[CTCA] / 10^3 mol/L	Conversão ^b / %	Distribuição dos Produtos / %	
				14a	14b
15	-	-	71 ^c	43	57
16	0,1	2,5	65	36	64
17	0,5	12,0	50	35	65
18	1,0	25,0	39	37	63
19	1,4	35,0	35	33	67

^a Condições de Reação: canfeno (4,0 mmol), $[\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-OAc})_2]$ ($5,0 \times 10^{-3}$ mmol), TPPTS ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol), tolueno (20 mL), água (8,0 mL), 80 atm (CO/H_2 $v/v=1$), 80 °C, 48 h.

^b Considerando apenas o volume da fase aquosa.

^c Conversão e seletividade determinados por GC.

^d 51% por 20h.

É interessante ressaltar que a adição de surfactante, mesmo em baixas concentrações (Exp.16) leva a uma diminuição da atividade da reação. Para várias alfa-olefinas lineares, para o mirceno e até para o limoneno, a utilização de surfactantes catiônicos em concentrações distintas acelera a velocidade global da hidroformilação. No caso do canfeno, à medida que a concentração do surfactante aumenta, a conversão diminui consistentemente (Exp. 16-19), agindo assim como inibidor da reação. O CTCA acumula-se na interface água/óleo e o substrato deve permear entre as suas moléculas organizadas na forma de micelas para se aproximarem do centro catalítico localizado na interface do sistema. Entretanto, o canfeno por possuir uma estrutura bicíclica é um substrato bastante volumoso, podendo estar em conformações do tipo esfera ou

elipsóide, o que não ocorre com outras alfa-olefinas que têm conformações do tipo cadeira, ou com o mirceno que tem uma conformação planar. Assim, a sua permeação na camada hidrofóbica do surfactante é energeticamente desfavorável, implicando em uma maior rompimento do que formação de ligações de van der Waals. Nesse caso, a camada de surfactante está dificultando mais do que estimulando a aproximação do substrato ao centro catalítico.

A adição de CTCA também produz uma mudança na seletividade dos produtos formados. À medida que a concentração do surfactante aumenta, o aldeído 14b (endo) é favorecido. Esse aldeído é formado a partir da coordenação da olefina na posição *syn* em relação à ponte dimetilidênica na face menos impedida estericamente do canfeno. Novamente, o microambiente produzido pela camada de surfactante é bastante impedido, levando a reação a se desenrolar preferencialmente pela via menos obstruída.

Conclusões

A hidroformilação de terpenos – mirceno, limoneno e canfeno – foi realizada empregando-se um sistema bifásico água/tolueno, $[\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-OAc})_2]$ e sal trissódico de tris-(3-sulfonatofenil)fosfina (TPPTS). Enquanto que para o mirceno a adição do surfactante catiônico cloreto de trimetilcetilamônio (CTCA) é fundamental para que a reação ocorra e para o limoneno essa promoção é menos pronunciada, para o canfeno ocorre inibição da reação. Essas observações mostram que as conformações que os substratos podem assumir influenciam em sua capacidade de permear a camada de moléculas de surfactante formadas na interface dos líquidos do sistema bifásico, interferindo assim o acesso ao centro catalítico localizado na fase aquosa próximo à interface. Substratos que podem assumir conformações lineares (como as α -olefinas) ou planares (como o mirceno) podem facilmente se acomodar entre as moléculas de surfactante, enquanto a acomodação de substratos volumosos como o canfeno tem uma demanda energética maior. A concentração ótima de CTCA vai depender não apenas dos parâmetros de reação como a proporção água/óleo e temperatura (16), mas também das características conformacionais do substrato. A camada de moléculas do surfactante produz um microambiente ao redor do sítio catalítico carregado estericamente o que favorece as rotas reacionais com menor demanda estérica; alterando assim a seletividade quando comparada aos sistemas análogos homogêneos.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, CAPES e UFMG.

Referências Bibliográficas

1. C. M. Foca; H. J. V. Barros; E. N. dos Santos; J. C. Bayón; E. V. Gusevskaya, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 533.
2. H. J. V. Barros; M. L. Ospina; E. Arguello; W. Rocha; E. N. dos Santos; E. V. Gusevskaya, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *671*, 170.
3. E. N. dos Santos; C. U. Pittman Jr.; H. Toghiani, *J. Mol. Catal.* **1993**, *83*, 51.
4. A. O. Dias; C. M. Foca; R. Augusti; E. N. dos Santos; E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A.* **2000**, *152*, 15.
5. A. O. Dias, R. Augusti, E.N. dos Santos, E.V. Gusevskaya, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 41.
6. C. M. Foca, E. N. dos Santos, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *185*, 17.
7. C. W. Kohlpaintner, R. W. Fischer, B. Cornils, *Appl. Catal. A.* **2001**, *221*, 219.
8. V. S. Nair, B. M. Deshpande, R.V. Chaudhari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **113** (1998)529.
9. M. S. Goedheijt, B. E. Hanson, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1650.
10. T. Mathivet, C. Méliet, Y. Castanet, A. Mortreux, L. Caron, S. Tilloy, E. Monflier, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *176*, 105.
11. J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature*, **1989**, *339*, 454.
12. H. Chen, Y. Li, J. Chen, P. Cheng, Y. He, X. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *149*, 1.
13. H. Chen, Y. Li, J. Chen, P. Cheng, X. Li, *Catal. Today* **2002**, *74*, 131.
14. M. Haumann, H. Koch, P. Hugo, R. Schomäcker, *Appl. Catal. A.* **2002**, *225*, 239.
15. A. Riisager, B. E. Hanson, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *189*, 195.
16. C. Yang, X. Bi, Z-S. Mao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *187*, 35.
17. Y. Zhang, Z-S: Mao, J. Chen, *Catal. Today* **2002**, *74*, 23.
18. L. Wang, H. Chen, Y. He, Y. Li, M. Li, X. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *242*, 85.
19. L. M. Chat, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735.
20. W. A. Haumann, C. W. Kohlpaintner, *Inorg. Synth.* **32**, **1998**, 9.
21. M. Haumann, H. Koch, R. Schomäcker, *Catal. Today* **2003**, *79*, 43.
22. Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 1890.
23. O. Wachsen, K. Himmler, B. Cornils, *Catal. Today* **1998**, *42*, 373.



Hidrogenação do hex-1-eno catalisada por $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ no sistema de fases n-heptano/MeOH+PEO 3350

Aline Tavares* e Ricardo Gomes da Rosa

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica. Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP: 91501-970, Cx. Postal: 15003. Porto Alegre, RS, Brasil. *atavares@iq.ufrgs.br

Resumo-Abstract

O hex-1-eno foi hidrogenado empregando-se o complexo monocatiônico $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ no sistema de fases formado por n-heptano / MeOH / PEO 3350, sem a necessidade da modificação com ligantes fosforados. Este sistema catalítico permitiu uma perfeita separação de produtos e centenas de ciclos do catalisador, mesmo quando armazenado por semanas sob refrigeração. Um reator de vidro foi projetado a fim de otimizar a atividade catalítica sob fluxo de hidrogênio e 25°C.

The mono-cationic complex $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ was employed as a catalyst precursor for hex-1-ene hydrogenation using the system phase n-heptane / MeOH / PEO 3350 as solvent. This system led to a perfect product separation and hundreds of catalytic recycles even when stocked for weeks under ordinary refrigeration. Besides, a glass reactor was designed in order to optimize the catalytic performance under hydrogen flow and 25°C.

Introdução

A catálise bifásica tem se mostrado como um bom método para separação de produtos e ciclos do catalisador (1). A primeira proposta para este tipo de sistema empregava uma fase polar aquosa que continha o catalisador (2). Mais recentemente, utilizam-se solventes fluorados (3) ou líquidos iônicos (4-6). Polímeros termosensíveis (7) ou poliácridamidas como suportes para catalisadores homogêneos (8) também são alternativas para solucionar problemas de disponibilidade e ciclos do catalisador, pois permitem alterar a temperatura ou induzir a separação de fases pela adição de um composto polar, respectivamente.

Em 2002 apresentamos resultados de hidrogenação de olefinas empregando um sistema ternário, formado por dois solventes orgânicos com polaridades diferentes e PEO 3350 (poli(óxido de etileno)) (9). Este sistema pode tornar-se bifásico ou homogêneo dependendo da sua composição ou temperatura (10-12). Empregando os sistemas heptano / CH_2Cl_2 (ou MeOH) / PEO 3350 + $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ou $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})(\text{dppe})]\text{PF}_6$, onde 1,5-COD = 1,5-ciclooctadieno e dppe = difenilfosfinaetano, na hidrogenação do hex-1-eno, foram obtidos excelentes resultados em relação à separação das fases, segregação do catalisador na fase polar e atividade catalítica. Entretanto, apenas 4 ciclos foram possíveis com o complexo de Wilkinson e 10 ciclos com o complexo

catiônico de ródio. A desativação da espécie catalítica pode ser entendida devido à perda de fosfina durante os ciclos, mais pronunciada no caso do ligante monodentado, PPh_3 .

Hoje em dia há na literatura muitas aplicações para o PEO ou PEG (polietileno glicol). Algumas reações importantes são: hidrogenação de olefinas usando PEO / $\text{CO}_2(\text{sc})$ (13), epoxidação de olefinas (14), reação de Suzuki (15), reação de Heck (16), acoplamento Sonogashira utilizando ligantes fosfina ao MeOPEG (17) e dihidroxilação Sharpless assimétrica de olefinas (18).

Este trabalho apresenta os primeiros resultados da hidrogenação do hex-1-eno catalisada pelo complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$, onde Cp^* = pentametilciclopentadienil, livre de fosfina, com sistema bifásico constituído por n-heptano / PEO 3350 + MeOH.

Experimental

Materiais

Hex-1-eno (Aldrich, 98%) foi passado em coluna com alumina neutra ativada para eliminar peróxidos e armazenada em peneira molecular de 3Å, sob atmosfera de argônio. Todos os solventes foram tratados e armazenados sob atmosfera de argônio. O heptano foi destilado sob Na / benzofenona e o MeOH destilado sob NaH. PEO 3350 foi evacuado por 12 h sob vácuo dinâmico à temperatura ambiente e armazenado sob

argônio. O hidrogênio (White Martins, 99,999%) foi usado como recebido. O argônio (White Martins, 99,998%) foi passado por dois traps cheios com peneira molecular ativada de 3Å e um trap contendo catalisador BASF R3-11 para remover água e traços de oxigênio.

Preparação do precursor catalítico

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ foi preparado a partir do $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e pentametilciclopentadieno (Aldrich, 99%) de acordo com a literatura, com rendimento quantitativo (19). O complexo monocatiônico $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ foi preparado a partir do $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ baseado na literatura, substituindo NH_4PF_6 por KPF_6 (20). O rendimento do produto recristalizado (cristais laranja avermelhado) foi de 60%. O espectro de $^1\text{H-RMN}$ foi feito em equipamento Varian, VXR Multinuclear spectrometer (200 MHz). O espectro foi feito com acetona deuterada como solvente e calibrado com TMS, mostrando um singlete a 1,73 ppm relativo aos grupos metila do Cp^* . As análises de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (121MHz) foram feitas usando tubo capilar com H_3PO_4 como referência e acetona deuterada como solvente. O espectro de ressonância de fósforo apresentou um heptupeto a -144 ppm referente aos átomos de fósforo acoplados a seis núcleos de flúor, confirmando a presença do ânion PF_6^- no complexo. A presença de cloretos foi detectada observando a formação de precipitado branco de AgCl devido à adição de excesso de AgNO_3 aquoso à solução do complexo em MeCN. A massa de AgCl obtida corresponde a 14,00% em cloreto no complexo, o qual é muito próximo do valor esperado de 14,62%. Estes resultados indicam que a substituição do cátion NH_4^+ por K^+ na hexafluorofosfato levou ao mesmo complexo de ródio.

Experimentos catalíticos

Todos os sistemas catalíticos foram preparados sob atmosfera de argônio. As reações foram feitas sob 10 bar de pressão de hidrogênio, usando sistemas bifásico ou homogêneo. Neste caso, há apenas a fase polar MeOH / PEO. No caso das reações bifásicas, amostras para GC ou GC/MS foram retiradas da fase do n-heptano. Para as reações homogêneas, foram realizadas extrações com n-heptano ao término da reação. Em um experimento típico $1,4 \times 10^{-2}$ mmol (10,2 mg) de $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ foi adicionado a um tubo schlenk purgado, seguido por 1,8 g de PEO 3350 (Sigma). Estes sólidos foram dissolvidos em 7 mL de MeOH e 3,1 mmol (0,4 ml) de hex-1-eno sob agitação magnética. No caso da reação bifásica, 6 mL de n-heptano foram adicionados. Esta mistura bifásica foi transferida com cânula para um reator de aço previamente purgado com ciclo vácuo/argônio. O reator foi fechado, purgado 3 vezes com H_2 e pressurizado com 10 bar de pressão. Os produtos foram analisados em um cromatógrafo gasoso Shimadzu 17 A equipado com detector de ionização por

chama e coluna capilar DB-5 (30,0 m x 0,25 mm). As amostras também foram analisadas por GC/MS usando cromatógrafo gasoso Shimadzu 17 A equipado com coluna capilar DB-5 (30,0 m x 0,25 mm) acoplado a espectrômetro de massas.

As reações feitas sob fluxo de hidrogênio foram preparadas de forma similar àquelas feitas sob pressão, porém usando reator de vidro. Inicialmente foi utilizado um tubo schlenk simples equipado com uma agulha de aço como borbulhador de hidrogênio (Reator A, Figura 1). Porém, algumas modificações neste reator possibilitaram um significativo aumento na atividade catalítica. Substituiu-se o borbulhador de hidrogênio por uma placa porosa de vidro ($r = 2$ mm) e o fundo arredondado por um fundo chato. Também foi introduzida uma camisa de resfriamento para evitar a perda de solventes voláteis devido ao fluxo de hidrogênio.

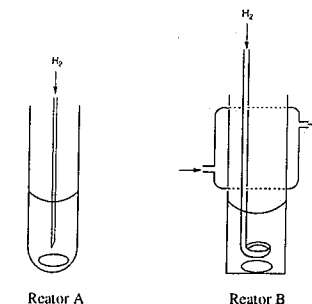


Figura 1. Esquemas dos reatores de vidro utilizados nos experimentos sob fluxo de hidrogênio.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos com a reação feita sob condições bifásica (n-heptano + MeOH / PEO) e homogênea (somente MeOH / PEO), numa média de dois experimentos, sendo o desvio padrão aproximadamente 5%. Os resultados sugerem que a transferência de massa dentro a cinética da reação, pois passando do sistema bifásico para o homogêneo e da condição de fluxo para pressão, um significativo aumento no TOF é observado. Tentando minimizar a transferência de massa mantendo as condições brandas, o reator de vidro foi modificado a fim de melhorar a difusão de hidrogênio e agitação.

Tabela 1. Hidrogenação do hex-1-eno usando Reator A para reações sob fluxo de H₂.

Sistema	Conv. %	Hidr. %	Isom. %	TON	TOF (h ⁻¹)
Bifásico ^a	27	74	26	30	7,5
Homogêneo ^b	46	64	36	51	13
Homogêneo ^c	49	78	22	54	54
1º reciclo	43	74	26	48	48
2º reciclo	42	73	27	46	46
3º reciclo	52	74	26	58	58

Rh³⁺ = 2,8 x 10⁻² mmol; hex-1-eno = 3,1 mmol. ^afluxo de H₂ = 80 mL.min⁻¹, 25°C, 4 h; ^bfluxo de H₂ de 80 mL.min⁻¹, 25°C, 4 h; ^cP = 10 bar de H₂, 25°C, 1 h. TON = mols de hex-1-eno convertido / mols de ródio; TOF = TON/h.

A Tabela 2 mostra os resultados empregando o Reator B (Figura 1). Mesmo sob condições bifásicas, foi obtido um TOF 3 vezes melhor em relação ao Reator A. A performance (TOF) do Reator B na hidrogenação do hex-1-eno sob fluxo é apenas a metade do TOF observado nas reações feitas sob 10 bar de H₂, onde o número de mols desse gás dissolvido é 10 vezes maior (21).

Tabela 2. Hidrogenação do hex-1-eno usando Reator B para reações sob fluxo de H₂.

Sistema	Conv. %	Hidr. %	Isom. %	TON	TOF (h ⁻¹)
Bifásico	79	50	50	88	22,0
1º reciclo	98	68	32	108	27,0
2º reciclo	98	75	25	108	27,0
3º reciclo	99	82	18	110	27,5
4º reciclo	98	84	16	108	27,0

Rh³⁺ = 2,8 x 10⁻² mmol; hex-1-eno = 3,1 mmol. Fluxo de H₂ = 80 mL.min⁻¹, 25°C, 4 h.

Os resultados na Tabela 2 são uma média de três experimentos, sendo o desvio padrão de aproximadamente 5%. Após os 4 reciclos (5 corridas), a fase polar era guardada sob refrigeração a aproximadamente 5°C, por uma semana. Nas 2 primeiras reações, após ficar a baixa temperatura, notou-se uma menor atividade catalítica (menores conversão e seletividade) a qual se tornava melhor nos próximos 4 reciclos. Este tempo pode ser o tempo necessário para a formação da espécie ativa. Estas espécies devem então ser estabilizadas pela mistura de PEO / MeOH no intervalo entre as reações, explicando o aumento da atividade catalítica observada nos reciclos seguintes.

Todas as reações mostradas nas Tabelas 1 e 2 foram feitas usando a mesma fase polar: [Rh³⁺] / MeOH + PEO totalizando 2.140 ciclos catalíticos durante um intervalo de 2 meses, revelando ser uma fase catalítica robusta. Sob refrigeração, a fase polar pode ser estocada por um

longo tempo (temos testado uma fase polar de 6 meses, a qual preserva o mesmo comportamento catalítico). Isto se deve ao fato de o PEO tornar-se uma espécie de cera, protegendo o ródio ativo. Por outro lado, as fases polares submetidas a pressões mais altas (>40 bar) e temperaturas (>50 °C), mostram desativação após 10 reciclos. Foi observado que a fase polar escurece após cada reciclo, o que pode ser atribuído a agregados inativos de ródio formados pela hidrogenação do anel ciclopentadienila. Comportamento similar foi apresentado por sistemas modificados por fosfina, após um longo tempo de uso (9).

Conclusões

O uso do sistema de fases formado por n-heptano / PEO + MEOH e complexo [(η⁵-Cp*)₂Rh₂(μ₂-Cl)₃]PF₆ mostrou ser um sistema catalítico efetivo e muito robusto para a hidrogenação do hex-1-eno, permitindo vários reciclos sem perda de atividade ou seletividade. Além disso, foi mostrado que fosfinas podem ser substituídas com vantagens por ligantes Cp* no papel de estabilização do ródio. Pequenas modificações no reator de vidro permitiram melhorar em muito a performance do sistema catalítico, mantendo-se condições brandas de reação.

Agradecimentos

FAPERGS, CAPES.

Referências Bibliográficas

- G. Centi; S. Perathoner, *Catal. Today*, **2003**, *77*, 287.
- O. Wachsen; K. Himmler; B. Cornils, *Catal. Today* **1998**, *42*, 373.
- I. T. Horvath, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 641.
- P. A. Z. Suarez; J. E. L. Dullius; S. Einloft; R. F. de Souza; J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
- P. A. Z. Suarez; J. E. L. Dullius; S. Einloft; R. F. de Souza; J. Dupont, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 207.
- A. L. Monteiro; F. K. Zinn; R. F. de Souza; J. Dupont, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 177.
- D. E. Bergbreiter, *Catal. Today* **1998**, *4*, 389.
- D. E. Bergbreiter; P. L. Osburn; T. Smith; C. Li; J. D. Frels, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6254.
- R. G. da Rosa; L. Martinelli; L. H. M. da Silva; W. Loh, *Chem. Commun.* **2000**, 33.
- L. H. M. da Silva; W. Loh, *Chem. Commun.* **1998**, 787.
- M. Spitzer; L. H. M. da Silva; W. Loh, *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 375.
- M. Spitzer; E. Sabadini; W. Loh, *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 7.
- D. J. Heldebrant; P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5600.

- K. Dallmann; R. Buffon; W. Loh, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2002**, *178*, 43.
- S. M. Nobre; S. I. Wolke; R. G. da Rosa; A. L. Monteiro, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6527.
- S. Chandrasekhar; Ch. Narsihmulu; S. S. Sultana; N. R. Reddy, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4399.
- A. Kollhofer; H. Plenio, *Chemistry: A European Journal* **2003**, *9*, 1416.
- S. Chandrasekhar; Ch. Narsihmulu; S. S. Sultana; N. R. Reddy, *Chem. Commun.* **2003**, 1716.
- J. W. Kang; K. Moseley; P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970.
- C. White; S. J. Thompson; P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1654.
- K. Radhakrishnan; P. A. Ramachandran; P. H. Brahmeh; R. V. Chaudhari, *J. Chem. Eng. Data* **1983**, *28*, 1.

Interação de monoterpenos com o sistema catalítico Wacker

José A. Gonçalves^a, Márcio J. da Silva^a, Aline C. Bueno^a, Dorila P.-Veloso^a, Oliver W. Howarth^b e Elena V. Gusevskaya^{a*}

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

^bCentre for NMR, Department of Chemistry, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, U.K.

* Autor para correspondências, e-mail: elena@ufmg.br, FAX: 0055-31-499-5700

Resumo-Abstract

Detectamos e caracterizamos vários complexos π -alílicos de monoterpenos *in situ* através da espectroscopia de RMN de ¹H e estudamos sua interação com o CuCl₂. Os resultados esclarecem o mecanismo de oxidação catalítica destes substratos. Nosso estudo mostrou que o CuCl₂ exerce o papel que transcende o de um simples reoxidante para o Pd, desempenhando um papel importante na formação e/ou decomposição dos complexos π -alílicos. β -pineno e mirceno reagem facilmente com Pd(OAc)₂ dando os complexos π -alílicos correspondentes, com dois complexos (acíclico e cíclico) sendo originados do mirceno. Já a formação de complexos π -alílicos a partir do limoneno a uma velocidade significativa ocorre apenas na presença de CuCl₂. A interpretação dos dados obtidos do RMN indicam que os intermediários π -alílicos de Pd interagem especificamente com os íons Cu(II) no meio de reação. A interação deve envolver Cu(II) ligado ao Pd(II) via ligantes em ponte, sendo este fenômeno o responsável pelo efeito acelerador do Cu(II) na oxidação catalítica dos monoterpenos. A maioria das reações estudadas não ocorre na ausência de Cu(II).

Various π -allyl palladium complexes of monoterpenes were detected and characterized *in situ* and their interaction with CuCl₂ has been studied. The results clarify the mechanism of allylic oxidation of these substrates. Originally added to regenerate reduced palladium, CuCl₂ has been found to have an important function in the formation and/or decomposition of key reaction intermediates, π -allyl palladium complexes. β -Pinene and myrcene readily react with Pd(OAc)₂ resulting in corresponding π -allyls, with two complexes – acyclic and cyclic – being formed from myrcene. On the other hand, the formation of π -allyl complexes from limonene proceeds at a significant rate only in the presence of CuCl₂. NMR study indicates that π -allyl palladium intermediates specifically interact with Cu(II) ions in the reaction solutions. Such interaction probably involves Cu(II) bonding to Pd(II) via bridging ligands, and is responsible for the accelerative effect of Cu²⁺ in the Pd catalyzed oxidation of the monoterpenes. Most of these reactions do not occur at all in the absence of CuCl₂.

Introdução

A funcionalização oxidativa de monoterpenos representa uma importante via de valorização destes produtos naturais abundantes. O desenvolvimento de tecnologias pode inverter o atual quadro da balança comercial brasileira que apresenta um superávit em termos de massa nas exportações destas substâncias, porém possui déficit em termos monetários, ou seja, exportamos monoterpenos naturais baratos em grande volume e importamos os seus derivados de alto valor agregado. Alguns de seus derivados oxigenados são importantes materiais para a indústria farmacêutica e de aromas (1).

Em um estudo anterior (2), encontramos que o limoneno pode ser eficiente e seletivamente oxidado por O₂, na presença do sistema catalítico PdCl₂/CuCl₂, em ácido acético, resultando como produto o acetato de carvoíla (85% *trans*) com excelentes rendimentos. Neste

mesmo estudo a determinação da Lei de Velocidade nos mostrou um resultado surpreendente: a dependência em primeira ordem da velocidade da reação em relação a concentração de cobre, uma vez que originalmente este sal era introduzido apenas com a função de reoxidar as espécies reduzidas de Pd. Além disso, percebemos que a substituição do CuCl₂ por outros reoxidantes extensamente aplicados na reoxidação do paládio, como o nitrato de lítio foi ineficaz na oxidação deste substrato.

No intuito de esclarecer o mecanismo envolvido nestes processos, neste trabalho foram preparados, identificados e caracterizados alguns intermediários existentes no meio de reação através da espectroscopia de RMN de ¹H.

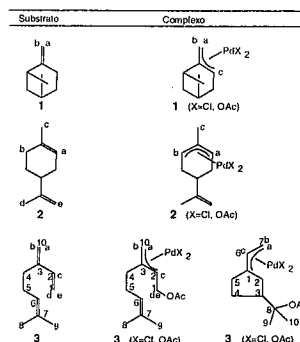
Experimental

Todos os reagentes foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem nenhum tratamento prévio, exceto o mirceno que foi comprado da Aldrich e

destilado antes do uso e a benzoquinona (BQ) que foi purificada por resublimação. As reações foram executadas em reator de vidro com agitação magnética e acompanhadas pelo consumo de oxigênio (se houvesse) e por cromatografia gasosa (Shimadzu 17A, Carbowax 20 M). Os espectros de RMN foram obtidos a 25°C usando um espectrômetro Bruker DRX-400 AVANCE operando a 400 MHz. Os deslocamentos químicos têm como referência o padrão interno o TMS. Nos experimentos padrões a concentração dos monoterpenos e Pd(OAc)₂ foi de 20 mM e 10 mM, respectivamente. Foi usado CD₃COOD (99,5 % de átomos de D) como solvente nos experimentos de RMN. Nas medições de T₁ foi usado o método de inversão-recuperação padrões com um delay de relaxação de 20 s.

Resultados e Discussão

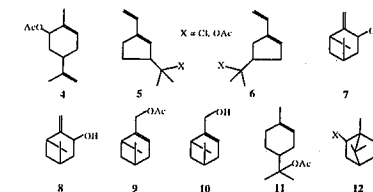
Em soluções de ácido acético, todos os monoterpenos estudados, i.e. β -pineno (1), limoneno (2) e mirceno (3) (Esquema 1) são oxidados pelo O₂, na presença de Pd²⁺.



Esquema 1

Os produtos principais formados nestas reações são mostrados no Esquema 2. Com o sistema catalítico PdCl₂/CuCl₂, o limoneno produz principalmente o acetato de carvoíla 4, com uma seletividade acima de 90% (2), enquanto que o mirceno forma seletivamente produtos de ciclização oxidativa 5 e 6 (3). Por outro lado, a oxidação catalítica do β -pineno em soluções de ácido acético contendo CuCl₂ é muito complicada pelos rearranjos de sua cadeia carbônica acompanhados da adição de nucleófilos presentes na solução (2). Uma seletividade combinada de apenas 15% para os produtos de oxidação 7-10 foi obtida após 22 horas de reação ([β -pineno] = 0,25 mol/L, [Pd(OAc)₂] = 0,01 mol/L, [CuCl₂] = 0,02 mol/L, [LiCl] = 0,05 mol/L, 25 °C). Os produtos principais são acetato de α -terpenila 11 e derivados de bornila 12, gerados do ataque nucleofílico pelos íons acetato ou cloreto aos carbocátions formados pela

protonação do β -pineno. Um bom resultado para o β -pineno foi obtido em um sistema livre de CuCl₂, usando Pd(OAc)₂ como catalisador e H₂O₂ como oxidante final e reoxidante para as espécies reduzidas de paládio (4). Pinocarveol 8 e mirtenol 10, juntamente com seus acetatos 7 e 9, foram obtidos com uma seletividade total de 75%.



Esquema 2

O CuCl₂, originalmente introduzido para regenerar o paládio, desempenha um papel muito importante na oxidação do limoneno e mirceno. Ambas as reações são aceleradas pelo aumento na concentração dos íons Cu(II), sendo que uma dependência aproximadamente de primeira ordem foi observada nos experimentos. Além disto, a substituição do cloreto de cobre por outros reoxidantes convencionais afeta pronunciadamente a reação de oxidação. Os íons nitrato que facilmente oxida as espécies reduzidas de paládio e podem ser reoxidado imediatamente pelo oxigênio não se mostrou eficiente na oxidação do mirceno. Não houve um consumo significativo de oxigênio nem a formação de produtos oxidados na presença das combinações catalíticas: Pd(OAc)₂/LiNO₃, Pd(OAc)₂/Cu(NO₃)₂, Pd(OAc)₂/BQ (3). Estes sistemas também se mostraram inativos para a oxidação do limoneno e β -pineno (5). No caso do β -pineno, uma seletividade de aproximadamente 50% para os produtos de oxidação 8 e 10 foi obtida apenas em soluções de clorofórmio, sendo que em ácido acético as reações de isomerização e adição predominam.

Nós estudamos a interação do β -pineno, limoneno e mirceno com os complexos de paládio na ausência e presença de íons Cu(II) em ácido acético deuterado. Soluções na proporção de um mol do monoterpeno para meio mol de Pd(OAc)₂ foram monitoradas por RMN de próton por um período de 3 a 7 horas. Após este período o CuCl₂ na proporção de 0,125 equiv. foi adicionado aos sistemas e tempos de relaxação spin-rede dos núcleos de hidrogênio no substrato e intermediários foram medidos. Observamos que a adição de Pd(OAc)₂ a soluções dos monoterpenos leva ao surgimento de vários novos sinais no espectro de RMN. Através da análise das mudanças em suas intensidades, deslocamentos químicos e tempos de relaxação na presença de íons Cu(II) foi possível esclarecermos o mecanismo da oxidação alílica destes monoterpenos

catalisada por Pd(II)/Cu(II) e compreender melhor as diferenças na reatividades destas substâncias.

A adição de Pd(OAc)₂ a solução de β-pineno em ácido acético não levou a mudanças sensíveis nos deslocamentos químicos, larguras e intensidades relativas dos sinais do espectro de hidrogênio, mesmo após sete horas (Tabela 1). Este resultado nos mostrou que não há formação de complexo π de paládio em concentrações significativas a partir do β-pineno durante a reação. Por outro lado, alguns sinais atribuídos para o complexo π-alfílico **1a** (Esquema 1) aparecem no espectro: dois simples a 1,00 e 1,38 ppm de grupos metila e três sinais largos dos hidrogênios alílicos (simpletos a 2,95, 3,72 e um duplete a 4,11 ppm). A intensidade destes sinais cresce lentamente com o tempo de reação.

Tabela 1. Dados de RMN para β-pineno (**1**) e complexo **1a**. [β-pineno] = 20 mM, 25°C, solvente: CD₃COOD.

	β-pineno (1) δ (H) ^a		complexo 1a δ (H) ^a	
	H _a H _b	2CH ₃	H _a H _b H _c	2CH ₃
1	4,61 4,55 (s l)	0,72 1,23 (s)		
1 + 0,5 equiv Pd(OAc) ₂	4,61 4,55 (s l)	0,72 1,23 (s)	2,95 3,72 (s l) 4,11 (d l)	1,00 1,38 (s)
1 + 0,5 equiv Pd(OAc) ₂ + 0,125 equiv. CuCl ₂ + 1 equiv de LiCl	4,61 4,55 (s l)	0,72 1,23 (s)	2,86 3,63 (s l) 4,05 (d l)	0,95 1,35 (s)
Δδ ^b (Hz)	0	0	36 36 24	20 e 12

^a Multiplicidade dos sinais de RMN: (s) simpleto, (d) duplete e (l) largo. ^b Mudanças no deslocamento químico induzidas pela adição de Pd(OAc)₂ e/ou CuCl₂/LiCl.

Após 1,5 h e 5 h, 10 e 35% do β-pineno, respectivamente foi convertido em complexo π-alfílico **1a**. Após cerca de 7 horas, quantidades equimolares de **1a**, baseando-se no Pd(OAc)₂ adicionado, foi detectado na solução (1/**1a** ≈ 1/1). As características espectrais do complexo **1a** são concordantes com dados da literatura para esta espécie (6-8). Medidas dos tempos de relaxação spin-rede (T₁) dos hidrogênios de **1** e **1a** auxiliaram também na atribuição dos sinais. Os valores de T₁ obtidos para **1a** foram muito menores (≈ 10 vezes) que os hidrogênios do β-pineno, resultado consistente com a maior massa molar de **1a** que leva a uma relaxação mais rápida (Tabela 2).

A adição de CuCl₂ (0,125 equiv.) e LiCl (1 equiv.) não causou mudanças detectáveis nos sinais do β-pineno,

entretanto os sinais de **1a** sofreram um alargamento, especialmente os hidrogênios alílicos H_a, H_b e H_c. Além disso, ocorreu um deslocamento significativo (12-36 Hz) dos sinais de **1a** causados pela presença da espécie paramagnética Cu(II), sendo que as mudanças nos hidrogênios alílicos foi maior que as mudanças dos grupos metila (Tabela 1). Uma aceleração específica do tempo de relaxação spin-rede na presença de Cu(II) ocorreu com os hidrogênios do complexo π-alfílico de paládio **1a**, sendo que os hidrogênios alílicos relaxam muito mais rápido (4 a 8 vezes) que os outros hidrogênios do complexo. Por exemplo, o valor de T₁ de H_a é aproximadamente 8 vezes menor que o tempo dos grupos metila. Como pode ser visto na Tabela 2, a introdução de Cu(II) resulta na relaxação mais rápida de todos os núcleos de hidrogênio em solução: T₁ dos hidrogênios do β-pineno e os hidrogênios metílicos de **1a** tornam-se 3 a 4 vezes mais curtos que na ausência de CuCl₂. Já os hidrogênios alílicos de **1a** relaxam 14 vezes mais rápido na presença de cobre, que representa um grande aumento.

Tabela 2. Tempos de relaxação (T₁) para prótons do β-pineno (**1**) e complexo **1a**, na ausência e presença de Cu²⁺

	β-pineno (1) T ₁ dos prótons		complexo 1a T ₁ dos prótons	
	H _a H _b	2CH ₃	H _a H _b H _c	2CH ₃
Sem Cu ²⁺ , ^a	3,87 3,62	2,48 2,34	0,22 0,41 0,27	0,55 0,54
Com Cu ²⁺ , ^b	0,86 0,90	0,70 0,68	0,02 0,03 0,04	0,15 0,16
T ₁ /T _{1(Cu)} ^c	4,5 4,0	3,5 3,4	11,0 14,0 6,8	3,7 3,4

[β-pineno] = 20 mM, 25°C, [Pd(OAc)₂] = 10 mM, solvente: CD₃COOD. ^a[β-pineno] = 20 mM, 25°C, [Pd(OAc)₂] = 10 mM, [CuCl₂] = 2,5 mM, [LiCl] = 20 mM, solvente: CD₃COOD. ^bRazão entre tempos de relaxação na ausência e presença de Cu²⁺.

Na presença de pequena quantidade de íons paramagnéticos, sabe-se que a relaxação spin-rede é dominada por interações elétron-núcleo entre um spin desemparelhado do centro paramagnético e o momento magnético dos núcleos ressonantes. O tempo de relaxação pode ser usado como uma medida da distância dos núcleos para o centro paramagnético. Quanto maior essa distância, mais fraca será a contribuição paramagnética para a relaxação. Assim sendo, uma relaxação específica paramagnética (Tabela 2), bem como os deslocamentos paramagnéticos (Tabela 1) dos sinais de **1a** indicam uma interação específica entre o complexo π-alfílico **1a** e os íons Cu(II), estando este mais próximo dos hidrogênios alílicos do complexo. É razoável sugerir que esta interação ocorra via formação de complexos bimetalícos paládio-cobre sendo que estes

metais estão unidos por ligantes em ponte como acetato ou mais provavelmente por íons cloreto como mostrado no Esquema 3.

É importante enfatizar a importância dos íons cloreto na formação dos complexos bimetalícos. Quando apenas CuCl₂, sem LiCl foi adicionado a mistura de **1** e **1a** em ácido acético, os sinais do complexo **1a** inicialmente sofrem um alargamento que rapidamente coalescem, retornando a suas larguras originais. Ao mesmo tempo, a cor amarelo-castanho da solução (devido ao Pd(OAc)₂ e CuCl₂) vai mudando para verde (a cor do Cu(OAc)₂), indicando uma substituição dos ligantes cloro no cobre pelos ligantes acetato devido a troca dos ligantes com o paládio. A adição de LiCl a essa solução regenerou a cor amarelo-castanho, com os sinais do complexo π-alfílico **1a** se alargando novamente devido a interação com os íons paramagnéticos de cobre (II).

A oxidação alílica do β-pineno, bem como sua isomerização é lenta na temperatura ambiente, sendo formado apenas traços dos produtos de oxidação **7** e **9**, formados durante o experimento de RMN. Em temperaturas mais altas, a conversão do β-pineno começa, porém como já foi mencionado anteriormente, a isomerização do β-pineno acompanhada da adição nucleofílica ocorre mais rápido que a oxidação alílica catalítica deste monoterpene.

Ao contrário do β-pineno, o limoneno (**2**) reage muito lentamente com o Pd(OAc)₂ em soluções de ácido acético na temperatura ambiente. Apenas traços do complexo π-alfílico **2a** (Esquema 1) foram detectados pelo RMN após 5 horas de reação (dois simpletos 1,65 e 1,73 ppm dos grupos metila e um tripleto a 4,75 de dois hidrogênios alílicos). Devemos mencionar que o estudo da interação do limoneno com os complexos de paládio por RMN é dificultado pela superposição parcial dos sinais na região entre 4,7 e 4,8 ppm entre os sinais dos hidrogênios alílicos H_a e H_b do complexo **2a** e os sinais dos hidrogênios vinílicos terminais H_c do limoneno e também do produto de oxidação **4**, bem como dos hidrogênios vinílicos de **2a** (Tabela 3). As características espectrais do complexo **2a** estão em acordo com os dados da literatura para este tipo de complexo (7, 9). Como no caso do β-pineno, a adição de Pd(OAc)₂ a solução de limoneno em ácido acético não levou a mudanças sensíveis nos deslocamentos químicos, larguras e intensidades relativas dos sinais do espectro de hidrogênio.

A adição de CuCl₂ (0,125 equiv.) e LiCl (1 equiv.) acelera intensamente a formação do complexo π-alfílico **2a** e também do produto de oxidação **4**. Com poucos minutos a temperatura ambiente, as concentrações de **2a** e **4** na solução representavam 35% e 7% do limoneno inicial, respectivamente. Dessa forma, uma fração significativa do paládio em solução foi convertida para o complexo **2a** (razão molar inicial limoneno/Pd(II) = 2). Devido à superposição de sinais

mencionada acima, os tempos de relaxação de **2a** neste caso foram determinados através dos pontos nulos. Os valores de T₁ obtidos para os hidrogênios do complexo **2a** foram como esperado, muito menores que os valores do limoneno (Tabela 3). Uma interação específica entre os íons Cu(II) e o complexo **2a** foi confirmada como para o β-pineno, pela grande e específica aceleração na relaxação que ele provoca. Na presença de CuCl₂ os valores de T₁ dos hidrogênios do limoneno tornaram-se 4 a 8 vezes menores no geral, enquanto que no caso de **2a**, diminuíram cerca de 20 vezes. Este fenômeno pode ser atribuído à ligação em ponte entre o paládio e o cobre através dos ligantes (Tabela 3). A decomposição destes complexos ocorre mesmo a temperatura ambiente dando como produto o acetato de carvoila (**4**) na presença de CuCl₂.

Tabela 3. Dados de RMN para limoneno (**2**) e complexo **2a**. [β-pineno] = 20 mM, [Pd(OAc)₂] = 10 mM 25°C, solvente: CD₃COOD.

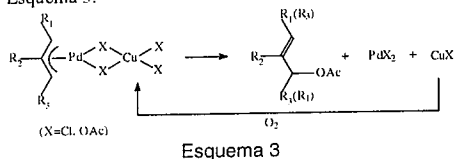
	Limoneno (2)		complexo 2a	
	H _a H _b	CH ₃ (e) CH ₃ (d)	H _a e H _b	CH ₃ (e)
δ (H) ^a	5,40 1,65 (s l) 4,70 (s)	1,65 (s) 1,73 (s)	4,75 (t, 3J=6,4)	1,68 (s)
T ₁ (s)	3,14 1,44	1,81 1,95	1,00 ^d	1,18 ^d
T ₁ (Cu) (s) ^b com Cu ²⁺	0,39 0,32	0,32 0,29	0,05 ^d	0,05 ^d
T ₁ /T _{1(Cu)} ^c	8,0 4,5	5,6 6,7	20,0	23,6

^a Multiplicidade dos sinais de RMN: (s) simpleto, (l) tripleto e (t) largo. ^b [CuCl₂] = 2,5 mM, [LiCl] = 20 mM. ^c Razão entre os tempos de relaxação na ausência e presença de Cu²⁺. ^d Obtido da análise dos pontos nulos nos espectros durante o processo de relaxação.

Estes resultados mostram que a formação de complexos π-alfílicos de paládio a partir do limoneno em soluções de ácido acético ocorre em velocidade significativa apenas na presença de CuCl₂. Já o β-pineno forma o complexo correspondente sem o auxílio do CuCl₂, entretanto neste caso o CuCl₂ também acelera o processo. Mais uma vez esse fenômeno pode ser explicado pela formação dos complexos hetero-bimetalícos em ponte paládio-cobre. Dados espectroscópicos obtidos anteriormente durante um estudo da oxidação Wacker do propileno indicam a formação destas espécies em ácido acético (10). Já é bem conhecido que a formação de complexos π-alfílicos de olefinas ocorre através da abstração de um hidrogênio alílico, gerando hidretos de paládio como intermediários. A presença do Cu(II) ligado ao paládio via ligantes em ponte favorece a coordenação da olefina ao paládio, que sustenta agora uma carga parcial mais positiva devido a presença do cobre. Além disso, o CuCl₂ pode estar

envolvido na decomposição de hidretos de Pd para os complexos π -alifáticos (7).

A aceleração da relaxação exibida pelos dois complexos **1a** e **2a** se deve ao fato da interação específica com os íons Cu(II), mais provavelmente, via a formação de complexos bimetalícos Pd-Cu através dos ligantes cloreto ou acetato em ponte. A decomposição destes complexos resulta nos produtos de oxidação alifática do limoneno e β -pineno conforme mostrado no Esquema 3.



Os resultados obtidos mostram uma grande diferença entre a reatividade dos complexos **1a** e **2a** na presença do CuCl₂, sendo que o complexo formado do limoneno é muito mais reativo frente ao ataque nucleofílico de íons acetato levando a formação de acetato de carvoila **4**. A presença do cobre ligado ao paládio nestes intermediários deve tornar estas espécies mais susceptíveis a esse ataque.

A alta estabilidade dos complexos π -alifáticos formados do β -pineno, mesmo na presença de íons Cu(II), parece ser a responsável pela baixa seletividade obtida na oxidação do β -pineno. Em ácido acético, especialmente contendo íons cloreto, este substrato sofre uma protonação, seguida de uma isomerização ou de uma adição nucleofílica, que são muito mais rápidas que a oxidação alifática. Uma oxidação seletiva do β -pineno foi realizada apenas utilizando Pd(OAc)₂ como catalisador (4). Este resultado é completamente consistente com as reatividades relativas esperadas para os complexos π -alifáticos de cloreto de paládio e complexos π -alifáticos de acetato de paládio, sendo que o último é muito mais propenso a colapsar para sistema substituídos alifáticos (7). Então, sob certas condições a oxidação alifática do β -pineno vence a sua tendência a protonação. Por outro lado, não tivemos sucesso no desenvolvimento de sistemas livres de cloreto como Pd(OAc)₂/NO₃⁻/O₂ e Pd(OAc)₂/H₂O₂, que pode agora ser explicado pela necessidade da presença do CuCl₂ na formação dos complexos π -alifáticos de paládio do limoneno e também na sua decomposição.

Um outro monoterpene estudado foi o mirceno (3), que reage rapidamente com complexos de Pd(II) em soluções de ácido acético, mesmo a temperatura ambiente, dando complexos π -alifáticos de paládio acíclicos e cíclicos, **3a** e **3b** (Esquema 1). As características espectrais destes compostos são concordantes com as características citadas na literatura (11-13) e são apresentadas nas Tabelas 4 e 5. A

intensidade dos sinais de **3a** e **3b** crescem lentamente e após 4 horas representam 40% do mirceno inicial, pouco abaixo de uma distribuição equimolar que poderia ser obtida no máximo, baseando-se no paládio adicionado (razão inicial 3/Pd \approx 2/1). Os valores de T₁ obtidos para os hidrogênios de **3a** e **3b** foram, conforme o esperado, muito menores (5 a 10 vezes) que o T₁ dos hidrogênios do mirceno livre. O complexo cíclico **3b**, que parece ser o precursor dos ciclopentenos substituídos **5** e **6**, predomina na reação do mirceno com Pd(OAc)₂ (**3a/3b** = 1/2). Um resultado interessante é que a adição de LiCl (1 mol) leva a um aumento na quantidade relativa do complexo cíclico **3b** (**3a/3b** \approx 1/5). Também notamos que na ausência de íons cloreto, os sinais de todos os hidrogênios alifáticos nos dois complexos **3a** e **3b**, bem como os hidrogênios H_c, H_d em **3a** são suavemente alargados e tornam-se finos apenas após a adição de LiCl. Nenhum produto de oxidação do mirceno se forma em quantidades detectáveis na ausência de CuCl₂.

Continuando o estudo, investigamos a interação destes intermediários com o CuCl₂. A adição de CuCl₂ (0,125 equiv.) resulta no alargamento instantâneo dos sinais dos complexos **3a** e **3b** e não afetou os sinais do mirceno. Estes resultados indicam mais uma vez uma interação específica entre os íons Cu(II) e os intermediários alifáticos. A medida dos tempos de relaxação revelou, para nossa surpresa, nenhum aumento significativo nos tempos de relaxação de nenhum dos núcleos presentes na solução, que os íons Cu(II) paramagnéticos normalmente induzem. Como pode ser visto nas Tabelas 4 e 5, os tempos de relaxação dos hidrogênios dos complexos **3a** e **3b** bem como do mirceno livre são muito próximos tanto na presença como na ausência quanto na presença de CuCl₂. Além disso, quando o espectro de hidrogênio foi repetido após a medição dos tempos de relaxação, todos os sinais que previamente estavam alargados, retornaram a suas larguras originais. Ao mesmo tempo, uma rápida conversão do mirceno em **5** e **6** (assim como alguns produtos não identificados) foi observado a temperatura ambiente, com a quantidade total destes produtos praticamente equivalente em termos redox, a quantidade de CuCl₂ adicionada. A formação dos produtos **5** e **6** foi monitorada pela integrais dos sinais dos hidrogênios vinílicos a 6,50 e 6,57 ppm (dupletos duplos) e 5,62-5,68 ppm (multipletos) em outro trabalho nosso (3) é dada a caracterização completa destes produtos. Estes resultados mostram que o CuCl₂ interage com os complexos π -alifáticos do mirceno promovendo a sua rápida decomposição para os produtos de oxidação. Entretanto aqui não observamos uma diminuição do tempo de relaxação por causa da rapidez da reação de decomposição dos complexos, os íons Cu(II) que são paramagnéticos são reduzidos para íons Cu(I) que são diamagnéticos. A adição de quantidades extras de CuCl₂ (mais 0,125 equiv.) na solução promove uma rápida conversão do mirceno com a formação de **5** e **6** em

quantidades estequiométricas em relação ao Cu(II). Após o alargamento inicial, os sinais dos intermediários π -alifáticos retornam rapidamente a suas larguras originais. Todo Cu(II) adicionado foi convertido em Cu(I) pois nenhum decréscimo significativo nos tempos de relaxação de todos os prótons do mirceno livre ou dos complexos **3a** e **3b** foi observado neste caso (Tabelas 4 e 5).

Deve ser mencionado que, assim como no caso do β -pineno e limoneno, a adição dos íons Pd(II), e o CuCl₂, não resultou em mudanças significativas nos sinais do espectro do mirceno mostrando que o complexo π deve estar presente em concentrações não detectáveis.

Tabela 4 Dados de RMN: δ (¹H) e tempos de relaxação (T₁) para mirceno (3) e complexo **3a**. [mirceno] = 20 mM, [Pd(OAc)₂] = 10 mM, [LiCl] = 20 mM, 25°C, solvente: CD₃COOD.

C	H	Mirceno (3)		complexo 3a			
		δ (¹ H) ^a	T ₁ (s) T _{1(Cu)} ^b T _{1(Cu)} ^c	δ (¹ H) ^a	T ₁ ^b (s) T _{1(Cu)} ^d T _{1(Cu)} ^e		
1	H _d	5.25 (d, J _{cc} =17,6)	2.73 2.84 1.67	4.48 (dd, J _{cc} =5,2, J _{cc} =12,6)	0.61 0.63 0.42		
		H _c	5.04 (d, J _{cc} =10,8)	3.36 3.46 1.56	4.27 (dd, J _{cc} =9,1, J _{cc} =12,6)	0.48 0.43 0.40	
			6.38 (dd, J _{cc} =17,6, J _{cc} =10,8)	12.92 8.46 8.96	3.54 (dd, J _{cc} =5,2, J _{cc} =9,1)	0.94 0.99 0.96	
8	H-8	1.60 (s)	5.25 4.98 3.17	1.64 (s)	1.34 1.36 1.20		
		9	H-9	1.68 (s)	2.85 2.94 2.04	1.71 (s)	1.59 1.54 1.57
				10	H ₀	5.00 (s)	3.30 3.39 2.43
H _b	5.00 (s)	3.30 3.39 2.43	3.83 (s)			0.49 0.51 0.44	

^a Multiplicidade dos sinais de RMN: (s) simpleto, (d) dupletto, (dd) dupletto duplo. ^b [CuCl₂] = 2,5 mM. ^c Mais 2,5 mM de CuCl₂ foi adicionado à solução. ^d 1^o isômero. ^e 2^o isômero.

Tabela 5 Dados de RMN: δ (¹H) e tempos de relaxação (T₁) para o complexo **3a**. [mirceno] = 20 mM, [Pd(OAc)₂] = 10 mM, [LiCl] = 20 mM, 25°C, solvente: CD₃COOD.

C	H	complexo 3b			
		δ (¹ H) ^a	T ₁ (s)	T _{1(Cu)} (s) ^b	T _{1(Cu)} (s) ^c
2	H-2	2.30-2.40 (m)	0,63	0,59	0,69
3	H-3	2.50-2.60 (m)	0,56	0,78	0,61
4	H-4	2.30-2.40 (m)	0,63	0,59	0,69
5	H-5	2.30-2.40 (m)	0,63	0,59	0,69
6	H _c	5.33-5.38 (m)	1,20	1,33	0,96
7	H _a ^d	3.07 (d, J _{cc} =12,4)	0,45	0,48	0,41
	H _b ^e	3.05 (d, J _{cc} =11,7)	0,45	0,48	0,41

	H _b ^d	3.85 (d, J _{cc} =7,4)	0,49	0,51	0,44
	H _c ^e	3.89 (d, J _{cc} =7,1)	0,49	0,51	0,44
9	H-9	5,00 (s)	0,50	0,56	0,59

^a Multiplicidade dos sinais de RMN: (s) simpleto, (d) dupletto, (m) multipletto e (l) largo. ^b [CuCl₂] = 2,5 mM. ^c Mais 2,5 mM de CuCl₂ foi adicionado à solução. ^d 1^o isômero. ^e 2^o isômero.

substituído **5** e **6** e um hidreto de Pd(II). Como confirmado pelo estudo de RMN, a coordenação do Pd(II) com o Cu(II) em **3b** é crucial para a reatividade deste intermediário na etapa de abstração do hidrogênio. A presença de íons Cu(II) eletrofílicos ligados ao paládio deve favorecer a transferência dos hidretos dos carbonos 2 ou 5 em **3b** para um átomo de paládio mais positivo. Na ausência de CuCl₂, não ocorre abstração apreciável do hidrogênio nas condições estudadas. O hidreto de paládio sofre uma reação redox intramolecular gerando em um próton e um complexo de Pd(0), que é logo em seguida reciclado pelo CuCl₂. As espécies reduzidas de Cu(I) são reoxidadas a espécies de Cu(II) pelo O₂, mantendo assim o sistema catalítico ativo. Isso ocorre rapidamente no reator catalítico agitado intensamente, entretanto este processo é extremamente limitado pela difusão e transferência do oxigênio entre as fases em um tubo de RMN. Por isso ao final dos experimentos de RMN, paládio metálico e íons Cu(I) são formados.

Conclusões

Neste trabalho a função específica do CuCl₂ na oxidação de alguns monoterpens catalisada por paládio foi esclarecida através do RMN *in situ*. Os resultados dos experimentos de RMN indicaram que os complexos intermediários π -alifáticos de paládio interagem especificamente com os íons paramagnéticos de Cu(II) no meio de reação. Essa interação provavelmente envolve o cobre ligado ao paládio via ligantes em ponte e parece ser a responsável pelo efeito acelerador do cobre nas reações.

Agradecimentos

Ao CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- W.E. Erman, Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
- E. V. Gusevskaya, J. A. Gonçalves, *J. Mol. Catal.* **1997**, *121*, 131.
- J.A. Gonçalves, O.W. Howarth, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal.* **2002**, *185*, 17.
- E.V. Gusevskaya, V.S. Ferreira, P.A. Robles-Dutenhefner, *Appl. Catal. A*, **1998**, *174*, 177.
- M.J. da Silva, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal.*, **2001**, *176*, 23.
- B.M. Trost, P.E. Strege, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, *30*, 2603.

7. B.M. Trost, P.E. Stregle, L. Weber, T.J. Fullerton, T.J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3407.
8. P.S. Pregosin, *et al. Organometallics*, **1994** 13, 83.
9. A.C. Albeniz, P. Espinet, Y.-S. Lin, *Organometallics*, **1996** 14, 2977.
10. A.V. Karandin, E.V. Gusevskaya, V.A. Likhobobov, A.G. Stepanov, E.P. Talzi, *Kinet. Catal.*, **1990** 31, 506.
11. K. Dunne, F. J. McQuillin, *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 2196.
12. M. Takahashi, H. Suzuki, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *Chem. Lett.*, **1979**, 53.
13. M. Takahashi, H. Urata, H. Suzuki, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 266, 327.



Obtenção de um catalisador metaloporfirínico, quiral e inédito, derivado da meso-tetraquis(3-carboxifenil)porfirina – H₂T3CPP. Aplicação na oxidação de ciclo-hexano.

Gilson de Freitas Silva¹, Dayse Carvalho da Silva¹, Adriano Silva Guimarães¹, Maria Eliza Moreira Dai de Carvalho¹, Cláudio Luis Donnici¹, Ynara Marina Idemori^{1*}

¹ – Universidade Federal de Minas Gerais – Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química
* ymide@dedalus.lcc.ufmg.br

Resumo-Abstract

As metaloporfirinas podem atuar como catalisadores biomiméticos em reações de oxidação de substratos orgânicos. Neste trabalho relatamos a esterificação da H₂T3CPP [meso-tetraquis(3-carboxifenil)porfirina] com o (R)-(-)-2-butanol, resultando a porfirina quiral H₂T3CBPP [meso-tetraquis(3-(R)-carbo-2-butoxifenil)porfirina]. Com a metalação dessa porfirina foi obtido um catalisador quiral inédito (MnT3CBPPCl). Esse catalisador foi usado em reações de oxidação do ciclo-hexano em presença dos dois doadores de oxigênio, PhIO e PhI(OAc)₂. As reações apresentaram rendimentos pouco expressivos, apesar disso, o PhI(OAc)₂ levou a maiores rendimentos do ciclo-hexanol, com uma melhora discreta na seletividade.

The metalloporphyrins can act a biomimetic catalysts in reactions of organic substrates oxidation. In this work we report the esterification of the H₂T3CPP [meso-tetrakis(3-carboxyphenyl)porphyrin] with (R)-(-)-2-butanol resulting in chiral porphyrin H₂T3CBPP [meso-tetrakis(3-(R)-carbo-2-butoxyphenyl)porphyrin]. The metalation of this porphyrin made possible the attainment of a new quiral catalyst (MnT3CBPPCl). This catalyst was applied to reactions of cyclohexane oxidation in presence of the two donors of oxygen, PhIO and PhI(OAc)₂. The reactions had presented little expressive incomes, despite this, the PhI(OAc)₂ presented the biggest incomes of the cycle-hexanol, with a slight improvement in the selectivity.

Introdução

O desenvolvimento de catalisadores capazes de realizar a oxidação seletiva de hidrocarbonetos é uma tarefa difícil, pois/ essas reações são freqüentemente acompanhadas pela formação de radicais livres (1). Na natureza esse problema é resolvido pelas metaloenzimas que são capazes de promover essas reações em condições brandas e com seletividade. Dentre elas, pode-se citar a classe dos citocromos P450. Uma área de estudos promissora é a que utiliza metaloporfirinas sintéticas capazes de atuar como sistemas biomiméticos dessas enzimas.

Dentre as diferentes classes de catalisadores metaloporfirínicos, devem-se ressaltar aqueles que são denominados quirais, de 2^a geração. Eles caracterizam-se pela presença de diferentes grupos substituintes nas posições *-orto* e/ou *-meta* dos grupos *meso*-arilas, sendo que os substituintes possuem pelo menos um átomo de carbono assimétrico. A função desses grupos

substituintes é gerar um ambiente estereo-seletivo, que module o acesso do substrato à espécie ativa de alta valência para que o catalisador atue em oxidações assimétricas. Esses compostos devem ser robustos e versáteis para resistir às condições das reações de oxidação (2).

Dentro desse contexto, nos propomos a obter o catalisador metaloporfirínico inédito, cloreto de meso-tetraquis(3-(R)-2-butoxifenil)porfirinamanganês (III) – MnT3CBPPCl (Figura 1) – que teve sua eficiência catalítica inicialmente testada em reações de oxidação do ciclo-hexano. Essas reações foram realizadas em presença de dois doadores de oxigênio, PhIO e PhI(OAc)₂. O PhIO é um doador clássico de oxigênio em sistemas biomiméticos que usam metaloporfirinas; já o PhI(OAc)₂ tem mostrado ser um eficiente doador em comparação ao PhIO (3-5). As vantagens do PhI(OAc)₂ são a sua solubilidade na maioria dos solventes orgânicos e disponibilidade comercial (3), enquanto que o PhIO é

um polímero pouco solúvel na maioria dos solventes e potencialmente explosivo (6).

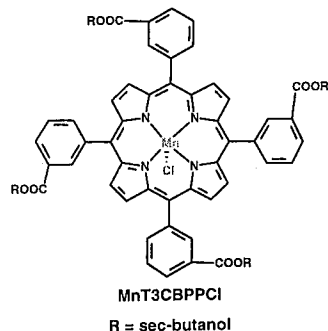


Figura 1. Catalisador metaloporfirínico derivado da H₂T3CPP.

Experimental

Obtenção do Catalisador Metaloporfirínico Quiral

MnT3CBPPCl: Cloreto de meso-tetraquis(3-(R)-carbo-2-butoxilfenil)porfirinamanganês (III) foi obtida em duas etapas. Inicialmente, a meso-tetraquis(3-carboxifenil)porfirina, H₂T3CPP foi esterificada com R-(-)-2-butanol em dimetilformamida (DMF). Essa reação foi catalisada por DCC (diciclo-hexilcarbodiimida) em presença de DMAP (dimetilaminopiridina) (7). O sistema foi mantido sob agitação durante 24 horas. A H₂T3CBPP obtida foi caracterizada por cromatografia em camada delgada (Al₂O₃/CH₂Cl₂). Após a eliminação do solvente, foi feita a purificação da porfirina por cromatografia em coluna (Al₂O₃/CH₂Cl₂). A H₂T3CBPP foi caracterizada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, espectroscopia na região do infravermelho e por RMN de ¹H. A metalação da porfirina base livre foi realizada com Mn(CH₃COO)₂·4H₂O em clorofórmio, sob agitação vigorosa e refluxo, durante 24 horas (8). A purificação da manganês-porfirina obtida foi realizada por cromatografia em coluna (Al₂O₃/acetona) e ela foi caracterizada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. A fração correspondente à MnT3CBPPOAc foi coletada, o solvente eliminado e redissolvida em CH₃OH. A solução foi percolada em coluna contendo resina de troca iônica (Dowex 2x8, Cl⁻) e eluída com CH₃OH. O solvente foi eliminado e o sólido secado em dessecador com P₂O₅. Rendimento: 75%.

Reações de Oxidação do Ciclo-hexano

A MnT3CBPPCl (4,0 x 10⁻⁴ mmol) e, PhIO ou PhI(OAc)₂ (4,0 x 10⁻³ mmol), ambos numa relação doador/MnP = 10, foram pesados em um frasco de vidro de 2 mL vedado com tampa de rosca e septo de

teflon/silicone, em balança analítica. Aos frascos de reações foram adicionados, com microseringas, 200 µL de substrato (ciclo-hexano) e 400 µL de diclorometano (DCM). A mistura de reação foi agitada manualmente por um minuto, sob proteção da luz e logo após, o frasco foi imerso em banho de água à 25°C, e agitado por ultrassom durante 90 minutos. Após esse período, a reação foi inibida por adição de 100 µL de solução saturada de sulfato de sódio e tetraborato de sódio em DCM. Em seguida, foram adicionados 100 µL de solução de 1-octanol, que é o padrão interno.

Foram realizadas reações controle, em ausência de manganês-porfirina, nas mesmas condições descritas, afim de verificar a formação de produtos em meio não catalítico.

As reações foram realizadas em triplicata. Os produtos foram analisados por cromatografia a gás, pelo método de padrão interno (9).

Para determinar a recuperação do catalisador após o processo oxidativo, foram feitos espectros de absorção na região do UV-vis após o término das reações. A recuperação foi calculada usando a absorvância molar da banda Soret.

Resultados e Discussão

Obtenção do Catalisador Metaloporfirínico Quiral

A esterificação da H₂T3CPP foi adaptada do método utilizado por Neises e Stiglich (7). A presença de DMAP acelera a ativação do DCC no meio de reação, um catalisador no processo de esterificação dos ácidos carboxílicos com álcoois, suprimindo a formação de produtos indesejados e aumentando o rendimento da reação (7).

Os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (Figura 2). O catalisador obtido apresenta o espectro característico de manganês(III)-porfirina (10).

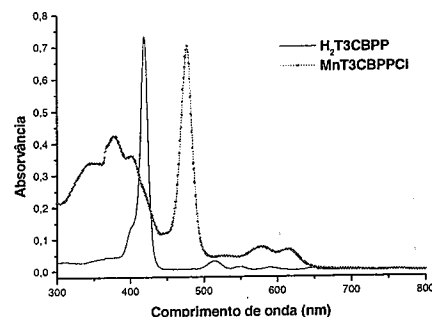


Figura 2. Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis para H₂T3CBPP e MnT3CBPPCl em clorofórmio.

As porfirinas H₂T3CPP e H₂T3CBPP foram caracterizadas por RMN de ¹H e por espectroscopia na região do Infravermelho. Os espectros confirmam a esterificação pois apresentam no RMN, os sinais do grupo alcóxila e no IV a ausência da banda de ν_{C=O} (3400-3200 cm⁻¹) e a presença do ν_{C=O} (1270 e 1120 cm⁻¹), característico de grupo éster.

Reações de Oxidação do Ciclo-hexano

O ciclo-hexano é um substrato muito usado em reações catalisadas por metaloporfirinas (11,12). Ele é conhecido como substrato padrão para reações de hidroxilação e permite avaliar a eficiência catalítica dos catalisadores metaloporfirínicos. As reações do ciclo-hexano ocorrem com a formação de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona (Figura 3).

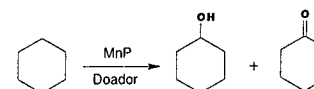


Figura 3. Oxidação do ciclo-hexano por manganês-porfirinas.

Os resultados obtidos nas reações de oxidação do ciclo-hexano são apresentados nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Rendimentos dos produtos de oxidação do ciclo-hexano em diclorometano por PhIO, catalisada por MnT3CBPPCl.

Catalisador	Rendimentos (%) ¹		Sel. ²	Rec. ³
	C-ol	C-ona		
Controle ⁴	2	2	50 %	-
MnT3CBPPCl	13	5	72 %	95 %

Condições de Reação: [MnP] = 5 x 10⁻³ mol.L⁻¹, [PhIO] = 5 x 10⁻³ mol.L⁻¹, relação molar MnP:PhIO:Substrato:Solvente = 1:10:4875:15550, 25°C, agitação por ultra-som.

- 1 - Rendimentos baseados no doador de partida.
- 2 - A seletividade para o álcool foi obtida pela relação [=100.Rendimento c-ol / (Rendimento c-ol + Rendimento c-ona)].
- 3 - A recuperação foi calculada a partir de espectros UV-Vis após o término das reações.
- 4 - As reações "controle" foram realizadas na ausência de catalisador.

Tabela 2. Rendimentos dos produtos de oxidação do ciclo-hexano em diclorometano por Ph(OAc)₂, catalisada por MnT3CBPPCl.

Catalisador	Rendimentos (%) ¹		Sel. ²	Rec. ³
	C-ol	C-ona		
Controle	2	2	50 %	-
MnT3CBPPCl	19	6	76 %	-

Condições de Reação: [MnP] = 5 x 10⁻³ mol.L⁻¹, [Ph(OAc)₂] = 5 x 10⁻³ mol.L⁻¹, relação molar MnP:Ph(OAc)₂:Substrato:Solvente = 1:10:4875:15550, 25°C, agitação por ultra-som.

- 1 - Rendimentos baseados no doador de partida.
- 2 - A seletividade para o álcool foi obtida pela relação [=100.Rendimento c-ol / (Rendimento c-ol + Rendimento c-ona)].
- 3 - A recuperação foi calculada a partir de espectros UV-Vis após o término das reações.
- 4 - As reações "controle" foram realizadas na ausência de catalisador.

Os resultados apresentados nas tabelas 1 e 2 mostram que o catalisador quiral não leva a altos rendimentos para as reações de oxidação do ciclo-hexano. Uma possível explicação é o impedimento estereo causado pelos grupos sec-butila, que dificultariam o acesso do substrato à espécie ativa de alta valência, ou até mesmo a oxidação da própria cadeia substituinte (R).

Em relação aos doadores de oxigênio usados, pode-se verificar que as reações com o PhI(OAc)₂, são discretamente mais seletivas do que aquelas com o PhIO; apesar que, nos sistemas com o PhI(OAc)₂ ocorre total destruição do catalisador. Dessa forma, é importante ressaltar o baixo grau de destruição do catalisador nas reações com PhIO, em comparação a sistemas similares, nos quais as porfirinas de 2ª geração são menos resistentes aos processos oxidativos (13,14). Isso mostra que a cadeia substituinte (R) dificulta os processos autooxidativos do catalisador, devido ao impedimento estereo.

Conclusões

Os resultados apresentados indicam que o catalisador obtido não é pouco eficiente para os sistemas de oxidação do ciclo-hexano aqui apresentados. Entretanto, pode-se observar que o PhI(OAc)₂ poderia ser usado em substituição ao PhIO nas reações de oxidação, uma vez que leva a melhores rendimentos dos produtos (19% ciclo-hexanol), com uma melhora discreta da seletividade. É importante ressaltar que pretende-se aplicar o catalisador obtido em reações assimétricas, entretanto as condições de reação ainda estão sendo estudadas.

Agradecimentos

Às agências que fomentam a pesquisa: CNPq, Fapemig, PIBIC/CNPq e Probic/Fapemig.

Referências Bibliográficas

1. K. A. Suresh; M. M. Sharma; T. Sridhar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3958.
2. J. P. Collman; X. Zhang; R. T. Hembre; J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5356.
3. J.-H. In; S.-E. Park; R. Song; W. Nam, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *343*, 373.
4. Z. Li; C.-G. Xia, *J. Mol. Cat. A: General.* **2003**, *252*, 17.
5. Z. Li; C.-G. Xia, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, *214*, 95.
6. M. J. Gunter; P. J. Turner, *J. Mol. Cat.* **1991**, *66*, 121.
7. B. Neises; W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 522.
8. T. P. Wijesekera; D. Dolphin in *Metalloporphyrin in Catalytic Oxidations*, R. A. Sheldon. Ed.; Marcel Dekker, New York, **1994**; 193-239.
9. C. H. Collins; G. L. Braga; P. S. Bonato, *Introdução a Métodos Cromatográficos*, Unicamp, Campinas, **1990**.
10. L. Boucher, *J. Coord. Chem. Rev.* **1972**, *7*, 289.
11. Y. Iamamoto; M. D. Assis; K. J. Ciuffi; H. C. Sacco; L. Iwamoto; A. J. B. Melo; M. Moraes; O. R. Nascimento; C. M. C. Prado, *J. Mol. Cat.* **1996**, *109*, 189.
12. P. Hoffmann; G. Labat; A. Robert; B. Meunier, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1991.
13. E. do Nascimento, *Manganês-porfirinas derivadas da meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina em sistemas biomiméticos. Efeito do grau de bromação nas propriedades química, eletroquímica e catalítica*. Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, **2004**.
14. E. do Nascimento; G. F. Silva; F. A. Caetano; M. A. M. Fernandes; D. C. da Silva; M. E. M. D. de Carvalho; J. M. Pernaut; J. S. Rebouças; Y. M. Idemori, *J. Inorg. Biochem.* (Aceito para publicação em 19/02/2005).



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Oxidação de ciclo-hexeno catalisada por manganês-porfirinas derivadas da meso-tetraquis(3-piridil)porfirina – H₂T3PyP: estudo comparativo entre os doadores de oxigênio PhIO e PhI(OAc)₂ e influência do imidazol

Gilson de F. Silva¹, Dayse C. da Silva¹, Ana Clara Figueiredo R. Vieira¹, Maria Eliza M. D. de Carvalho¹, Ynara Marina Idemori^{1*}

¹ – Universidade Federal de Minas Gerais – Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química
*ymide@netuno.icc.ufmg.br

Resumo-Abstract

A obtenção de novas metaloporfirinas sintéticas tem como principal objetivo construir sistemas químicos cataliticamente ativos para a oxidação de compostos orgânicos. Os catalisadores metaloporfirínicos usados neste trabalho, MnT3PyP e MnBr₈T3PyP, são derivados da meso-tetraquis(3-piridil)porfirina (H₂T3PyP). Os catalisadores obtidos foram usados em reações de oxidação do ciclo-hexeno, em presença dos dois doadores de oxigênio, PhIO e PhI(OAc)₂. Na epoxidação do ciclo-hexeno, o sistema MnT3PyP/PhIO propiciou melhores rendimentos para o óxido de ciclo-hexeno (62%), entretanto, o sistema usando PhI(OAc)₂ foi discretamente mais seletivo. Os sistemas contendo o catalisador de 3^a geração (MnBr₈T3PyP) levaram a menores rendimentos nas reações de epoxidação. Foram realizadas reações com adição de imidazol, nas quais o sistema MnT3PyP/PhIO apresentou aumento no rendimento do epóxido (76%) com aumento significativo da seletividade. A adição de imidazol aos sistemas contendo a MnBr₈T3PyP levou a menores rendimentos dos produtos. De forma geral, os sistemas catalíticos com catalisador de 1^a geração, MnT3PyP, foram mais eficientes nas reações de oxidação, quando comparado ao uso do catalisador de 3^a geração, MnBr₈T3PyP.

The attainment of new synthetic metalloporphyrins has as main objective to construct catalytic active chemical systems for the organic compounds oxidation. The metalloporphyrins catalysts used in this work, MnT3PyP and MnBr₈T3PyP, are derived from the meso-tetrakis(3-pyridyl)porphyrin (H₂T3PyP). The prepared catalysts were used in reactions of cyclohexene oxidation, in presence of the two donors of oxygen, PhIO and PhI(OAc)₂. For the cyclohexene epoxidation, the MnT3PyP/PhIO system propitiated better yields of cyclohexene oxide (62%) however, the system using PhI(OAc)₂ was slightly more selective. The systems contained the catalyst of 3rd generation (MnBr₈T3PyP) took less incomes in the epoxidation reactions. Reactions with addition of imidazole realized, in which the MnT3PyP/PhIO system presented increase in the yields of the epoxide (76%) with significant increase of the selectivity. The addition of imidazole to the systems with MnBr₈T3PyP took less yields of products. In a way, the catalytic systems with 1st generation catalyst, MnT3PyP, were more efficient in the oxidation reactions, when compared to the use of the 3rd generation catalyst, MnBr₈T3PyP.

Introdução

Encontrar um catalisador eficiente para promover a oxidação seletiva de moléculas orgânicas sob condições brandas, permanece um desafio na química sintética (1). Usando sistemas químicos com metaloporfirinas sintéticas, é possível construir sistemas cataliticamente ativos e capazes de reproduzir as várias reações catalisadas pelos citocromos P-450 (2).

A reação de autooxidação de alcenos (não enzimática) é, em geral, um processo não seletivo que leva à

formação de diversos produtos oxigenados. Manganês-porfirinas são eficientes catalisadores nas reações de oxidação de alcenos [3-5], em associação com uma grande variedade de doadores de oxigênio como iodosilarenos [4,6,7], peróxido de hidrogênio [8], entre outros. A importância em se obter o epóxido deve-se ao fato de que eles são intermediários versáteis em sínteses orgânicas [9]. Por exemplo, eles são convertidos em álcoois saturados, aldeídos, cetonas e álcoois alílicos que

são reagentes úteis na indústria de produtos químicos [10].

Em 1980 foram descritos os primeiros sistemas para epoxidação de alcenos usando manganês-porfirinas [6]. Desde então, diversos catalisadores metaloporfíricos têm sido sintetizados com o objetivo de obter compostos mais seletivos e estáveis no meio de reação. Com este enfoque, utilizamos duas manganês-porfirinas (Figura 1) derivadas da meso-tetraquis(3-piridil)porfirina, H_2T_3PyP , em reações de oxidação do ciclo-hexeno, tendo $PhIO$ e $PhI(OAc)_2$ como doadores de oxigênio. Os catalisadores usados são de primeira e terceira gerações, MnT_3PyP e $MnBr_8T_3PyP$, respectivamente.

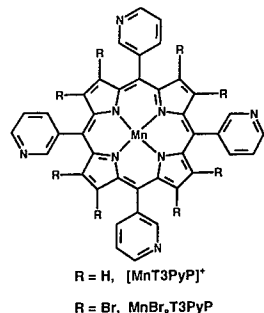


Figura 1. Catalisadores metaloporfíricos derivados da H_2T_3PyP .

O doador de oxigênio, iodobenzeno, é bastante usado em reações de oxidação de substratos orgânicos tendo metaloporfirinas como catalisadores. Ele é potencialmente explosivo e sofre reações de desproporcionamento de forma lenta e progressiva, além de ser um composto polimérico e insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. Já o iodobenzeno diacetato ($PhI(OAc)_2$), também doador de oxigênio, é um composto estável, solúvel na maioria dos solventes orgânicos e é encontrado comercialmente (11). O estudo comparativo da eficiência desses compostos nas reações de oxidação do ciclo-hexeno foi objeto de nossa investigação. Além disso, tivemos o interesse de verificar a influência do imidazol nas reações de oxidação, visto que é bem conhecido na literatura que a eficiência catalítica das manganês-porfirinas é significativamente melhorada na presença de ligantes axiais como o imidazol.

Experimental

Materiais e Métodos

Todos os solventes utilizados nos experimentos foram previamente purificados. Os espectros UV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro HP-8453A, na faixa de

190 nm a 1100 nm, em $CHCl_3$ ou CH_2Cl_2 em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Os espectros de RMN de 1H foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX-200 Advance (200 MHz, TMS como padrão interno), em $CDCl_3$. Os espectros de massas foram realizados no laboratório de espectrometria de massas da University of British Columbia (UBC), no espectrômetro Bruker Esquire electrospray (ESI). Os estudos eletroquímicos foram realizados por voltametria cíclica em um Potenciostato BAS, modelo 100B, acoplado a um computador PC At-486. As medidas eletroquímicas foram realizadas com eletrodo de disco de platina, fio de Pt como contra-eletrodo e um eletrodo de referência de $Ag/AgCl$. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos variando a velocidade de varredura de 10 a 300 $mV.s^{-1}$ em soluções de dimetilformamida (DMF) contendo 0,1 $mol.L^{-1}$ de eletrólito (perclorato de tetrabutilamônio – PTBA) e $2,0 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$ de porfirinas (sob atmosfera de argônio), tendo o ferroceno como padrão interno. As análises de cromatografia a gás foram realizadas no aparelho Shimadzu GC-17A, com detector FID e coluna capilar de Carbowax (30 m x 0,32 mm), usando 1-octanol como padrão interno.

Síntese dos Catalisadores Metaloporfíricos

Cloreto de meso-tetraquis(3-piridil)porfirina-manganês(III) – MnT_3PyP : A manganês-porfirina de 1ª geração foi obtida pela metalação da H_2T_3PyP com $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ em uma mistura de $CHCl_3/CH_3OH$ (1:1) sob refluxo (3). A reação foi acompanhada por espectroscopia eletrônica de absorção UV-Vis. Após duas horas de reação o solvente foi completamente removido em evaporador rotatório após o que, foi adicionado o $CHCl_3$. A solução foi lavada três vezes com água para remover o excesso de sal de manganês e seca com sulfato de sódio anidro. Então, o produto foi purificado em coluna cromatográfica de alumina neutra usando, inicialmente, $CHCl_3$ como eluente e, posteriormente, a mistura $CHCl_3/CH_3OH$ (20:1). A fração correspondente à $MnT_3PyPOAc$ foi coletada, o solvente novamente eliminado e redissolvida em CH_3OH . A solução foi percolada em coluna contendo resina de troca iônica (Dowex 2x8, Cl^-) e eluída com CH_3OH . O solvente foi eliminado e o sólido seco em dessecador com P_2O_5 . Rendimento: 90%.

Meso-tetraquis(3-piridil)- β -octabromoporfirina-manganês(II) – $MnBr_8T_3PyP$: A manganês-porfirina de 3ª geração foi obtida em quatro etapas. Inicialmente, a H_2T_3PyP foi metalada com $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ de acordo com o método do clorofórmio:metanol, adaptado da literatura (3). A CuT_3PyP obtida foi perbromada com bromo líquido em dimetilformamida (DMF) à temperatura ambiente (12). Terminada a reação, na mistura de reação foram adicionados 50 mL de solução aquosa de metabissulfato de sódio e o solvente eliminado em evaporador rotatório. A cupro-porfirina foi

solubilizada em $CHCl_3$ e lavada com solução saturada de $NaHCO_3$; a fase orgânica foi recolhida e o solvente completamente eliminado. A porfirina base livre octabromada, $H_2Br_8T_3PyP$, foi obtida pela adição de ácido trifluoroacético (TFA) e ácido bromídrico (HBr) concentrados à $CuBr_8T_3PyP$, sob agitação e à temperatura ambiente. A desmetalção da cupro-porfirina levou à obtenção de uma solução marrom contendo $H_2Br_8T_3PyP^{2+}$. À mistura de reação foi adicionado $CHCl_3$ e a fase orgânica lavada com água (três vezes) e com solução aquosa de $NaOH$ (duas vezes), resultando uma solução verde de $H_2Br_8T_3PyP$ (fase orgânica). Esta solução foi seca com Na_2SO_4 e o solvente eliminado. Finalmente, a $H_2Br_8T_3PyP$ foi metalada pelo mesmo método descrito anteriormente para a MnT_3PyP . A $MnBr_8T_3PyP$ foi obtida após purificação em coluna de sílica, eluída inicialmente com $CHCl_3/(CH_3)_2CO$ (10:1) e depois com $CHCl_3/(CH_3)_2CO$ (1:1). ESI-MS (modo positivo) calculado para $C_{40}H_{16}N_4O_8Br_8Mn$: $m/z = 1302,8$; valor encontrado $m/z = 1304,8$.

Todas as reações realizadas foram acompanhadas por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis. Os catalisadores metaloporfíricos foram caracterizados por eletroquímica por meio de voltametria cíclica em CH_2Cl_2 e PTBA 0,1 $mol.L^{-1}$.

Reações de Oxidação do Ciclo-hexeno

A MnT_3PyP ou $MnBr_8T_3PyP$ ($4,0 \times 10^{-4} mmol$) e, $PhIO$ ou $PhI(OAc)_2$ ($4,0 \times 10^{-3} mmol$), ambos numa relação doador/MnP = 10, foram pesados em um frasco de vidro de 2 mL vedado com tampa de rosca e septo de teflon/silicone, em balança analítica. Aos frascos de reações foram adicionados, usando microsseringas, 200 μL de substrato (ciclo-hexeno) e 400 μL de diclorometano (DCM). A mistura de reação foi agitada manualmente por um minuto, sob proteção da luz e logo após, o frasco foi imerso em banho de água à 25°C, e agitado por ultra-som durante 90 minutos. Após esse período, a reação foi inibida por adição de 100 μL de solução saturada de sulfato de sódio e tetraborato de sódio em DCM. Em seguida, foram adicionados 100 μL de solução de 1-octanol, que é o padrão interno.

Foram realizadas reações controle, em ausência de manganês-porfirina, nas mesmas condições descritas, afim de verificar a formação de produtos em meio não catalítico.

A reações foram realizadas em triplicata. Os produtos foram analisados por cromatografia a gás, pelo método de padrão interno (13).

As reações de oxidação do ciclo-hexeno foram realizadas em ausência de oxigênio. Para isso, o frasco de reação, assim como os reagentes, foram desaerados com nitrogênio por trinta minutos antes do uso.

Para estudar o efeito do imidazol, uma solução estoque desse reagente ($2 \times 10^{-4} mmol$) em DCM foi adicionada ao frasco de reação.

Para determinar a recuperação do catalisador após o processo oxidativo, foram feitos espectros de absorção na região do UV-vis após o término das reações. A recuperação foi calculada usando a absorvidade molar da banda Soret.

Resultados e Discussão

Síntese dos Catalisadores Metaloporfíricos

As porfirinas e metaloporfirinas obtidas foram caracterizadas pelos métodos usuais de análise, como: espectrometria de massas (ESI-MS), espectroscopias de RMN de 1H e eletrônica de absorção na região do UV-Vis.

Os resultados da espectroscopia de absorção na região do visível, registrados na Tabela 1, indicam:

- 1) deslocamento batocrômico da banda Soret e a diminuição da sua intensidade de absorção, característicos da octabromação. A presença de átomos de bromo nas posições β -pirrôlicas do macrociclo estabiliza a energia dos orbitais HOMO e LUMO, causando uma diminuição de energia entre esses orbitais de fronteira (14,15).
- 2) a manganês-porfirina octabromada mantém o estado de oxidação do Mn^{2+} , isso porque, a presença de bromo nas posições β -pirrôlicas da porfirina desloca o potencial redox $Mn(II)/Mn(III)$ para valores mais positivos (deslocamento anódico), em relação à análoga não bromada (16).

Tabela 1. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis para as porfirinas em $CHCl_3$.

Porfirina	Comprimento onda (nm)				
H_2T_3PyP	419*	511	547	588	649
CuT_3PyP	416*	540			
$CuBr_8T_3PyP$	448*	582			
$H_2Br_8T_3PyP$	465*	566	613	726	
MnT_3PyP	374	478*	582	617	
$MnBr_8T_3PyP$	492*	577	661		

* Correspondem a banda Soret.

A caracterização da $H_2Br_8T_3PyP$ por espectroscopia de RMN de 1H (Tabela 2) indicou a ausência do sinal na região δ 8,8 – 9,0 ppm (TMS) típica para os hidrogênios β -pirrôlicos da H_2T_3PyP , evidenciando a completa perbromação do anel.

Tabela 2. Espectroscopia de RMN ¹H em CDCl₃ (200 MHz, TMS).

Porfirina	δ (ppm)					
	² H-o	⁴ H-p	³ H-m	⁶ H-o	H β-pirról.	H N-pirról.
H ₂ T3PyP	9,5 (s)	9,0 (d)	7,7 (t)	8,4 (d)	8,9 (s)	-2,8 (s)
H ₂ Br ₈ T3PyP	9,2 (s)	9,6 (d)	7,9 (t)	8,7 (d)	-	-

Nos estudos eletroquímicos realizados com os catalisadores obtidos, foram observados processos redox centrados no íon metálico, Mn(II)/Mn(III), sendo estes processos reversíveis (Tabela 3). Foi observado o deslocamento anódico do potencial de redução de um elétron igual a 0,66 V/NHE para a manganês-porfirina, MnBr₈T3PyP, em relação à análoga não bromada MnT3PyP. O deslocamento anódico dos potenciais devido à per-bromação do macrociclo é justificado pela competição dos efeitos estérico e eletrônico causados pelos átomos de bromo (15-20).

Tabela 3. Potenciais de redução, a 100 mV.s⁻¹, (V vs NHE) em DMF, 0,1 mol.L⁻¹ PTBA.

Porfirina	E _{1/2} (V) - Mn ^{III} - Mn ^{II}	Processo
MnT3PyP	+ 0,03	Reversível
MnBr ₈ T3PyP	+ 0,69	Reversível

Reações de Oxidação do Ciclo-hexeno

A oxidação de alcenos tem uma grande importância na indústria química devido à grande diversidade de reações oxidativas que eles podem sofrer (21). O substrato ciclo-hexeno tem sido extensivamente usado em reações de epoxidação como padrão para comparar a eficiência e estabilidade de metaloporfirinas. As reações de epoxidação do ciclo-hexeno ocorrem com a formação concomitante dos produtos alílicos (Figura 2).

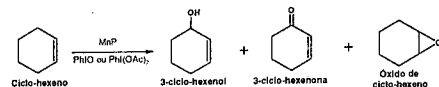


Figura 2. Epoxidação de ciclo-hexeno em sistemas usando manganês-porfirinas.

Os resultados obtidos nas reações de oxidação do ciclo-hexeno, sem e com adição de imidazol, estão apresentados nas tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Rendimentos dos produtos de oxidação do ciclo-hexeno em diclorometano por PhIO, catalisada pelas manganês-porfirinas, em ausência de oxigênio.

Catalisador	Rendimentos ¹ (%)			Sel. ²	Rec. ³ (%)
	C-ol	C-ona	C-óxido		
Controle ⁴	0	10	8	44 %	-
MnT3PyP	19	11	62	67 %	82 ± 5
MnT3PyP/Im	15	4	76	80 %	80 ± 6
MnBr ₈ T3PyP	22	25	44	48 %	49 ± 3
MnBr ₈ T3PyP/Im	19	9	39	58 %	43 ± 2

Condições de Reação: [MnP] = 5 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹, [PhIO] = 5 x 10⁻³ mol.L⁻¹, relação molar MnP:PhIO:Substrato:Im:Solvente = 1:10:4875:0,5:15550, 25°C, agitação por ultra-som.

- 1 - Rendimentos baseados no doador de partida.
- 2 - A seletividade para o epóxido foi obtida pela relação [=100.Rendimento c-óxido / (Rendimento c-óxido + Rendimento c-ona + Rendimento c-ol)].
- 3 - A recuperação foi calculada a partir de espectros UV-Vis após o término das reações.
- 4 - As reações controle foram realizadas na ausência de catalisador.

Tabela 5. Rendimentos dos produtos de oxidação do ciclo-hexeno em diclorometano por PhI(OAc)₂, catalisada pelas manganês-porfirinas, em ausência de oxigênio.

Catalisador	Rendimentos ¹ (%)			Sel. ²	Rec. ³ (%)
	C-ol	C-ona	C-óxido		
Branco ⁴	7	10	11	39 %	-
MnT3PyP	12	10	50	69 %	67 ± 4
MnT3PyP/Im	7	6	16	55 %	75 ± 4
MnBr ₈ T3PyP	14	14	36	56 %	49 ± 3
MnBr ₈ T3PyP/Im	9	6	19	56 %	42 ± 3

Condições de Reação: [MnP] = 5 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹, [PhI(OAc)₂] = 5 x 10⁻³ mol.L⁻¹, relação molar MnP:PhI(OAc)₂:Substrato:Im:Solvente = 1:10:4875:0,5:15550, 25°C, agitação por ultra-som.

- 1 - Rendimentos baseados no doador de partida.
- 2 - A seletividade para o epóxido foi obtida pela relação [=100.Rendimento c-óxido / (Rendimento c-óxido + Rendimento c-ona + Rendimento c-ol)].
- 3 - A recuperação foi calculada a partir de espectros UV-Vis após o término das reações.
- 4 - As reações "branco" foram realizadas na ausência de catalisador.

1 - Reações sem adição de Imidazol

Os resultados apresentados (Tabelas 4 e 5) mostram que os sistemas com MnT3PyP levaram a maiores rendimentos do epóxido, com maior seletividade, quando comparado àquele com MnBr₈T3PyP. Uma etapa fundamental para todas as reações de epoxidação é a formação do intermediário ativo de alta valência Mn^V(O)P. A porfirina per-halogenada apresentou um grande deslocamento anódico (0,66 V vs NHE) no potencial Mn^{II}/Mn^{III}, o que mantém o íon metálico em estado de oxidação II. Isso deve implicar em uma maior dificuldade para a formação das espécies ativas de alta

valência. Além disso, as manganês-porfirinas, com o íon metálico no estado de oxidação 2+, são menos estáveis do que aquelas em que o estado de oxidação é 3+. A contribuição desses dois fatores explicaria a menor eficiência da MnBr₈T3PyP nos sistemas catalíticos.

Analisando os doadores de oxigênio, um aspecto interessante a ser destacado é a propriedade doadora de oxigênio do PhI(OAc)₂. Os rendimentos foram menores do que aqueles obtidos com o PhIO. In e colaboradores (11) mostraram que as reações com ferro-porfirinas e o doador PhI(OAc)₂ são mais lentas quando realizadas sem adição de água (11). Isso acontece porque a água seria necessária à formação do PhIO *in situ*, o que explicaria os menores rendimentos das reações com o PhI(OAc)₂ no tempo de reação estudado. O aumento, discreto, da seletividade das reações poderia estar associado à formação do intermediário ativo Mn^V(O)P de forma mais lenta e gradual, o que diminuiria a decomposição do mesmo nas espécies responsáveis pela oxidação alílica (Mn^{IV}(O)P, Mn^V(O)P⁺). Entretanto, nas reações em que o PhI(OAc)₂ foi o doador de oxigênio ocorreu uma maior destruição do catalisador, o que indica que a formação da espécie ativa se dá por um mecanismo diferente daquele observado para o PhIO.

2 - Reações com Adição de Imidazol

Ligantes nitrogenados como o imidazol, em reações de oxidação catalisadas por manganês-porfirinas, influenciam o rendimento e a seletividade das reações. Este fato está relacionado com a habilidade desses ligantes se coordenarem ao íon metálico de modo a favorecer a estabilização da espécie ativa Mn^V(O)P responsável pela oxigenação dos substratos (22,23).

O sistema MnT3PyP/Im/PhIO (Tabela 4) apresentou maiores rendimentos do epóxido, com um aumento significativo da seletividade. Comparando com o sistema sem imidazol, a seletividade do sistema contendo imidazol aumenta significativamente (~13%). Isso evidencia que a presença da base nitrogenada melhorou a eficiência catalítica do sistema.

O sistema MnBr₈T3PyP/Im/PhIO (Tabela 4) apresentou uma melhora discreta na seletividade; entretanto, ocorreu uma pequena queda nos rendimentos dos produtos, inclusive do epóxido. Esse resultado deve estar associado ao impedimento estérico do catalisador, que deve dificultar a interação do PhIO com o íon metálico. No meio de reação contendo imidazol, a porfirina é encontrada na forma monocoordenada, de forma que existe apenas uma posição axial disponível para a interação com o doador sendo que, a estrutura em sela do macrociclo propicia a existência de interações repulsivas entre os átomos de bromo e o PhIO; então, deve haver uma maior dificuldade para a formação de espécie ativa e, conseqüentemente, uma menor eficiência catalítica.

Os sistemas que empregaram o PhI(OAc)₂ (Tabela 5) como doador de oxigênio levaram a menores rendimentos dos produtos, com perda na seletividade, se comparados aos sistemas que empregam o PhIO. Isso mostra que a presença do ligante no meio de reação pode dificultar a formação do intermediário ativo de alta valência. Isso deve ocorrer porque o imidazol, ao ser adicionado ao sistema, deve interagir com a manganês-porfirina para formar a espécie monocoordenada e essa espécie dificulta o mecanismo para formação do intermediário ativo. Além disso, a própria base nitrogenada (imidazol) pode estar sendo oxidada. Entretanto, são necessários estudos mais detalhados para esclarecer como a espécie monocoordenada interfere na formação do intermediário ativo. É importante ressaltar que estudos mecanísticos que envolvam a formação do intermediário ativo via PhI(OAc)₂ ainda são escassos na literatura.

Conclusões

Nas reações de epoxidação, o catalisador porfirínico per-bromado levou a menores rendimentos com menor seletividade, justificado pelo alto potencial redox Mn(II)/Mn(III), que deve dificultar a formação da espécie ativa de alta valência Mn^V(O)P (Tipo 1).

As reações realizadas em presença de imidazol mostraram resultados interessantes. O sistema MnT3PyP/Im/PhIO apresentou aumento dos rendimentos e da seletividade, indicando a estabilização do intermediário ativo Mn^V(O)P (Tipo 1) pelo ligante axial *trans*. Houve a diminuição dos rendimentos e da seletividade nas reações com a MnBr₈T3PyP, causados pela estrutura não plana do catalisador de 3ª geração que deve dificultar a formação do complexo MnP/doador necessário para gerar a espécie ativa.

A MnT3PyP apresentou melhor eficiência catalítica comparada à MnBr₈T3PyP, indicando que a per-bromação do macrociclo não garantiu a melhora na eficiência catalítica dos sistemas com o catalisador de 3ª geração, fato pouco relatado na literatura (24-26).

Agradecimentos

Ao prof. Márcio P. de Araújo e prof. Alzir A. Batista pela realização dos estudos eletroquímicos.

Ao prof. Brian R. James (UBC) e Júlio S. Rebouças (UBC) pelas análises de espectrometria de massas.

Aos órgãos financiadores dessa pesquisa: CNPq, Fapemig, PIBIC/CNPq, PROBIC/Fapemig.

Referências Bibliográficas

1. S. I. Murarashi; T. Naota; N. Komu, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8059.
2. D. Mansuy, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 129.

3. T. P. Wijesekera; D. Dolphin in *Metalloporphyrin in Catalytic Oxidations*, R. A. Sheldon, Ed.; Marcel Dekker, New York, 1994; 193-239.
4. B. Meunier. *Chem. Rev.* 1992, 92, 1411.
5. J. Haber; J. Iwanejko; J. Poltowicz; P. Battioni; R. Mansuy, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2000, 152, 111.
6. J. T. Groves; W. J. Kruper; R. C. Haushalter. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 6375.
7. Z. Gross; L. Simkhovich, *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 8171.
8. P. Battioni; J. P. Renaud; J. F. Bartoli; M. Reina-Artiles; M. Fort; D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8462. T. G. Traylor; S. Tsuchiya; Y. S. Byun; C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2775.
9. M. Bartok; K. L. Lang in *The Chemistry of Functional Groups: Supplement E*, E. S. Patai, Ed.; Wiley, New York, 1980; 609-681.
10. R. A. Sheldon, *J. Mol. Cat. A.* 1983, 20, 1.
11. J.-H. In; S.-E. Park; R. Song; W. Nam, *Inorg. Chim. Acta.* 2003, 343, 373.
12. R. A. Richards; K. Hammons; M. Joe; G. M. Miskelly, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1940.
13. C. H. Collins; G. L. Braga; P. S. Bonato, *Introdução a Métodos Cromatográficos*, Unicamp, Campinas, 1990.
14. P. Bhyrappa; V. Krishnan, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 239.
15. M. Autret; Z. Ou; A. Antonini; T. Boschi; P. Tagliatesta; K. Kadish, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* 1996, 2793.
16. P. Hoffmann; A. Robert; B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1992, 129, 85.
17. P. Ochsenbein; K. Ayougon; D. Mandon; J. Fischer; R. Weiss; R. N. Austin; K. Jayaraj; A. Gold; J. Fajer, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 348.
18. T. Takeuchi; H. B. Gray; W. A. Goldard, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9730.
19. L. Jaquinod; R. G. Khoury; K. M. Shea; K. M. Smith, *Tetrahedron.* 1999, 55, 13151.
20. T. Wijesekera; A. Matsumoto; D. Dolphin; D. Lexa, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1028.
21. V. Ullrich, *Top. Curr. Chem.* 1979, 83, 67.
22. A. W. Wan Der Made; R. J. M. Nolte, *J. Mol. Cat.* 1984, 26, 333.
23. M. J. Gunter; P. Turner, *J. Mol. Cat.* 1991, 66, 121.
24. F. G. Doro; J. R. L. Smith; A. G. Ferreira; M. D. Assis, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2000, 164, 97.
25. E. Baciocchi; T. Boschi; L. Cassioli; C. Galli; L. Jaquinod; A. Lapi; R. Paolesse; K. M. Smith; P. Tagliatesta, *Eur. J. Org. Chem.* 1999, 3281.
26. E. do Nascimento; G. F. Silva; F. A. Caetano; M. A. M. Fernandes; D. C. da Silva; M. E. M. D. de Carvalho; J. M. Pernaut; J. S. Rebouças; Y. M. Idemori, *J. Inorg. Biochem.* (Aceito para publicação em 19/02/2005).



Oxidação de monoterpenos catalisada por paládio: Síntese de éteres alílicos do limoneno.

Aline C. Bueno¹, Elena V. Gusevskaya^{1*}, José A. Gonçalves¹.

¹Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

* e-mail: elena@dedalus.lcc.ufmg.br; FAX: 0055-31-499-5700.

Resumo-Abstract

A oxidação do limoneno com benzoquinona (BQ) em soluções de vários álcoois (metanol, etanol e 2-propanol), contendo quantidades catalíticas de complexos de Pd(II) e ácido p-toluenosulfônico (PTSA), foi desenvolvida. Dois éteres, isômeros, foram identificados como os produtos principais em cada álcool, sendo que eles são derivados de intermediários, os complexos exocíclicos e endocíclicos alílicos η^3 , formados a partir da reação dos catalisadores de paládio com a dupla ligação endocíclica carbono-carbono do limoneno. Alcançamos um bom controle da regioselectividade pela escolha adequada dos ligantes do paládio e das condições de reação. Os éteres alílicos com duas ligações duplas exocíclicas são os principais produtos de reação em sistemas catalíticos livres de cloreto, enquanto que derivados do carveol são os produtos majoritários quando o cloreto de paládio é usado como catalisador. O PTSA exerce um grande efeito acelerador e estabilizante do catalisador nestas reações. Os éteres monoterpênicos, que possuem um aroma agradável, similar a flores e frutas, são potencialmente aplicáveis como componentes de fragrâncias sintéticas. Estes produtos foram obtidos com quimioselectividades de 82-97% em conversões de limoneno entre 90-98%.

The oxidation of limonene with benzoquinone in the solutions of various alcohols (methanol, ethanol and 2-propanol), containing catalytic amounts of palladium (II) complexes and p-toluenesulfonic acid, has been developed. Two isomeric allylic ethers have been characterized as major products in each alcohol, showing that they arise from either exo or endocyclic η^3 -allyl intermediates, formed by the reaction of palladium catalysts with endocyclic C=C bond of limonene. A good control of regioselectivity has been achieved through the appropriate choice of the ligand on palladium and reaction conditions. Allylic ethers with two exocyclic double bonds are main reaction products in chloride-free catalytic systems, while carveol derivatives are formed when palladium chloride is used as catalyst. p-Toluenesulfonic acid exerts a great accelerative and catalyst stabilizing effect in these reactions. Monoterpenic ethers, which have a mild scent of flower or fruit and can be useful as a components of synthetic fragrances, have been obtained in 82-97% chemoselectivity at 90-98% limonene conversions.

Introdução

A oxidação alílica de olefinas catalisada por paládio, formando álcoois ou éteres alílicos, tem se mostrado um método sintético bastante útil. Os monoterpêneos de ocorrência natural são materiais disponíveis e baratos, geralmente usados nas indústrias farmacêuticas, de perfumes e de flavorizantes (1-4). Derivados dos monoterpêneos apresentam, freqüentemente, valiosas propriedades organolépticas e formam o maior grupo de ingredientes para as fragrâncias modernas.

Por vários anos, temos estudado as transformações catalíticas de vários monoterpêneos, incluindo o limoneno, presente nos óleos cítricos e que é, particularmente, um precursor muito importante de valiosos produtos oxigenados (5-12).

A oxidação do limoneno, catalisada por paládio, usando CuCl_2 ou benzoquinona (BQ) como oxidante estequiométrico, tem como resultado a carvona ou derivados do carveol como produtos principais (13-15). Em um estudo anterior (5), encontramos que o limoneno pode ser eficiente e seletivamente oxidado por O_2 , na presença do sistema catalítico $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$, em ácido acético, resultando como produto principal o acetato de carvona (85% trans), com excelentes rendimentos.

Recentemente, desenvolvemos um sistema catalítico multicomponente, livre de cloreto, a combinação $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{BQ}/\text{Cu}$ ou $(\text{Mn})(\text{OAc})_2$, para a oxidação aeróbica do limoneno em soluções de ácido acético (12). Alcançamos um bom controle da química e regioselectividade para a oxidação alílica do limoneno pela adição de ácido p-toluenossulfônico (PTSA). Algumas informações sobre a auto-oxidação do limoneno catalisada por cobalto foram reportadas (10,17). Em soluções de ácido acético, a reação originou uma complexa mistura de produtos oxigenados (10,17). Enquanto que em acetonitrila, três produtos principais, óxido do limoneno, carvona e carveol, foram obtidos com uma seletividade próxima de 80% (10). Uma seletividade semelhante na oxidação do limoneno foi alcançada em condições livres de solvente, com sistema catalítico heterogêneo sol-gel Co/SiO_2 (11).

A oxidação de olefinas catalisada por complexos de paládio pode ser realizada com o uso de co-oxidantes reversíveis para a reoxidação do $\text{Pd}(0)$, com o CuCl_2 se mostrando como um dos mais eficientes (catalisador do tipo Wacker) (18). Contudo na presença de íons cloreto, produtos clorados podem ser formados (reações secundárias) e sérios problemas de corrosão podem aparecer. Benzoquinona também reoxida $\text{Pd}(0)$ durante o ciclo catalítico. Embora a oxidação de hidroquinona a benzoquinona por dióxigênio seja uma reação lenta, o uso de BQ como oxidante nas oxidações de substratos orgânicos catalisadas por paládio representa uma valiosa alternativa sintética livre de cloreto.

O presente trabalho objetivou investigar a oxidação catalítica do limoneno em soluções de vários álcoois (metanol, etanol, 2-propanol, t-butanol). Nós

desenvolvemos métodos seletivos de síntese de uma série de éteres alílicos do limoneno, empregando o sistema catalítico ácido $\text{Pd}(\text{II})/\text{PTSA}$. Também foi investigado um catalisador multicomponente baseado em $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ e BQ para a oxidação aeróbica de limoneno.

Experimental

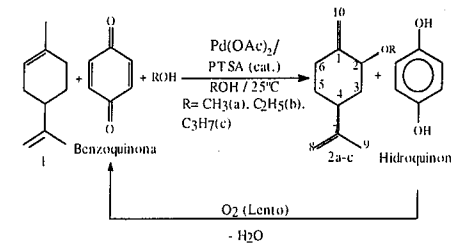
Todos os reagentes foram adquiridos de fontes comerciais e usados como recebido, a menos que fosse indicada a necessidade de purificação ou secagem. Benzoquinona foi purificada através da ressublimação.

As reações foram conduzidas em um reator de vidro, equipado com um agitador magnético, sendo acompanhadas pelo consumo de oxigênio (se houvesse) e por cromatografia gasosa (Shimadzu 17A, Carbowax 20 M, DIC). A solução do complexo de paládio, benzoquinona e ácido p-toluenossulfônico foi agitada à temperatura de reação e pressão de oxigênio de 0,1 MPa, por 15 minutos. Então, limoneno foi adicionado e a mistura agitada durante todo tempo da reação. Os éteres **2a-c** e **3a-c** foram isolados por cromatografia em coluna (sílica) e identificados (incluindo sua estereoquímica) por CG/MS (Hewlett-Packard MSD 5890/Series II, 70 eV) e RMN de ^1H e ^{13}C (Bruker DRX-400, tetrametilsilano, CDCl_3 , experimentos: COSY, HMQC, DEPT e NOESY).

Resultados e Discussão

Os dados sobre a oxidação do limoneno por benzoquinona, catalisada por paládio, em vários álcoois estão organizados nas Tabelas 1-3. Encontramos que em soluções de metanol, etanol e propanol-2, contendo BQ e quantidades catalíticas de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, o limoneno praticamente não sofre nenhuma transformação por 10 horas (Tabelas 1-3, Exp. 1). Sabe-se que a adição de pequenas quantidades de ácidos fortes auxiliam nas oxidações com sistemas Pd/BQ , favorecendo a reoxidação pela BQ do $\text{Pd}(0)$, pois os ácidos retardam a precipitação do metal nobre e em alguns casos aumentam a velocidade da reação (15, 19, 20). No caso do limoneno, a introdução de 10% em mol de PTSA aumenta intensamente a velocidade da reação. Mesmo a 25 °C, por 2 horas, 80% do limoneno foi consumido em metanol (Tabela 1, Exp. 2). Somente um éter alílico é formado em cada álcool com uma seletividade de 90 a 98% e os produtos principais são **2a-c**, que contém duas duplas ligações exocíclicas (Esquema 1). Na reação branca (sem $\text{Pd}(\text{OAc})_2$), o limoneno como esperado, não se transformou em produto de oxidação. É importante destacar que observamos um grande efeito do PTSA na velocidade e regioselectividade da reação de oxidação alílica do limoneno em soluções de ácido acético, com a formação exclusiva do acetato alílico, análogo aos produtos **2a-c** em condições otimizadas de reação. O isolamento dos éteres alílicos **2a-c** mostrou que eles possuem aromas agradáveis, semelhantes a flores e frutas, mostrando boas perspectivas para aplicação destes produtos como componentes de fragrâncias

sintéticas. A caracterização completa de **2a-c** por CG/MS e RMN é apresentada na parte experimental e na Tabela 4. Os valores obtidos para as constantes de acoplamento mostram que estes compostos possuem a configuração trans. O isômero cis de **2** não foi detectado na solução de reação em quantidades significativas. Em alguns experimentos, especialmente em altas concentrações de PTSA, outros éteres alílicos, derivados do carveol **3a-c**, são formados em quantidades entre 3 e 6%, baseado no limoneno convertido.



Esquema 1

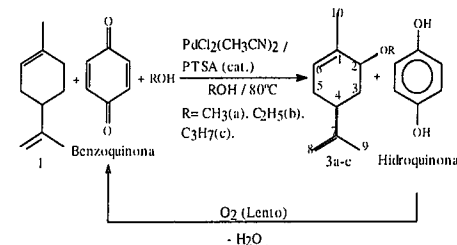
As quantidades de PTSA adicionadas são também muito importantes para o controle da velocidade de reação e seletividade. Na intenção de acelerar o processo, dobramos a concentração de PTSA de 10 para 20% em mol (Exp. 2 e 3, Tabelas 1-3). Esta mudança aumentou a velocidade de reação por um fator de aproximadamente 2 e praticamente sem mudar a seletividade para o produto **2**. Quimiosseletividades entre 92 e 97% para os respectivos éteres **2** foram alcançadas em conversões de limoneno maiores que 90% por 3 horas em metanol, 10 horas em etanol e 15 horas em propanol-2. Entretanto, um aumento na concentração de PTSA (Exp. 4, Tabelas 1-3) diminuiu a seletividade para **2**, sendo que parte do limoneno foi consumida nas reações de isomerização e oligomerização, bem como na adição reversível do solvente à dupla ligação exocíclica do limoneno produzindo os éteres do α -terpineol. No caso do etanol e propanol-2, a seletividade cai para 80 e 60%, respectivamente. Vale comentar que estas reações indesejadas são catalisadas por ácidos e se passam via mecanismo envolvendo carbocátions. A protonação da dupla ligação exocíclica do limoneno origina um carbocátion que pode sofrer ataque nucleofílico de uma molécula de álcool gerando um éter protonado que sofre desprotonação regenerando o próton, que é o catalisador. Outra alternativa para o carbocátion do limoneno é a perda de um próton resultando em isômeros do limoneno, principalmente α -terpineno e γ -terpineno. O carbocátion pode também atacar outra molécula de limoneno presente na solução de reação e produzir um carbocátion C20, dando origem a um processo irreversível de oligomerização.

Como pode ser visto nas Tabelas 1-3, o aumento do volume estérico do grupo alcoxil diminui a velocidade da reação. A reação em metanol é mais rápida que em etanol e muito mais rápida que em propanol-2. Também tentamos utilizar um álcool terciário, t-

butanol, como solvente e nucleófilo nesta reação. Uma conversão muito pequena de limoneno (<5%) foi observada por 5 horas de reação sob as condições mostradas nas Tabelas 1-3 (Exp. 4), enquanto em todos os outros álcoois testados, a reação estava praticamente completa no mesmo intervalo de tempo.

$\text{Pd}(\text{acac})_2$ pode ser utilizado como catalisador no lugar de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (Exp. 8, Tabela 1). A reação é altamente seletiva para o metil éter **2a** (seletividade de 95%), entretanto, a velocidade de reação é muito lenta. O efeito do ligante na oxidação alílica do limoneno torna-se muito mais pronunciado quando $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ é substituído por $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Na presença dos ligantes cloreto, a regioselectividade para a oxidação alílica foi completamente modificada (Exp. 5-7, Tabelas 1-3). Outros éteres alílicos, derivados do carveol **3a-c**, são formados como produtos majoritários de reação (Esquema 2). As reações paralelas do limoneno como isomerização, oligomerização e adição do solvente foram essencialmente suprimidas. As condições de reação ainda não foram otimizadas, mas os resultados preliminares se mostram promissores. Por exemplo, em propanol-2, com concentração de PTSA de 0,04 M e temperatura de 60°C, foi atingido 82% de seletividade com 100% de conversão de limoneno em 24 horas de reação (Tabela 3, Exp. 7).

Os compostos **3a-c** foram isolados e identificados por CG/MS. A identificação completa por RMN está em progresso. Eles também apresentam um aroma agradável e podem ser empregados futuramente como componentes de fragrâncias sintéticas. Os dados obtidos mostraram que estes compostos predominantemente possuem a configuração trans.

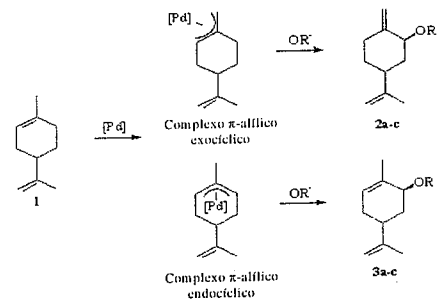


Esquema 2

Usualmente, os complexos π -alílicos de paládio são os intermediários propostos nas reações de oxidação do limoneno catalisadas por paládio (5, 12, 15). A abstração de um átomo de hidrogênio do grupo $-\text{CH}_2$ resulta em um complexo π -alílico endocíclico. Se esse hidrogênio é abstraído do grupo $-\text{CH}_3$ temos um complexo π -alílico exocíclico, como descrito no Esquema 3. Após esta etapa, um ataque nucleofílico de uma molécula de álcool fornece, a partir do complexo exocíclico, o éter **2** protonado e, a partir do complexo endocíclico, o éter **3**. Os dois éteres possuem a configuração trans, que pode ser explicada pelo fato do ataque nucleofílico se dar com uma molécula de álcool presente no meio de reação e não de uma molécula coordenada ao paládio. Desta forma, este nucleófilo irá preferir atacar na face menos impedida

da molécula de limoneno, resultando em compostos com configuração trans.

Observamos que o limoneno é muito mais reativo em sistemas livres de íons cloreto (Exp. 4 e 5, Tabelas 1-3). Por exemplo, com o PdCl₂(CH₃CN)₂ como catalisador, apenas 43% do limoneno foi convertido após 12 horas de reação em metanol, enquanto que na presença de Pd(OAc)₂, após 2 horas de reação a conversão do limoneno era de 80% sob as mesmas condições. Este resultado é totalmente consistente com a expectativa de reatividade relativa dos complexos π-alfílicos do cloreto de paládio e os complexos π-alfílicos do acetato de paládio, sendo que os últimos são muito mais propensos a formarem produtos substituídos alílicamente (22).



Esquema 3

Em todas as experiências descritas acima, a BQ foi utilizada em quantidades acima da quantidade estequiométrica necessária para a oxidação do limoneno, uma vez que a sua forma reduzida, a hidroquinona (HQ), reage com oxigênio a uma velocidade muito pequena. Nosso esforço no futuro deste trabalho será o desenvolvimento de sistemas catalíticos baseados em Pd(OAc)₂ e BQ em quantidades catalíticas para a oxidação do limoneno pelo oxigênio em soluções alcoólicas. Vários compostos estão sendo testados para acelerar a oxidação da HQ na intenção de desenvolver sistemas catalíticos baseados em Pd(II)/BQ para a oxidação de substratos orgânicos com oxigênio: complexos macrocíclicos de cobalto (23), fitalocianinas de ferro (19), sais de cobre (24, 25) e heteropolíácidos e seus derivados (26-28), sendo que os mais promissores são os últimos compostos. Tentamos utilizar o sistema H₂[PMo₁₀V₂O₄₀] (0,2-2% em mol) em Pd(OAc)₂ (5% em mol)/BQ (5% em mol) na oxidação do limoneno em metanol (45 °C, O₂, 0,1 MPa). Infelizmente, o limoneno foi convertido em uma mistura de isômeros e oligômeros através de reações catalisadas por ácido, com uma seletividade muito baixa para a oxidação alílica.

O Cu(OAc)₂ também foi testado como agente de ativação do oxigênio para a reoxidação da HQ. As soluções de limoneno (0,5 mol/L), Pd(OAc)₂ (2% em mol), PTSA (4% em mol), Cu(OAc)₂ (2% em mol) e

BQ (20% em mol) em metanol, etanol e propanol-2 consomem oxigênio muito lentamente em temperaturas entre 25 e 70 °C. Um espelho de paládio foi formado rapidamente nas paredes do reator em todos os álcoois testados, juntamente com pequenas quantidades do respectivo éter 2. Além disso, a formação de um precipitado preto não identificado foi observado durante as reações. Este sólido preto também se formou quando as reações foram efetuadas na ausência de limoneno. Estudos para o desenvolvimento de um sistema para oxidação aeróbica do limoneno em soluções alcoólicas estão sendo feitos em nosso laboratório.

Conclusões

A oxidação do limoneno com a benzoquinona em soluções de metanol, etanol e propanol-2, contendo quantidades catalíticas de complexos de paládio e PTSA, resultou em dois éteres alílicos que são isômeros. Um bom controle da regioselectividade foi alcançado através de uma escolha apropriada dos ligandos do paládio e das condições de reação. Os éteres alílicos 2a-c com duas ligações exocíclicas são os produtos principais em sistemas catalíticos livres de cloreto, enquanto que os derivados do carveol 3a-c são os produtos principais quando os sistemas catalíticos envolvem o paládio ligado ao cloreto. O PTSA exerce um grande efeito acelerador e estabilizante do catalisador nestas reações. Os éteres monoterpênicos 2a-c que possuem um aroma agradável, similar a flores e frutas, sendo então potencialmente aplicáveis como componentes de fragrâncias sintéticas, foram obtidos com quimiosseletividades maiores de 90% em conversões de limoneno entre 90-98%. A otimização da síntese dos éteres 3a-c está sendo realizada atualmente. O melhor resultado obtido foi em propanol-2, com quimiosseletividade de 82% em 100% de conversão de limoneno (Tabela 3, Exp. 7).

Tabela 1. Oxidação do limoneno (1) catalisada por complexos de paládio em metanol^a.

Exp.	[Pd]	PTSA	Temp.	Tempo	Conversão	Seletividade dos produtos			
						Oxidação	A ^b	F	O ^c
						2a	3a		
1	Pd(OAc) ₂	-	25	10	3				
2	Pd(OAc) ₂	0,02	25	27	10	98			2
3	Pd(OAc) ₂	0,04	25	7	78	95			5
				10	90	92			8
4	Pd(OAc) ₂	0,06	25	2	61	63	3	15	14
				5	95	80	3	3	11
5	PdCl ₂	0,06	25	5	20				
				30	40				
6	PdCl ₂	0,06	80	3	40				
				30	90				
7	PdCl ₂	0,04	80	3	90				

^a[Limoneno]=0,20 mol/L, [Pd]=0,01 mol/L, [BQ]=0,40 mol/L, Conversão e seletividade determinadas por GC, L - CH₃CN.
^b(A=Adição) α-terpinol metil éter, ^c(I=Isomerização) α-terpineno e γ-terpineno.
^dTrços, ^e(O=Outros).

Tabela 2. Oxidação do limoneno (1) catalisada por complexos de paládio em etanol^a.

Exp.	[Pd]	PTSA	Temp.	Tempo	Conversão	Seletividade dos produtos			
						Oxidação	A ^b	F	O ^c
						2a	3a		
1	Pd(OAc) ₂	-	25	10	2				
2	Pd(OAc) ₂	0,02	25	15	90	82	10		8
3	Pd(OAc) ₂	0,04	25	19	97	88			12
4	Pd(OAc) ₂	0,06	25	3	60	40	4	40	6
5	PdCl ₂	0,06	25	6	30				
				42	62	17	61	17	5
6	PdCl ₂	0,06	60	4	42				
				24	100				
7	PdCl ₂	0,04	80	24	100				

^a[Limoneno]=0,20 mol/L, [Pd]=0,01 mol/L, [BQ]=0,40 mol/L, Conversão e seletividade determinadas por GC, L - CH₃CN.
^b(A=Adição) α-terpinol metil éter, ^c(I=Isomerização) α-terpineno e γ-terpineno.
^dTrços, ^e(O=Outros).

complexos de paládio em 2-propanol^a.

Exp.	[Pd]	PTSA	Temp.	Tempo	Conversão	Seletividade dos produtos			
						Oxidação	A ^b	F	O ^c
						2a	3a		
1	Pd(OAc) ₂	-	25	10	2				
2	Pd(OAc) ₂	0,02	25	2	80	98			2
3	Pd(OAc) ₂	0,04	25	1	80	97			3
				3	98	90	5		3
4	Pd(OAc) ₂	0,06	25	1	50	90	5		5
				5	97	90	6		4
5	PdCl ₂	0,06	25	12	43				
				4	65				
6	PdCl ₂	0,06	80	4	65				
				3	92				
7	PdCl ₂	0,02	80	3	92				
				20	28	95			
8	Pd(acac) ₂	0,06	25	1	98	95			

^a[Limoneno]=0,20 mol/L, [Pd]=0,01 mol/L, [BQ]=0,40 mol/L, Conversão e seletividade determinadas por GC, L - CH₃CN.
^b(A=Adição) α-terpinol metil éter, ^c(I=Isomerização) α-terpineno e γ-terpineno.
^d(O=Outros).

Tabela 4. Dados de RMN para os produtos 2a-c.

Átomo de Carbono	Átomo de Hidrogênio	δ ¹ H (ppm) ^a			δ ¹³ C (ppm)		
		2 ^a	2b	2c	2a	2b	2c
1					146,96	148,01	148,65
2	2	3,73 (t) ³ J _{2,3ax} = ³ J _{2,3ax}=2,9}	3,87 (t) ³ J _{2,3ax} = ³ J _{2,3ax}=3,0}	3,98 (t) ³ J _{2,3ax} = ³ J _{2,3ax}=3,0}	81,17	79,05	76,03
3	3ax 3eq	1,46 (td) ² J= ³ J _{3ax,4}=13,1 ³J_{3ax,2}=2,9}}	1,46 (td) ² J= ³ J _{3ax,4}=12,8 ³J_{3ax,2}=3,0}}	1,46 (td) ² J=13,2 ³ J _{3ax,4}=12,4 ³J_{3ax,2}=3,0}}	38,12	38,28	38,50
4	4	2,01-2,06 (m) ³ J _{4,3ax}=13,1 ³J_{4,5ax}=13,1 ³J_{4,3eq}=J_{4,5eq}=3,2}}}}	2,06 (dq) ² J=12,8, ³ J _{3ax,4}=3,0 ⁴J_{3ax,5}=J_{3ax,2}=3,0}}}	1,98 (dq) ² J=13,2 ³ J _{3ax,4}=3,0 ⁴J_{3ax,5}=J_{3ax,2}=3,0}}}	38,63	38,60	38,52
5	5ax 5eq	1,26 (qd) ² J= ³ J _{5ax,4}=13,1 ³J_{5ax,6ax}=4,6 1,83-1,86 (dl) ³J_{6ax,5ax}=13,5 ³J_{6ax,5eq}=4,0}}}}	1,28 (qd) ² J= ³ J _{5ax,4}=12,8 ³J_{5ax,6ax}=13,0 ³J_{5ax,6eq}=3,6}}}	1,24 (qd) ² J= ³ J _{5ax,4}=12,8 ³J_{5ax,6ax}=12,4 ³J_{5ax,6eq}=4,3}}}	32,72	32,97	33,09
6	6 ax 6 eq	2,27 (dt) ² J=13,5 ³ J _{6ax,5ax}=13,5 ³J_{6ax,5eq}=4,0}}	2,29-2,33 (m) ² J=12,8	2,34 (dt) ² J=13,0 ³ J _{6ax,5ax}=12,8 ³J_{6ax,5eq}=4,6 ⁴J_{6ax,10}=1,7}}}	30,20	30,43	30,52
7		2,18 (dt) ² J=13,5 ³ J _{6eq,5ax}=3,2 ³J_{6eq,5eq}=3,2}}	2,17 (dt) ² J=13,4, ³ J _{6eq,5ax}=3,6 ³J_{6eq,5eq}=3,6}}	2,14 (dt) ² J=13,0 ³ J _{6eq,5ax}=3,8 ³J_{6eq,5eq}=3,8}}			
8	8	4,69 (br. s, 2H)	4,70 (t, 2H) ⁴ J _{R,9}=0,8}	4,68 (t, 2H) ⁴ J _{R,9}=1,2}	108,66	108,60	108,57
9	9	1,71 (s, 3H)	1,72 (br. t, 3H)	1,71 (t, 3H) ⁴ J _{R,8}=1,2}	20,88	20,98	21,02
10	10	4,83 (t, 1H) ⁴ J _{10,6}=1,5 4,89 (t, 1H) ⁴J_{10,6}=1,9}}	4,80 (t, 1H) ⁴ J _{10,6}=1,8 4,85 (t, 1H) ⁴J_{10,6}=1,8}}	4,78 (t, 1H) ⁴ J _{10,6}=1,7 4,82 (t, 1H) ⁴J_{10,6}=1,7}}	111,38	110,62	110,24
-OCH ₃ (2a), -OCH ₂ CH ₃ (2b), -OCH(CH ₃) ₂ (2c)							
CH ₃		3,20 (s, 3H)	1,19 (t, 3H) ³ J=7,0	1,10 (d, 3H) ³ J=6,1 1,13 (d, 3H) ³ J=6,1	55,27	15,39	21,16
CH ₂			3,29 (qd, 1H) ² J=9,6, ³ J=7,0 3,43 (qd, 1H) ² J=9,6, ³ J=7,0			62,64	23,37
CH				3,57 (heptet) ³ J=6,1			67,03

Agradecimentos

Pelo suporte financeiro do CNPq e FAPEMIG (Brasil). Os autores também agradecem à Ivana Silva Lula pela assistência técnica na caracterização por RMN dos produtos.

Referências Bibliográficas

- (1) D. H. Pybus, C. S. Sell. *The Chemistry of Fragrances*. RSC Paperbacks. Cambridge, 1999.
- (2) H. Mimoun. *Chimia* 1996, 50,620.
- (3) C. Chapuis, D. Jacoby. *Appl. Catal. A* 2001, 221, 93.
- (4) W. E. Erman. *Chemistry of the Monoterpenes: An Encyclopedic Handbook*. Marcel Dekker, New York, 1985.
- (5) E. V. Gusevskaya, J. A. Gonçalves. *J. Mol. Catal. A* 1997, 121, 131.
- (6) L. L. Rocha, A. O. Dias, E. N. dos Santos, R. Augusti, E. V. Gusevskaya. *J. Mol. Catal. A* 1998, 132, 213.
- (7) E. V. Gusevskaya, E. N. dos Santos, R. Augusti, A. de O. Dias, C. M. Foca. *J. Mol. Catal. A* 2000, 152, 15.
- (8) P. A. Robles-Dutenhefner, K. A. da Silva, M. R. H. Siddiqui, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya. *J. Mol. Catal. A* 2001, 175, 33.
- (9) P. A. Robles-Dutenhefner, D. L. Nunes, J. A. Gonçalves, E. V. Gusevskaya, E. M. B. Sousa. *J. Non-Cryst. Solids* 2004, 348, 195.
- (10) M. J. da Silva, P. A. Robles-Dutenhefner, L. Menini, E. V. Gusevskaya. *J. Mol. Catal. A* 2003, 201, 71.
- (11) P. A. Robles-Dutenhefner, M. J. da Silva, L. S. Sales, E. M. B. Sousa, E. V. Gusevskaya. *J. Mol. Catal. A* 2004, 217, 139.
- (12) J. A. Gonçalves, E. V. Gusevskaya. *Appl. Catal. A*, 2004, 258, 93.
- (13) A. Heumann, M. Reglier, B. Waegell. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982, 21, 366.
- (14) L. El Firdoussi, A. Benharref, S. Allaoud, A. Karim, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit. *J. Mol. Catal.* 1992, 72, L1.
- (15) L. El Firdoussi, A. Baqqa, S. Allaoud, B. A. Allal, A. Karim, Y. Castanet, A. Mortreux. *J. Mol. Catal. A* 1998, 135, 11.
- (16) A. D. Silva, M. L. Patitucci, H. R. Bizzo, E. Délia, O. A. C. Antunes. *Catal. Commun.* 2002, 3, 435.
- (17) M. F. T. Gomes, O. A. C. Antunes. *J. Mol. Catal. A* 1997, 121, 145.
- (18) A. Heumann, K. J. Jens, M. Reglier. *Prog. Inorg. Chem.* 1994, 42, 542.
- (19) J. -E. Backvall, R. B. Hopkins. *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 2885.
- (20) H. Grennberg, A. Godoll, J. -E. Backvall. *Organometallics* 1998, 12, 1790.
- (21) J. -E. Backvall, A. Gogoll. *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 2243.
- (22) B. M. Trost, P. E. Strege, L. Weber, T. J. Fullerton, T. J. Dietsche. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3407.

- (23) J. -E. Backvall, A. K. Awasthi, Z. D. Renko. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 4750.
- (24) R. J. Theissen. *J. Org. Chem.* 1971, 36, 752.
- (25) S. E. Bystrom, E. M. Larsson, B. Akermark. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 5674.
- (26) H. Grennberg, K. Bergstad, J. -E. Backvall. *J. Mol. Catal. A* 1996, 113, 355.
- (27) T. Yokota, S. Fujibayashi, Y. Nishiyama, S. Sakaguchi, Y. Ishii. *J. Mol. Catal. A* 1996, 114, 113.
- (28) K. Bergstad, H. Grennberg, J. -E. Backvall. *Organometallics* 1998, 17, 45.



13º Congresso Brasileiro de Catalise
3º Congresso de Catalise do Mercosul



Oxidação do Cicloexano Catalisada por Complexo Binuclear de Fe (III) Biomimético a Enzima MMO

Maria Carolina Esmelindro¹, Octávio A. C. Antunes¹, Cláudio Dariva², Christiane Fernandes³, Adailton J. Bortoluzzi⁴, Valderes Drago⁵, Heiddy Márquez-Alvarez¹.

¹ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT Bloco A, Lab 641, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ-21945-970, Brazil. esmel@iq.uffrj.br

² Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus de Erechim, Erechim, RS-99700-000, Brazil.

³ Universidade Estadual do Norte Fluminense, LCQUI, Campos dos Goytacazes, RJ-28013-602, Brazil.

⁴ Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Trindade, Florianópolis, SC- 88040-900, Brazil.

⁵ Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Trindade, Florianópolis, SC- 88040-900, Brazil.

Resumo-Abstract

Um novo complexo de Fe (III) [Fe(III)(BPMP)Cl(μ-O)Fe(III)Cl₃] foi sintetizado através da reação entre o ligante BPMP (bis(2-piridilmetil)-1,4-pirazoil) e [Fe(OH₂)₆]Cl₃, em acetonitrila. Este composto foi caracterizado por técnicas espectroscópicas, eletroquímicas e difração de raios X. A atividade catalítica do complexo do complexo foi avaliada através da reação de oxidação do cicloexano, empregando peróxido de hidrogênio como oxidante terminal. Os produtos da reação foram identificados por cromatografia gasosa e os resultados indicaram que conversões de até 19,2% foram obtidas (12,6% e 6,6% de rendimento para cicloexanol e cicloexanona, respectivamente). A atividade catalítica exibida pelo complexo sugere que o mesmo pode ser considerado como um composto biomimético para a MMO.

A novel binuclear Fe(III) complex [Fe(III)(BPMP)Cl(μ-O)Fe(III)Cl₃] was synthesized by the reaction between the ligand BPMP (bis(2-pyridylmethyl)-1,4-pyrazolyl) and [Fe(OH₂)₆]Cl₃, in acetonitrile. The title compound was characterized by spectroscopic and electrochemical analyses and X-ray diffraction. The catalytic activity exhibited by the complex was evaluated through cyclohexane oxidation reaction, using hydrogen peroxide as terminal oxidant. The reaction products were identified by gas chromatography and the results have indicated that conversions up to 19.2% were observed (12.6% and 6.6% yields for cyclohexanol and cyclohexanone, respectively). The catalytic activity exhibited by the complex suggests that it could be considered as a MMO biomimetic compound.

Introdução

Algumas bactérias são capazes de realizar a oxidação direta do metano a metanol através da enzima metano monooxigenase (MMO). A MMO é uma metaloenzima binuclear de ferro, do tipo não-heme, que tem sido objeto de intensa investigação devido a sua capacidade de catalisar a inserção de um átomo de oxigênio na ligação C-H de uma variedade de substratos (1,2). O desenvolvimento de complexos sintéticos e que apresentem similaridade funcional à MMO, tem produzido catalisadores notáveis, capazes de clivar e introduzir um átomo de oxigênio, seja em uma ligação C-

H de um alceno, como cicloexano (400 kJ.mol⁻¹), seja em uma tarefa muito mais difícil, como é o caso do metano (435 kJ.mol⁻¹). Este é um dos principais motivos pelo qual o cicloexano é considerado um bom modelo para a oxidação de hidrocarbonetos (3).

No entanto são poucas as espécies que apresentam reatividade catalítica que mimetiza a funcionalização de alcanos exibida pela MMO. Atualmente, diferentes grupos de pesquisadores têm procurado sintetizar complexos que mimetizem a MMO. Estes modelos são complexos de ferro não-heme, mono e binucleares, usados como catalisadores em reações de oxidação de

alcanos como cicloexano (4,5). Os complexos podem ser considerados análogos à MMO, ou seja, apresentarem apenas similaridades espectroscópicas e cristalográficas mas não possuírem suas propriedades catalíticas. Por outro lado, podem apenas apresentarem similaridade funcional, como exemplo tem-se os complexos de ferro(III) contendo o ligante tris-(2-piridilmetil)amina, os quais são capazes de oxidar cicloexano a cicloexanol e cicloexanona com t-BuOOH, a temperatura ambiente (6-8).

Além de cicloexano ser um bom modelo para a funcionalização de hidrocarbonetos, outro ponto a ser considerado é a relevância industrial dos seus produtos de oxidação. O cicloexanol e a cicloexanona são utilizados principalmente na produção do ácido adípico, matéria-prima para o Nylon-6 e Nylon-66, que apresentam grande importância comercial (9,10). O processo atual para a produção de cicloexanol e cicloexanona é um dos mais importantes, apesar de apresentar baixas conversões, em torno de 6%. Dentro deste contexto, o presente trabalho está fundamentado na busca de um complexo de ferro como modelo da enzima MMO. Este composto, depois de caracterizado, foi submetido a testes catalíticos em reações de oxidação do cicloexano.

Experimental

Síntese do ligante e do complexo

A síntese do ligante bis(2-piridilmetil)-1,4-pirazol (BPMP) foi realizada através da reação entre 24 mmol (3,936 g) de 2-(clorometil)piridina, 12 mmol (1,033 g) de piperazina e 0,125 mmol (0,04 g) de brometo de tetrabutilamônio (BTBA), em 10 mL de NaOH (3 mol/L). O sistema reacional permaneceu sob agitação em atmosfera de argônio por 7 horas. Após este período a solução foi concentrada em evaporador rotatório, dissolvida em água destilada e extraída com diclorometano (8 x 10 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e concentrada, resultando em 3,02 g (47%) de rendimento. O ligante foi caracterizado através das análises de ressonância magnética nuclear (RMN ¹H e RMN ¹³C), infravermelho (IV) e análise elementar (CHN).

O complexo foi sintetizado pela reação entre 1 mmol (0,268 g) do ligante BPMP, o qual foi adicionado lentamente a uma solução de [Fe(OH₂)₆]Cl₃ (1 mmol, 0,27 g), em acetonitrila (10 mL). A solução foi agitada por 30 min em temperatura ambiente e em seguida armazenada sob refrigeração. Após 24 horas, observou-se a formação de cristais marrons. Os cristais foram retirados da solução e lavados com acetonitrila, resultando em 0,25 g (74%) de rendimento. O complexo foi caracterizado por técnicas espectroscópicas (IV, UV-vis e Mössbauer), eletroquímica, difração de raios X, condutivimetria e análise elementar (CHN).

Testes Catalíticos

As reações de oxidação do cicloexano foram realizadas empregando o complexo de ferro sintetizado como catalisador. Os solventes utilizados foram diclorometano (CH₂Cl₂) e acetonitrila (CH₃CN), sendo usado peróxido de hidrogênio (H₂O₂-30% em água) como oxidante.

Durante as reações, foi avaliada a influência das seguintes variáveis: temperatura (25 a 40°C), tipo de solvente (CH₂Cl₂ e CH₃CN), quantidade de catalisador (7x10⁻⁴ a 1,5x10⁻³ mol/L) e quantidade de oxidante (0,385 a 0,77 mol/L). Estas faixas experimentais foram selecionadas considerando trabalhos existentes na literatura que estudaram a oxidação do cicloexano utilizando complexos biomiméticos para enzimas binucleares de ferro (11). As condições experimentais para análise do efeito das variáveis supracitadas foram obtidas através de um planejamento experimental semi-fatorial 2⁴⁻¹ (12). Os efeitos de cada variável foram avaliados com auxílio do software Statística 5.1. Também foram realizadas reações em branco, sem os catalisadores, a fim de verificar se a oxidação ocorreria sem a presença dos mesmos. Ao balão adicionou-se o catalisador, 17 ml do solvente e fez-se uma purga de argônio e a seguir adicionou-se o oxidante. Finalmente, adicionou-se o cicloexano (0,77 mol/L) e deixou-se reagindo sob agitação por 8h. As reações foram interrompidas com a adição de 3g de sulfato de sódio anidro. O meio reacional foi então filtrado e estocado sob refrigeração até ser analisado por cromatografia gasosa. Na análise dos produtos utilizou-se uma coluna capilar DB-Wax (30 m, 0,25 mm, 25 mm). A rampa de aquecimento empregada foi: 38°C a 45°C (6°C/min), 45°C a 100°C (8°C/min) e 100°C a 200°C (12°C/min). Todas as análises (reações e injeções) foram realizadas em duplicata. A quantificação do teor dos compostos nas amostras foi realizada através da injeção de padrões autênticos e bifênica como padrão interno.

Resultados e Discussão

Síntese e Caracterização

O ligante BPMP foi sintetizado através da substituição nucleofílica entre 2-(clorometil)piridina e piperazina em presença BTBA (catalisador de transferência de fases) (13). O espectro de infravermelho deste ligante apresenta as seguintes bandas: 3052 (C-H aromático); 2937 cm⁻¹ (C-H alifático); 1585, 1473, 1434 e 1421 (C=C e C=N); 1164, 1133 e 1014 (C-N alifático) e 756 cm⁻¹ (anel aromático). Dados de ¹H-RMN: δ (ppm) 8,50 (2H; αH), 7,57 (2H; γH), 7,36(2H; β1H), 7,12 (2H; β2H), 3,66 (4H; CH2), 2,60 (8H; pypH). Dados de ¹³C RMN: δ (ppm) 158,3 (2C; 8C), 149,3 (2C; αC), 136,5 (2C; γC), 123,4 (2C; β1C), 122,2 (2C; β2C), 64,5 (2C; CH2), 53,2 (4C; pypC). A análise elementar indicou valores experimentais de: C: 70,32; H: 7,93 e N: 20,46%. Os

valores calculados foram: C: 71,61; H: 7,51 e N: 20,88 %. Através dos resultados obtidos com estas análises foi proposta uma estrutura para este ligante a qual é apresentada na Figura 1.

O complexo [Fe^{III}(BPMP)Cl(μ-O)Fe^{III}Cl₃] foi preparado pela reação entre [Fe(OH₂)₆]Cl₃ e uma quantidade equimolar do ligante, em acetonitrila.

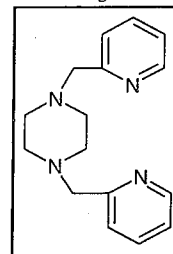


Figura 1. Estrutura do ligante Bis(2-piridilmetil)-1,4-pirazol (BPMP).

A medida de condutividade realizada em solução metanólica do complexo (1x10⁻³ mol/L) indicou ΛM de 70 Ω·l·mol⁻¹·cm². De acordo com Geary (14), o complexo é neutro.

O espectro de infravermelho apresenta bandas típicas do ligante BPMP em 3083 e 3066 (C-H aromático); 2921 e 2906 (C-H alifático); 1605, 1572 e 1483 (C=C aromático); 1365 e 1310 (C=N aromático). A espectroscopia de IV confirmou a reação de complexação entre o ligante e o sal de ferro, pois o espectro de IV do complexo [Fe^{III}(BPMP)Cl(μ-O)Fe^{III}Cl₃] é similar ao do ligante livre. As análises de UV mostraram uma banda em 260 nm (ε = 1,11 x 10⁴ dm³·mol⁻¹·cm⁻¹), a qual é atribuída ao processo de transferência de carga intraligante (TCIL) π→π*, que é característica de compostos que contêm grupo piridina (15). A estrutura de raios X indica a formação de um complexo binuclear de ferro (III) a qual é apresentada na Figura 2.

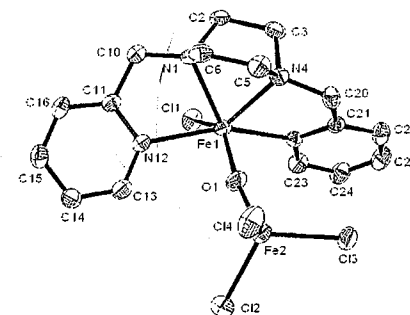


Figura 2. Estrutura molecular do complexo [Fe^{III}(BPMP)Cl(μ-O)Fe^{III}Cl₃].

É possível observar na estrutura da molécula que o Fe(1) apresenta-se hexacoordenado e o Fe(2)

tetracoordenado, sendo que os dois átomos de Fe estão ligados por uma ponte oxo (O1).

O espectro de Mössbauer para o complexo binuclear de ferro, apresentado na Figura 3, indica a presença de dois dubletos com área de 51% e 49%, respectivamente. A presença de dois dubletos indica a formação de um composto binuclear de Fe(III) alto-spin, o qual está de acordo com os estudos de difração de raios X. Os resultados obtidos na análise elementar foram: C=35,73, H=3,74 e N=10,42 %. Os valores calculados para 537,86 g/mol foram C= 35,91, H=3,57 e N= 10,29 %.

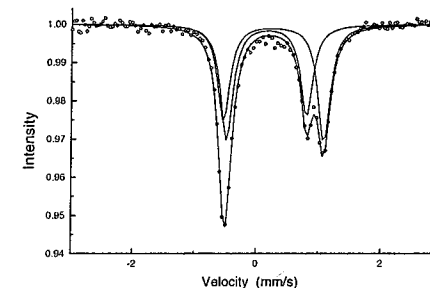


Figura 3. Espectro de Mössbauer do complexo [Fe^{III}(BPMP)Cl(μ-O)Fe^{III}Cl₃].

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados através de reações de oxidação de cicloexano, utilizando o complexo [Fe^{III}(BPMP)Cl(μ-O)Fe^{III}Cl₃] como catalisador. Os produtos de interesse, o cicloexanol e a cicloexanona, foram analisados por cromatografia gasosa.

Na Tabela 1 estão apresentadas as condições experimentais oriundas do planejamento de experimentos, juntamente com as conversões obtidas com o complexo [Fe^{III}(BPMP)Cl(μ-O)Fe^{III}Cl₃]. Os resultados indicam que o complexo é eficiente na oxidação do cicloexano. A condição experimental 7 (40 °C, 0,77 mol/L de oxidante, 1,5x10⁻³ mol/L de catalisador e acetonitrila), forneceu melhor desempenho, onde se observou um rendimento total de 19,2% (12,6% de cicloexanol e 6,6% de cicloexanona). A análise do efeito das variáveis indicou que apenas o solvente apresenta efeito significativo a nível de 5% de confiança. Nas reações realizadas com diclorometano como solvente, as conversões foram muito baixas. Tal fato sugere que o solvente, além de meio para homogeneização dos reagentes, pode estar agindo na estabilidade do catalisador (16,17). As demais variáveis apresentam, dentro da faixa experimental investigada, efeitos fracos e/ou não significativos sobre a conversão do cicloexano. Tal aspecto indica, por exemplo, que a

reação ao ser realizada em temperaturas na faixa entre 25 e 40 °C não levaria a alterações significativas na conversão do cicloexano nas condições investigadas neste trabalho. O mesmo pode ser observado com relação a concentração de oxidante e catalisador dentro dos limites avaliados.

Além disso, os rendimentos expressos na Tabela 1 indicam que ocorre maior conversão em cicloexanol do que em cicloexanona, mostrando que o complexo apresenta seletividade em relação ao cicloexanol.

Tabela 1. Oxidação do cicloexano catalisada pelo complexo $[Fe^{III}(BPMP)Cl(\mu-O)Fe^{III}Cl_3]$.

Exp.	Catalisador (M)	Oxidante (M)	T (°C)	Solvente	ol (%) ^a	ona (%) ^b	ol/ona ^c	Turnover (h) ^d
1	7×10^{-4}	0,77	25	CH ₃ CN	$3,59 \pm 1,06$	$2,39 \pm 0,52$	1,50	12,46
2	7×10^{-4}	0,385	25	CH ₂ Cl ₂	$0,04 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	2,00	0,08
3	7×10^{-4}	0,77	40	CH ₂ Cl ₂	$0,06 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	1,20	0,15
4	7×10^{-4}	0,385	40	CH ₃ CN	$7,03 \pm 0,81$	$3,84 \pm 0,79$	1,83	22,55
5	$1,5 \times 10^{-3}$	0,77	25	CH ₂ Cl ₂	$0,03 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	1,50	0,03
6	$1,5 \times 10^{-3}$	0,385	25	CH ₃ CN	$2,95 \pm 0,45$	$1,98 \pm 0,93$	1,48	4,71
7	$1,5 \times 10^{-3}$	0,77	40	CH ₃ CN	$12,65 \pm 1,27$	$6,59 \pm 1,01$	1,92	12,15
8	$1,5 \times 10^{-3}$	0,385	40	CH ₂ Cl ₂	$0,03 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	1,50	0,03
9	1×10^{-3}	0,5	32,5	CH ₃ CN/ CH ₂ Cl ₂	$0,62 \pm 0,09$	$0,57 \pm 0,02$	1,06	1,12

^a 100*(mol de cicloexanol/mol de cicloexano) \pm desvio padrão.

^b 100*(mol de cicloexanona/mol de cicloexano) \pm desvio padrão.

^c Cicloexanol/Cicloexanona.

^d Turnover por hora.

Conclusões

O complexo binuclear $[Fe^{III}(BPMP)Cl(\mu-O)Fe^{III}Cl_3]$ foi sintetizado, caracterizado e sua atividade catalítica foi avaliada em reações de oxidação do cicloexano. O complexo se mostrou eficiente oxidando o cicloexano com conversões de 19,2% (12,6% de cicloexanol e 6,6% de cicloexanona). Estes resultados indicam que o complexo sintetizado pode ser considerado um bom modelo estrutural e funcional para a enzima metano monooxigenase (MMO).

Agradecimentos

CAPES (PROCAD), CNPq e FAPERJ.

Referências Bibliográficas

1. A. L. Feig; S. J. Lippard *Chem. Rev.* **1994**, 94, 759.
2. E. Y. Tshuva; D. Lee; W. Bu; S. J. Lippard *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2416.
3. Y. Moro-Oka; M. Akita *Catal. Today*, **1998**, 41, 327.
4. J. Du Bois; T. J. Mizoguchi.; S. J. Lippard *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 443, 200.
5. R. A. Leising; B. A. Brenann; L. Jr. Que; B. G. Fox; E. Munck *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3988.

6. R. A. Leising; P. E. Norman; L. Jr. Que *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2553.
7. R. A. Leising; Y. Zhang; L. Jr. Que *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8555.
8. T. Kojima; R. A. Leising; S. Yan; L. Jr. Que *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11328.
9. U. Schuchardt; W. A. Carvalho; E. V. Spinacé *Synlett* **1993**, 10, 713.
10. U. Schuchardt; D. Cardoso; R. Sercheli; R. Pereira; R. S. Cruz; M. C. Guerreiro; D. Mandelli; E. V. Spinacé; E. L. Pires, *Appl. Catal.* **2001**, 211, 1.
11. J. B. Vincent; J. C. Huffman; G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6898.
12. B. B. Neto; I. S. Scarmínio; R. E. Bruns, *Planejamento e Otimização de Experimentos*, UNICAMP, Ed.; Campinas, **1995**.
13. M. Sato; Y. Mori; T. Iida *Synthesis* **1992**, jun, 539.
14. W. Geary *J. Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81.
15. R. M. Silverstein; G. C. Bassler; T. C. Morrill, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Guanabara Koogan, Ed.; 5ª ed., **1991**.
16. M. F. T. Gomes; O. A. C. Antunes, *Catal. Lett.* **1996**, 38, 133.
17. M. F. T. Gomes; O. A. C. Antunes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 121, 145.



Oxidação do linalol catalisada por Pd(OAc)₂ em metanol

Marcelo G. Speziali¹, José A. Gonçalves¹, Bruno C. Masson Miguel¹, Patrícia A. Róbles-Dutenhefner² e Elena V. Gusevskaya^{1*}

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

² Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN/CNEN, R. Mario Werneck s/n, Campus Universitário, UFMG, 30123-970, Belo Horizonte, MG.

* Autor para correspondências, e-mail: elena@ufmg.br, FAX: 0055-31-499-5700

Resumo-Abstract

A atividade da combinação catalítica Pd(OAc)₂-Cu(OAc)₂ na oxidação do linalol por dióxigênio em solução de metanol/H₂O foi estudada. A oxidação resultou em um inédito composto funcionalizado, o qual tem um agradável aroma similar à mistura cítrica floral. Nas condições otimizadas, a pressão de dióxigênio de 5 atm e temperatura 80°C, 60% do linalol foi convertido em 4 horas, com uma seletividade de 65% para o produto desejado.

The activity of a Pd(OAc)₂-Cu(OAc)₂ catalytic combination in the oxidation of linalool by dioxygen in a solutions of methanol/H₂O has been studied. The reaction yields a novel functionalized compound, which has a pleasant scent with a mixed citric and flower tinge. Under optimized conditions, at 5 atm of dioxygen and 80°C, 60% of linalool was converted in 4 hours with a 65% selectivity to the desirable product.

Introdução

O linalol está presente na fragrância floral de diversas famílias de plantas (1). Além disso, o uso comercial do linalol e derivados tais como ésteres de linalila, acetato de linalila e hexanoato de linalila como ingredientes na composição de fragrâncias é de aproximadamente 1000 toneladas por ano, o que retrata a relevância dos derivados do linalol nas indústrias de fragrâncias e aromas (2).

Os estudos envolvendo as reações de oxidação do linalol concentram-se principalmente em duas classes de reações. A de biotransformação, na qual as principais reações são as de oxidação e hidroxilação levando à formação dos ácido oleuropéico e perílico (3-5). E o segundo grupo, envolve a formação de epóxidos (6-9). Na grande maioria dessas reações ocorre também a ciclização do linalol, formando os seus correspondentes óxidos tipo furanóide e piranóide (10-15).

Alguns monoterpênicos podem conter outras funções químicas na sua estrutura, as quais podem promover alterações na química das duplas ligações carbono-carbono dessas moléculas (15). Deste modo, monoterpênicos de origem natural funcionalizados são de grande importância em síntese de química fina. Para esta classe de compostos, as transformações necessitam ser realizadas sob condições brandas já que os terpenos são sensíveis a rearranjos e ou isomerizações (15).

Nosso grupo vem desenvolvendo diversos sistemas catalíticos visando obter derivados oxifuncionalizados dos terpenos de origem natural, matéria prima nacional renovável e abundante (16-23).

O linalol é um álcool alílico terciário de cadeia aberta que possui duas insaturações, sendo uma delas terminal (24). Por ser um álcool terciário, pode vir a sofrer isomerizações na presença de ácidos, facilitando a formação de um carbocátion alílico, o que conduz a obtenção do nerol e geraniol através de rearranjos (24,25).

É conhecida a importância do uso de metais de transição como catalisadores em transformações orgânicas, sendo ferramentas essenciais para a síntese orgânica e nos últimos anos, diversos sistemas catalíticos têm sido desenvolvidos (26). Em particular sais de paládio e seus complexos tem prevaído como os mais versáteis entre os compostos de metais nobres (26a). Por motivos ambientais e econômicos, o dióxigênio é particularmente mais atrativo para ser utilizado como oxidante final. Recentemente o Pd(OAc)₂ tem sido utilizado eficientemente na oxidação de alquenos terminais em solvente alcoólico e dióxigênio como oxidante final (27). Takehira e colaboradores (28) estudaram a oxidação do ciclo-penteno a ciclo-pentanona em etanol utilizando dióxigênio como oxidante. Nishimura e colaboradores reportaram a oxidação aeróbica de álcoois para os correspondentes aldeídos e

etonas utilizando como catalisador Pd(OAc)₂ e piridina sob atmosfera de dióxigênio (29).

Neste trabalho investigou-se a oxidação do linalol em metanol/água catalisada por paládio, visando desenvolver um sistema catalítico livre de cloretos e evitar possíveis rearranjos do esqueleto do linalol.

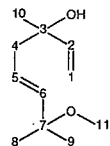
Experimental

Testes catalíticos

Todos os reagentes foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados como recebidos. Um experimento típico da oxidação do linalol (0,45 mol.L⁻¹) catalisada por Pd(OAc)₂: dissolveu-se Pd(OAc)₂ e Cu(OAc)₂ (Cu/Pd=5, 10 ou 20) em uma solução de metanol/água (84/16 v/v) sob agitação à temperatura desejada. As reações conduzidas sob pressão atmosférica ocorreram em um sistema fechado contendo um reator de vidro acoplado a uma bureta para medida do consumo de O₂, controle da temperatura e agitação magnética. As demais sob pressão de 5 atm foram conduzidas em um reator tipo autoclave de aço inox 20 mL equipado com válvula amostradora e agitação magnética e controle de temperatura. As soluções contendo todos os componentes foram introduzidas na autoclave que foi fechada, purgada e pressurizada com dióxigênio. O acompanhamento das reações foi feito por cromatografia a gás (CG) (cromatógrafo Shimadzu 17A, coluna capilar 20M e detector de ionização de chama).

Identificação e caracterização dos produtos

O produto foi identificado por cromatografia a gás acoplado a um espectrômetro de massas. CG/EM, Hewlett-Packard MSD 5890/Série II, operando no modo impacto eletrônico a 70 eV. O produto principal da reação foi isolado por coluna cromatográfica e caracterizado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (espectrômetro Bruker Advance DRX400, padrão TMS e o solvente CDCl₃). A estrutura foi esclarecida a partir de experimentos de ¹H, ¹³C, DEPT, COSY, HMQC e NOESY.

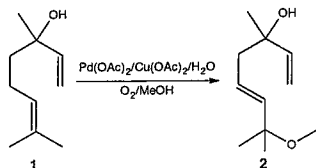


Dados espectroscópicos para (5E)-7-methoxy-3,7-dimethyl-1,5-octadien-3-ol (2). MS (m/z/Int.rel.): 82/100, 71/86, 67/61, 55/34, 99/14, 51/5. ¹H-NMR, δ_H (J.Hz): 5,93 (dd, 1H, C²H, ³J_{2,1a} = 17,3, ³J_{2,1b} = 10,7); 5,49-5,60 (m, 2H, C³H₁, C⁶H₁); 5,21 (d, 1H, C¹H₁₀H, ³J_{10,2} = 17,3); 5,06 (d, 1H, C¹HH_b, ³J_{10,2} = 10,7); 3,14 (s, 3H,

C¹¹H₃); 2,29 (dd, 2H, C⁵H₂, ³J_{4,5} = 10,5, ³J_{4a,4b} = 6,1); 1,28 (s, 3H, C¹⁰H₃); 1,26 (s, 6H, C⁸H₃, C⁹H₃). ¹³C-NMR, δ_C: 144,75 (C³), 139,85 (C⁶), 124,81 (C⁵), 112,02 (C¹), 74,85 (C⁷), 72,64 (C³), 50,24 (C¹¹), 45,42 (C⁴), 27,45 (C¹⁰), 25,96 (C⁸), 25,85 (C⁹).

Resultados e Discussão

A oxidação do linalol (1) catalisada por Pd(OAc)₂ em metanol/água levou a formação de um produto inédito (Esquema 1) com propriedades aromáticas interessantes por possuir um odor cítrico-floral agradável, o que o coloca como um possível ingrediente na composição de perfumes: (5E)-7-methoxy-3,7-dimethyl-1,5-octadien-3-ol (2).



Esquema 1. Metoxilação oxidativa do linalol catalisada por Pd(OAc)₂ em MeOH/H₂O.

Como apresentado no Esquema 1, ocorreu a metoxilação oxidativa do linalol na posição 7, ou seja, a oxidação alílica da dupla ligação interna do linalol. Considerando que o linalol é um dieno que contém uma ligação dupla terminal e, portanto deveria ser mais suscetível a interação com o paládio, o resultado é bastante inesperado. Entretanto, podemos equipará-lo com os obtidos em estudos de epoxidação do linalol. Jacobs e colaboradores (25) observaram que a dupla ligação trissubstituída 6,7 do linalol é fortemente preferida à ligação 1,2 monossubstituída, formando o epóxido de linalol, o qual é rapidamente convertido em compostos do tipo furanóide ou piranóide, através da ciclização intramolecular. Hutchings e colaboradores (15) atribuem a formação do epóxido de linalol na dupla ligação 6,7 devido ao efeito estérico da hidroxila, tendo observado o mesmo para o di-hidromirceno, no qual ocorre a epoxidação exclusivamente na dupla C-C mais substituída. Observaram que o epóxido não-alílico do linalol sofre rapidamente uma ciclização intramolecular para formar os óxidos do linalol tipo furanóide ou piranóide. Dessa forma, a oxidação do linalol ocorrida na ligação dupla interna, o que resultou na obtenção do composto metoxilado (2), tem os precedentes na sua química relatados na literatura.

Os resultados do estudo da transformação do linalol na presença de paládio e cobre em solução de metanol/água estão apresentados na Tabela 1.

Para as reações realizadas sob pressão atmosférica observa-se a baixa conversão do linalol (1), exp. 1-4. Na ausência dos sais de paládio e de cobre a reação não procede (exp 1). Em reações realizadas na ausência de água ocorre a precipitação do paládio metálico, indicando a dificuldade na reoxidação do paládio reduzido, nestas condições. Em um experimento típico a 1 atm utilizando-se 1x 10⁻² mol.L⁻¹ de Pd(OAc)₂ e Pd/Cu=10, observa-se a conversão de 15% em 4 horas com 30% de seletividade para 2 (exp. 2). Na presença somente do Cu(OAc)₂ a reação também não procede (exp. 3). Observa-se que na ausência de cobre, embora ocorra a conversão de 1, o produto 2 é formado com reduzida seletividade (exp. 4 e 5) indicando o importante papel do cobre na oxidação do linalol promovida por paládio. Na tentativa de estabilizar o paládio em solução, adicionou-se o sal *p*-toluenosulfonato de sódio (PTSNa) a reação, o qual contribui com o aumento da conversão de 1, mesmo na ausência de cobre (exp. 4). Convém mencionar, que a utilização do sistema catalítico convencional do tipo Wacker, PdCl₂/CuCl₂/O₂ em metanol, não resultou em oxidação do linalol, sendo que o substrato mostrou-se estável. O mesmo sistema Wacker em ácido acético glacial, gerou a isomerização do linalol a α -terpineol, sendo que, nenhum produto da oxidação foi detectado em quantidades apreciáveis.

O produto 2 é um produto inédito e apresenta propriedades organolépticas interessantes, portanto priorizou-se a otimização de sua síntese. Visando o aumento da conversão e da seletividade da reação bem como a aceleração do processo de reoxidação das espécies reduzidas de paládio, passou-se a executar as reações sob pressão de dióxigênio, o que permite elevar a temperatura e a concentração do dióxigênio dissolvido no meio reacional. À pressão de 5 atmosferas de dióxigênio, observa-se um aumento da conversão de 1 de 15% para 45% e da seletividade para 2 de 30% para 67% (exp. 2 vs. 7), sendo então possível realizar a reação a 80°C. No intuito de aumentar a eficiência da reoxidação do paládio, substituiu-se o cobre por quantidades estequiométricas de benzoquinona (BQ), o que acelerou a conversão de 1, mas não promoveu a formação do produto 2 (exp. 6), o que mais uma vez demonstra a importância do Cu(OAc)₂ para sua formação.

O aumento da temperatura também contribui para a rapidez da reação, mas em contrapartida ocorre uma queda elevada na seletividade de 2: de 67% para 15% (exp. 7 vs. 8), provavelmente devido a possíveis isomerizações e/ou oligomerizações do linalol.

Adicionando-se PTSNa, observa-se um aumento na conversão de 1 de 45% para 70% mas com um decaimento da seletividade de 2, de 67% para 30% (exp. 7 vs. 9), causando uma redução no rendimento do produto metoxilado. Nota-se que na presença de PTSNa, utilizado para estabilizar o paládio, não é necessário manter a proporção Pd/Cu= 10, sendo possível utilizar a

proporção de 5, embora cause uma queda na conversão, a seletividade para 2 mantém-se acima de 60% (exp. 10 vs. 9).

O aumento da concentração do cobre para uma proporção Pd/Cu=20 não causa um efeito benéfico, apesar do aumento na conversão de 45% para 55%, há uma queda na seletividade de 67% para 40% (exp. 7 vs. 11) indicando que, o excesso de cobre causa a queda na seletividade, embora o cobre seja necessário para que ocorra a formação de 2.

Tabela 1: Oxidação do linalol catalisada por Pd(OAc)₂^a

Exp.	Pd(OAc) ₂ (mol L ⁻¹ x 10 ⁻²)	Cu(OAc) ₂ (mol L ⁻¹ x 10 ⁻²)	PTSNa ^b (mol L ⁻¹ x 10 ⁻²)	P (atm)	Temp (°C)	Conv de 1 (%)	Se ^{c,d} de 2 (%)
1	--	--	--	1	40	4	0
2	1	10	--	1	40	15	30
3	--	10	--	1	40	4	0
4	1	--	1	1	60	9	10
5	1	--	--	5	80	15	4
6 ^e	1	--	--	5	80	74	tr
7	1	10	--	5	80	45	67
8	1	10	--	5	100	86	15
9	1	10	1	5	80	70	30
10	1	5	1	5	80	41	62
11	1	20	--	5	80	55	40
12	1	10	--	10	80	68	51
13	2	10	--	5	80	65	60

^a Condições de reação: [linalol]= 0,45 mol L⁻¹; MeOH/H₂O=84/16 v/v; tempo de reação= 4 horas.

^b *p*-toluenosulfonato de sódio

^c Seletividade (%), calculada por GC

^d 10% oligômeros não detectáveis por CG, demais produtos não foram identificados

^e [Benzoquinona]= 0,45 mol.L⁻¹

O aumento da pressão de dióxigênio de 5 para 10 atm favorece o aumento de conversão, de 45% para 68%, porém, causa uma diminuição na seletividade (de 67% para 51%, exp. 7 vs. 12). Operando na pressão de 5 atm, mas dobrando a concentração do paládio, observa-se um efeito significativo, obtendo-se 60% de seletividade na conversão de 65% (exp. 13), o que vem a ser o melhor resultado obtido até o presente momento. O trabalho com objetivo de melhorar o rendimento desta inédita reação esta em andamento no nosso laboratório.

Baseando-se na química organometálica do paládio, podemos sugerir o mecanismo da oxidação do linalol, que inclui a formação do complexo π -alílico, envolvendo os carbonos 5, 6 e 7 do substrato, e o ataque nucleofílico do grupo metoxi pelo carbono 7 resultando no produto 2. Devemos mencionar que o ataque pelo carbono terciário 7 parece ser menos favorável estericamente do que pelo carbono secundário 5, entretanto a análise de RMN indubitavelmente confirma a estrutura 2 para o produto da oxidação.

Conclusões

A oxidação do linalol (1) catalisada por Pd(OAc)₂ em metanol/água levou à formação de um produto inédito, (5E)-7-methoxy-3,7-dimethyl-1,5-octadien-3-ol (2). O produto 2 possui propriedades organolépticas interessantes apresentando um odor cítrico-floral agradável, o que o coloca como um possível ingrediente na composição de perfumes sintéticos. A formação do produto metoxilado 2 ocorre somente na presença de íons de cobre(II). O aumento da pressão do dióxigênio aumenta a rapidez da reação, favorecendo também a seletividade para 2. Nas condições otimizadas foi obtida seletividade de 60% numa conversão do linalol de 65%.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq

Referências Bibliográficas

- R.A. Raguso, E. Pichersky, *Plant Species Biology*, **1999**, *14* (2), 95.
- D. Bickers, P. Calow, H. Greim, J. M. Hanifin, A. E. Rogers, J. H. Saurat, I. G. Sipes, R. L. Smith, H. Tagami, *Food Chem. Toxicol.*, **2003**, *41*, 919.
- Moon, J.-H., Watanabe, N., Sakata, K., Yagi, A., Ina, K. and Luo, S., *Biosc. Biotech. Biochem.*, **1994**, *58*, 677.
- J. C. R. Demyttenaere, H. M. Willemen, *Phytochem.*, **1998**, *47* (6), 1029.
- Haarmann & Reimer GMBH, INPI PI 0105071-0, 2001.
- K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 6136.
- A. L. Villa de P. D. E. De Vos, C. Montes de C., P. A. Jacobs, *Tetrahedron Letters*, **1998**, *39*, 8521.
- K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, S. N. Stas'ko, O. A. Kholdeeva, S. A. Popov, A. V. Tkachev, *J. Mol. Catal. A*, **2003**, *194*, 79.
- C. B. Woitiski, Y. N. Kozlov, D. Mandelli, G. V. Nizova, U. Schuchardt, G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A*, **2004**, *222*, 103.
- D. Felix, A. Melera, J. Seibi, E. Kovatz, *Helv. Chim. Acta*, **1963**, *46*, 1513.

- E. Klein, H. Farnow, W. Rojahn, *Liebigs Ann. Chem.*, **1964**, *675*, 73.
- G. Ohloff, K. -H. Schulte-elte, B. Willhalm, *Helv. Chim. Acta*, **1968**, *47*, 602.
- T. Katemani, H. Nemoto, K. Kukumoto, *Bioorg. Chem.*, **1978**, *7*, 215.
- T.-L. Ho, S. -H. Liu, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, *761*.
- L. J. Schfield, O. J. Kerton, P. McMorn, D. Bethell, S. Ellwood, G. J. Hutchings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2002**, *2*, 1475.
- M. Silva, E. V. Gusevskaya, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, *14*, 83.
- K. A. Silva, I. Khozevnikov, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A*, **2003**, *192*, 129.
- M. J. da Silva; P. A. Robles-Dutenhefner, L. Menini, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A*, **2003**, *201*, 71.
- J.A. Gonçalves, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal.*, **2004**, *258*, 93.
- P. A. Robles-Dutenhefner, M. J. da Silva; L.S. Sales, N. Mohallen, E.M.B. Sousa, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A*, **2004**, *217*, 139.
- K. A. Silva, P. A. Robles-Dutenhefner; E.M.B. Sousa, E. Khozevnikova, I. Khozevnikov, E. V. Gusevskaya, *Catal. Commun.*, **2004**, *5*, 425.
- L. Menini; M. J. da Silva; M. F. L. Fontes, J.D. Fabris, R.M. Lago, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal.*, **2004**, *269*, 117.
- J. A. Gonçalves, O. W. Howart, E. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A*, **2002**, *185*, 97.
- W.E. Erman, Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook, Marcel Dekker, New York, 1985.
- B. F. Sels, A. L. Villa, D. Hoegaerts, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Topics Catal.*, **2003**, *13*, 223.
- (a) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysis Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1995**. (b) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, New York, **1996**, 374.
- T. Nishimura, S. Uemura, *Synlett*, **2004**, *2*, 201.
- K. Takehira, T. Hayakawa, H. Orita, M. Shimizu, *J. Mol. Catal.*, **1989**, *53*, 15.
- T. Nishimura, N. Kakiuchi, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **2000**, 1915.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Oxidação Seletiva do Cicloexano Catalisada por Complexos de Ferro(III).

Nakédia M. F. Carvalho^{1*}, Adolfo Horn Jr.², Octavio A. C. Antunes¹

¹ Departamento de Química Inorgânica - UFRJ; ² Laboratório de Ciências Químicas - UENF nakedia@ig.ufrj.br

Resumo-Abstract

A Metano Monooxigenase (MMO) é uma metaloenzima de ferro que oxida metano a metanol em condições brandas de reação. A mimetização da atividade da MMO é uma grande ferramenta na construção de novos catalisadores capazes de funcionalizar alcanos. Neste trabalho sintetizou-se uma família de complexos mononucleares de ferro(III) e testou-se a atividade catalítica destes compostos na oxidação do cicloexano, cujos produtos cicloexanol e cicloexanona são de interesse na produção industrial do Nylon-6 e do Nylon-66. Os complexos apresentaram analogia funcional com a MMO uma vez que foram capazes de oxidar seletivamente o cicloexano. Estes complexos foram testados juntamente com os oxidantes peróxido de hidrogênio e hidroperóxido de terc-butila. Os melhores rendimentos foram obtidos com o oxidante peróxido de hidrogênio, com cerca de 30% de rendimento total em 24 horas para os quatro complexos estudados. Nas reações com este oxidante obteve-se uma seletividade em relação ao cicloexanol. O oxidante hidroperóxido de terc-butila forneceu os melhores resultados com o composto 1, com um rendimento total de cerca de 16%, sendo mais seletivo a cicloexanona.

Methane Monooxygenase is a metalloenzyme able to oxidize methane to methanol under mild conditions. The activity mimic of MMO is a great task in the construction of new catalysts that can functionalize hydrocarbons. In the present work, we have synthesized a family of mononuclear complexes and tested their catalytic activity in cyclohexane oxidation to form cyclohexanol and cyclohexanone, products that are important in the Nylon-6 and Nylon-66 industrial production. The complexes presented a methane monooxygenase-like activity once they were able to functionalize selectively cyclohexane. These compounds were tested with hydrogen peroxide and tert-butyl hydroperoxide as oxidants. The best results were obtained with the hydrogen peroxide, for the all four complexes the yield was about 30% in 24 hours. In these reactions, a preferential formation of cyclohexanol was observed. With tert-butyl hydroperoxide, the best results were obtained with compound 1, which showed yields of about 16% and better selectivities to cyclohexanone.

Introdução

A Metano Monooxigenase (MMO) é uma metaloenzima não-heme que oxida metano a metanol em condições ambientes (1) e pode ser encontrada em bactérias que utilizam o metano como fonte de carbono e energia, oxidando-o totalmente a dióxido de carbono (2). O sítio ativo da MMO é constituído de um centro binuclear de ferro ligado em ponte e coordenado a resíduos de aminoácidos de histidina e ácido glutâmico (2).

A função desenvolvida pela MMO e sua significância, têm inspirado a construção de uma série de modelos biomiméticos que procuram reproduzir as propriedades estruturais e/ou catalíticas da enzima. Estes modelos abrem espaço para possíveis aplicações químicas, biológicas e farmacológicas. O desenvolvimento de

pequenas moléculas como modelo sintético de enzimas não-heme é um campo desafiador. Estes modelos podem ser complexos mono ou binucleares de ferro ou até mesmo de outro metal, contanto que ele reproduza a funcionalização de hidrocarbonetos desempenhada pela enzima.

A MMO oxida não somente o metano, mas uma gama de hidrocarbonetos, o que abre ainda mais o campo de aplicação dos catalisadores biomiméticos (1). A abundância dos hidrocarbonetos faz da sua funcionalização um processo atrativo para a indústria química. Visto que estas são moléculas bastante inertes, e que o valor agregado dos seus produtos de oxidação em geral é bem maior que o dos substratos, este processo passa a ser de grande interesse econômico.

A aplicação química de modelos funcionais da MMO é de grande importância, por exemplo, a transformação catalítica do metano a metanol com O_2 sob condições ambientais pode proporcionar uma grande mudança no perfil da indústria de combustível. Um processo que converta diretamente metano a metanol é, do ponto de vista prático, a forma mais eficiente para a geração de combustível líquido a partir do gás natural. Discute-se a possibilidade da utilização do metanol como matéria-prima para o dimetil-éter, um combustível alternativo ao óleo diesel com menor impacto ambiental (3). A oxidação do metano em apenas uma etapa representa uma grande vantagem em relação ao processo utilizado atualmente, o qual é feito em duas etapas. A primeira etapa consiste na reforma primária, seca ou a vapor, do metano, com a formação do gás de síntese que é convertido, numa segunda etapa, em metanol via redução catalítica (4-5).

Muitos complexos têm sido sintetizados e utilizados na oxidação de hidrocarbonetos (6-8). Os catalisadores biomiméticos apresentam a vantagem de oxidarem seletivamente hidrocarbonetos, enquanto os catalisadores clássicos oxidam muitas vezes os produtos de reação preferencialmente aos substratos. Outra vantagem é a condição em que é feita a reação. Nos catalisadores biomiméticos a temperatura e pressão são ambientes enquanto nos catalisadores clássicos são necessárias alta temperatura e pressão (4).

Apesar da oxidação do metano ser de grande interesse científico e econômico ela é difícil de ser executada devido ao metano ser um hidrocarboneto extremamente inerte. Isto torna o cicloexano um bom modelo para oxidação de hidrocarbonetos, sendo ele líquido à temperatura ambiente e mais fácil de ser oxidado. Além destas razões os produtos de oxidação do cicloexano são matérias-primas na síntese do Nylon-6 e Nylon-66, importantes fibras têxteis (9).

O objetivo deste trabalho é utilizar complexos de ferro(III) que apresentem analogia funcional com a MMO na oxidação seletiva do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona utilizando peróxidos como oxidante.

Experimental

Síntese dos catalisadores.

Os complexos de ferro(III) $[Fe(BMPA)Cl_3]$ 1, $[Fe(MPBMPA)Cl_3]$ 2, $[Fe(PBMPA)Cl_2]$ 3 e $[Fe(PABMPA)Cl_2](ClO_4)$ 4 e os respectivos ligantes foram sintetizados utilizando-se a metodologia previamente descrita na literatura (10). As sínteses dos complexos foram realizadas adicionando-se uma solução etanólica do ligante (1 mmol) a uma solução etanólica do sal $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (2 mmol, excesso). No caso dos complexos 1, 2 e 3, observou-se a formação imediata de um precipitado amarelo. Para a obtenção de uma amostra cristalina, os complexos foram recristalizados em acetonitrila. Para a síntese do complexo 4 foi necessária

a adição do sal $LiClO_4$ para estabilizar a carga positiva e só após alguns dias de repouso o composto precipitou em forma cristalina. Os ligantes e os complexos foram caracterizados por diversas técnicas (10).

Rendimento: 1: 99%; 2: 85%; 3: 88%; 4: 73%.

Reações de oxidação do cicloexano.

As reações de oxidação seguiram a metodologia descrita na literatura (10). As reações foram feitas utilizando acetonitrila como solvente, H_2O_2 30 % em água ou t-BuOOH 70 % em água como oxidante, cicloexano como substrato e os complexos sintetizados como catalisador na proporção catalisador:substrato:oxidante de 1:1000:1000. As reações foram feitas em um balão de 10 ml. Ao balão adicionou-se 7×10^{-6} mol (7×10^{-4} mol.l⁻¹) do catalisador e aproximadamente 8 ml do solvente, em seguida fechou-se o balão com um septo de borracha e trocou-se a atmosfera do balão por argônio. Adicionou-se então 0,007 mol do oxidante terminal e finalmente adicionou-se 0,007 mol de cicloexano e deixou-se a reação em agitação por 24 h. De 1 em 1 hora até 12 horas a reação foi analisada em CGAR, e a última análise foi feita após 24 horas de reação. Os produtos foram confirmados por CGMS. Cy-OH: $t_R = 6,0$ min; m/z : 44, 57, 67, 71, 82, 100; Cy=O: $t_R = 6,2$ min; m/z : 42, 55, 69, 83, 98; Cy-OOH: $t_R = 13,4$ min; m/z : 41, 44, 55, 57, 67, 71, 82, 83, 98, 100, 116; Cy-OOt-Bu: $t_R = 15,6$ min; m/z : 57, 67, 82, 98, 99, 115, 138, 172.

Resultados e Discussão

A estrutura dos catalisadores (Figura 1) foi elucidada com a ajuda de diversas técnicas de caracterização, confirmando as estruturas propostas (10).

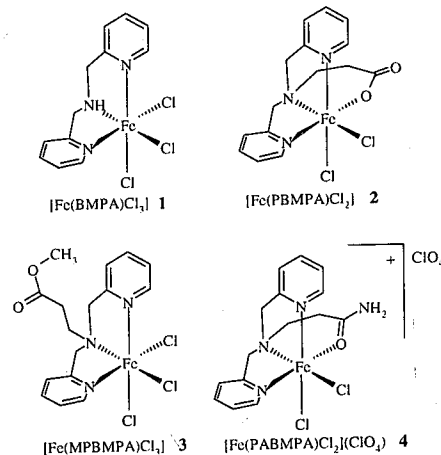


Figura 1. Estrutura dos complexos sintetizados.

Os catalisadores estudados foram capazes de oxidar

seletivamente o cicloexano formando os produtos cicloexanol (Cy-OH) e cicloexanona (Cy=O). Os intermediários hidroperóxido de terc-butila (Cy-OOH) e terc-butilperóxido de cicloexila (Cy-OOt-Bu) também foram detectados quando o H_2O_2 e o t-BuOOH foi empregado, respectivamente (Figura 2).

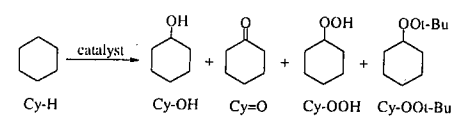


Figura 2. Reação de oxidação do Cy-H.

Nas Figuras 3-10 são apresentadas as variações dos produtos em função do tempo de reação. Os produtos estão representados da seguinte forma: Cy-OH (-●-); Cy=O (-▲-); Cy-OOH (-*-); Cy-OOt-Bu (-▶-); total (-■-).

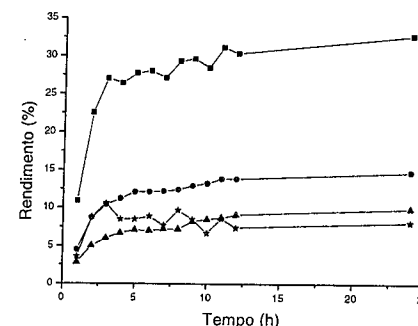


Figura 3. Oxidação do Cy-H catalisada por 1 com H_2O_2 .

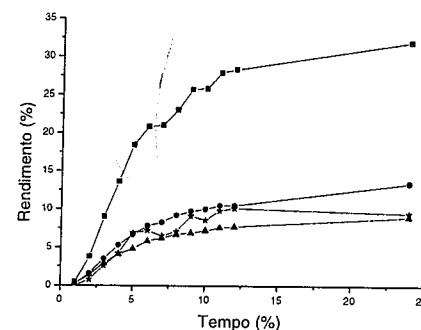


Figura 4. Oxidação do Cy-H catalisada por 2 com H_2O_2 .

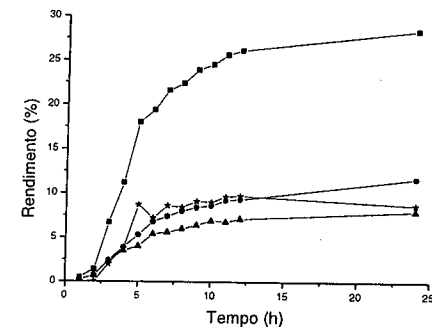


Figura 5. Oxidação do Cy-H catalisada por 3 com H_2O_2 .

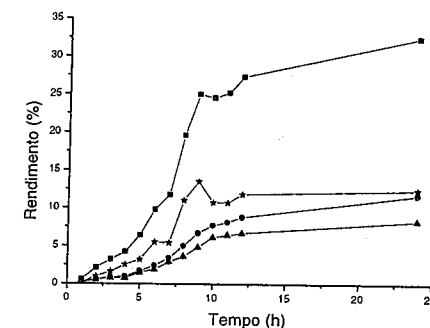


Figura 6. Oxidação do Cy-H catalisada por 4 com H_2O_2 .

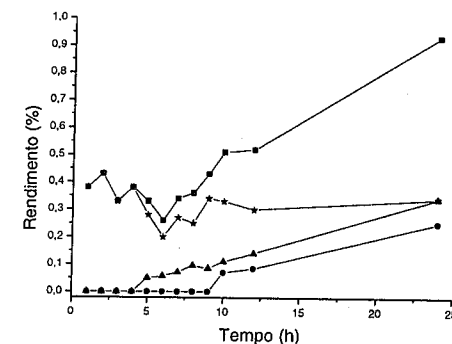


Figura 7. Oxidação do Cy-H catalisada por 1 com t-BuOOH.

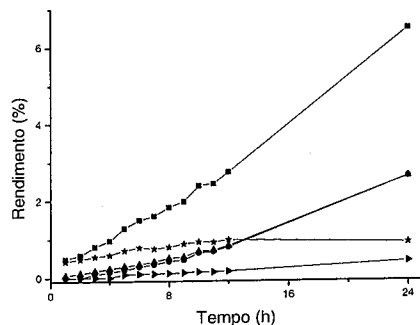


Figura 8. Oxidação do Cy-H catalisada por 2 com t-BuOOH.

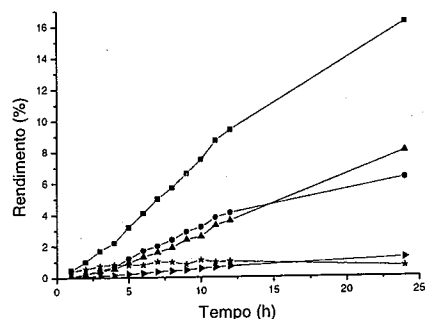


Figura 9. Oxidação do Cy-H catalisada por 3 com t-BuOOH.

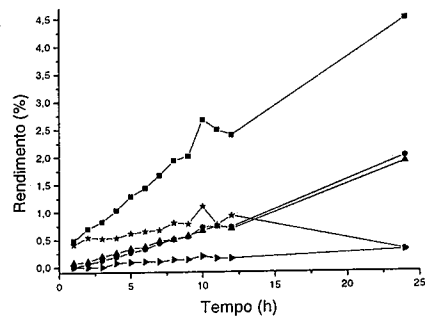


Figura 10. Oxidação do Cy-H catalisada por 4 com t-BuOOH.

Na Tabela 1 são apresentados os rendimentos da oxidação do cicloexano no tempo de 24 horas. As reações feitas com o oxidante H_2O_2 apresentaram rendimentos maiores que as reações feitas com o oxidante t-BuOOH. Com o H_2O_2 o rendimento total ficou em torno de 30% para todos os complexos estudados, não havendo diferença significativa entre eles. Nas reações feitas com o t-BuOOH os rendimentos foram bastante distintos entre os diferentes catalisadores. O complexo que apresentou o melhor resultado com este oxidante foi o 1, com um rendimento de 16,2%. Sendo assim a reatividade dos complexos foi mais sensível ao t-BuOOH, resultando em grandes diferenças na atividade catalítica.

Comparando o perfil das reações feitas com o H_2O_2 e com o t-BuOOH, podemos observar no primeiro caso uma região de maior velocidade no início da reação e depois o alcance de um patamar, onde a conversão do substrato praticamente não varia. Este patamar é alcançada em tempos diferentes para cada catalisador, sendo que em 1 ela é alcançada em apenas 3 horas de reação. Já com o t-BuOOH como oxidante a velocidade de reação é praticamente constante no tempo de reação observado, sendo o rendimento máximo somente alcançado com 24 horas de reação. Este patamar pode indicar a decomposição do catalisador no meio reacional ou o consumo completo do peróxido de hidrogênio.

Outra diferença está na relação Cy-OH/Cy=O. Com o oxidante H_2O_2 esta razão é de cerca de 1,5 e com o t-BuOOH ela é de 0,9. Sendo assim, no primeiro caso a reação é mais seletiva em relação ao cicloexanol e no segundo caso mais seletiva em relação a cicloexanona.

Como descrito na literatura, nas reações com o t-BuOOH o intermediário Cy-OOt-Bu é observado, no entanto nestas reações o intermediário Cy-OOH também foi observado quando o esperado seria a formação deste apenas nas reações com o H_2O_2 . O Cy-OOH é produzido na mesma ordem de grandeza do Cy-OH e da Cy=O.

O valor de turnover/h dá uma indicação da eficiência do catalisador por unidade de tempo. Os quatro catalisadores apresentaram praticamente a mesma atividade nas reações com o H_2O_2 , e estes valores são relativamente altos, o que indica que cada molécula de complexo foi capaz de oxidar várias moléculas de substrato. No entanto a eficiência no início da reação é bem maior que no fim dela, o que pode indicar uma decomposição do catalisador. Já com o oxidante t-BuOOH a eficiência variou para cada catalisador, sendo o 1 o mais ativo. Neste caso não se observa uma região de maior atividade, mas uma preservação maior do catalisador durante a reação, provavelmente devido a menor atividade deste em presença do t-BuOOH.

Tabela 1. Resultados da reação de oxidação do Cy-H em 24 h.

Cat	Oxidante	R _{Cy-OH} (%)	R _{Cy=O} (%)	R _{Total} (%)	Cy-OH/Cy=O	Turnover r/h
1	H_2O_2	14,7	9,9	32,7	1,5	13,6
1	t-BuOOH	6,3	8,0	16,2	0,79	6,8
2	H_2O_2	11,7	8,3	32,4	1,4	13,5
2	t-BuOOH	0,25	0,34	0,93	0,73	0,39
3	H_2O_2	11,7	8,0	28,4	1,5	11,8
3	t-BuOOH	2,6	2,6	6,5	1,0	2,7
4	H_2O_2	13,4	9,0	31,9	1,4	13,3
4	t-BuOOH	2,0	1,9	4,9	1,1	2,0
FeCl ₃	t-BuOOH	0,25	0,71	1,0	0,43	0,42

Conclusões

Os complexos sintetizados apresentaram atividade catalítica na oxidação do cicloexano, oxidando-o seletivamente a cicloexanol e cicloexanona.

As reações de oxidação do cicloexano apresentaram os melhores rendimentos quando o oxidante H_2O_2 foi utilizado, não apresentando diferença significativa entre os complexos estudados.

Nas reações onde o t-BuOOH foi utilizado, o complexo 1 apresentou os melhores rendimentos (16,2% em 24 h).

As reações com o H_2O_2 foram mais seletivas para o cicloexanol enquanto as reações com o t-BuOOH foram mais seletivas para a cicloexanona.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERJ, FUJB.

Referências Bibliográficas

1. A.L. Feig; S.J. Lippard *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 759.
2. J.C. Murrel; I.R. McDonald; B. Gilbert *Trends Microbiol.* **2000**, *8*, 221.
3. P.J.A. Tijim; F.J. Brown; D.M., Waller *Appl. Catal. A: General* **2001** *221*, 275.
4. J.A. Labinger *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, *220*, 27.
5. J.-P. Lange *Catal. Today* **2001**, *64*, 3.
6. R.A. Leising; J. Kim; M.A. Pérez; L. Que Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9524.

7. S. Ito; T. Okuno; H. Matsushima; T. Tokii; Y. Nishida *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *23*, 4479.
8. J. Kim; R.G. Harrison; C. Kim; L. Que Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4373.
9. U. Schuchardt; W.A. Carvalho; E.V. Spinacé *Synlett* **1993**, *10*, 713.
10. N. M. F. Carvalho. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

Oxidação "verde" de 2-propanol com H₂O₂ catalisada por Mn-TMTACN-ácido oxálico na ausência de solvente.

Dalmo Mandelli¹, Vanessa A. dos Santos¹, Marília I. F. Barbosa¹, Georgiy B. Shul'pin¹

¹Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, Rod. D. Pedro I, km 136, Pq. das Universidades, 13020-904, Campinas, SP, 13086-900, Brazil. dalmo@puc-campinas.edu.br

Resumo-Abstract

O complexo [LMn(O)₃MnL](PF₆)₂ contendo o ligante nitrogenado 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilonano, TMTACN (L) é um catalisador eficiente na oxidação de alcanos, alquenos e álcoois, com H₂O₂ em acetonitrila à temperatura ambiente. Neste trabalho estamos mostrando que 2-propanol pode ser oxidado com H₂O₂ a acetona a 25°C, na ausência de solvente, quando se adiciona pequenas quantidades de ácido oxálico como co-catalisador. Foram estudados o efeito da concentração de catalisador, oxidante, ácido oxálico e água na velocidade inicial da reação, bem como no total de produtos formados. Verificou-se que a presença de ácido oxálico é fundamental para ocorrência da reação, obtendo-se números de *turnovers* maiores que 41.000. Também foi observado que este sistema catalítico é ativo na oxidação de acetona para ácido acético.

The complex [LMn(O)₃MnL](PF₆)₂ with the macrocyclic N-containing ligand 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclonane, TMTACN (L) is known as an efficient catalyst to the oxidation of alkanes, alkenes and alcohols, with H₂O₂ in acetonitrile at room temperature. In this work we have found that 2-propanol can be extremely easily oxidized at 25°C with H₂O₂ to the corresponding ketone without any solvent, if oxalic acid is present in low concentration. We studied the effect of the concentration of catalyst, H₂O₂, oxalic acid and water on the initial rates of the reaction and also on the total amount of products. Thus the oxidation of 2-propanol affords acetone with turnover numbers up to 41.000. Oxalic acid is an obligatory co-catalyst. It has been also demonstrated that the same catalytic system oxidizes acetone to acetic acid.

Introdução

A oxidação de álcoois para obtenção de aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos é de grande importância em síntese orgânica. Vários compostos realizam estas transformações, como óxido de cromo ou KMnO₄ (1,2). A desvantagem destes métodos é que para cada molécula de álcool oxidada gera-se uma molécula contendo um metal como subproduto. Para minimizar este problema têm sido empregados diferentes sais e óxidos de metais na forma de catalisadores homogêneos (3) ou heterogêneos (4). No entanto na maioria dessas reações utilizam-se solventes tóxicos, tais como CCl₄ (5) e perácidos têm como inconveniente a formação de uma molécula de ácido carboxílico para cada molécula de álcool oxidada. Novamente aqui, a substituição deste

oxidante por H₂O₂ aquoso é muito interessante, pois se produz H₂O como subproduto da reação. Recentemente foi mostrado que o sistema catalítico Mn(IV) [L₂Mn₂O₃](PF₆)₂, L = TMTACN, 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacyclonano (Figura 1), é ativo na oxidação de

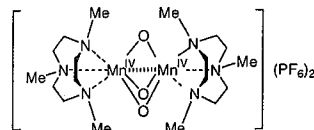


Figura 1. Complexo de Mn(IV) [L₂Mn₂O₃](PF₆)₂, L = TMTACN

vários compostos orgânicos, na presença de um ácido carboxílico como co-catalisador (ácido acético é o mais

empregado). H₂O₂ como oxidante e acetonitrila como solvente (3,7). Em estudos posteriores, verificamos que o sistema torna-se ainda mais ativo quando ácido oxálico é usado como co-catalisador (8).

Experimental

As reações foram efetuadas em um reator termostático a 25°C. Em uma reação típica foram adicionados ácido oxálico (0,05 mol dm⁻³), acetonitrila (1,14 mol dm⁻³, padrão interno para cromatografia gasosa), catalisador (1,8 x 10⁻⁵ mol dm⁻³), H₂O₂ 70% aquoso (0,81 mol dm⁻³) e H₂O (totalizando 6,2 mol dm⁻³). O volume reacional foi completado para 5 mL com o substrato, 2-propanol. Na oxidação de acetona para ácido acético, trabalhou-se tipicamente a 40°C, utilizando-se ácido oxálico (0,05 mol dm⁻³), acetonitrila (0,05 mol dm⁻³, padrão interno para cromatografia gasosa), catalisador (5,0 x 10⁻⁵ mol dm⁻³), H₂O₂ 70% aquoso (0,54 mol dm⁻³), completando-se o volume até 5 mL com acetona. O sistema foi mantido sob agitação magnética, retirando-se alíquotas de 5 gotas com diferentes tempos de reação. As alíquotas foram diluídas em 1 mL de acetonitrila, adicionando-se trifenilfosfina para decompor o H₂O₂ e parar a reação. Foram estudados os efeitos de algumas variáveis como concentração de catalisador, oxidante, ácido oxálico e água na velocidade inicial de reação e na atividade catalítica. Todas as misturas reacionais foram analisadas por cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo HP-5890-II, equipado com coluna capilar INNOWAX (25 m X 0,2 mm X 0,4 µm), acoplada a um detector por ionização em chamas. A quantificação foi realizada utilizando-se uma curva de calibração para cada substância através de padrões de concentrações conhecidas.

Resultados e Discussão

Na oxidação de 2-propanol foi observado um período de indução de 5 a 10 min. Em seguida o total de produtos observados aumenta consideravelmente. Assim as velocidades iniciais de reação (W₀) apresentadas neste trabalho foram determinadas após este período de indução. O principal produto obtido na oxidação do 2-propanol foi a acetona, com seletividade de 97 a 99%, além de ácido acético, proveniente de sua sobre-oxidação. Um estudo paralelo foi efetuado para se avaliar em maior detalhe esta reação.

Inicialmente verificou-se o efeito da adição de ácido oxálico ao sistema, variando-se sua concentração entre 0 e 0,075 mol dm⁻³. Algumas das curvas cinéticas obtidas são mostradas na Figura 2.

A adição de 0,05 mol dm⁻³ de co-catalisador aumenta em cerca de 8 vezes o total de acetona formado. Na ausência de ácido oxálico, a concentração de acetona obtida, após 600 min, foi de 0,07 mol dm⁻³, enquanto que

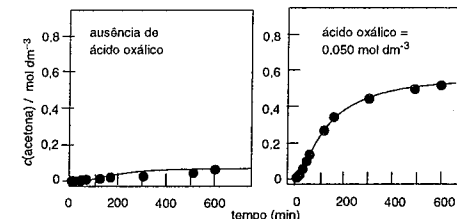


Figura 2. Oxidação de 2-propanol: efeito da concentração de ácido oxálico na produção de acetona em diferentes tempos de reação. Condições reacionais: catalisador=1,8 x 10⁻⁵ mol dm⁻³, H₂O₂=0,81 mol dm⁻³, H₂O total=6,20 mol dm⁻³, T=25°C.

a adição de 0,05 mol dm⁻³ de co-catalisador leva a produção de 0,53 mol dm⁻³ de acetona. Este resultado leva a um número de *turnover* (mol de produto/mol de catalisador) de aproximadamente 29.000.

A dependência das velocidades iniciais (W₀) de formação de acetona, com relação à concentração de ácido oxálico é mostrada na figura 3, juntamente com o total de acetona obtido após 300 min.

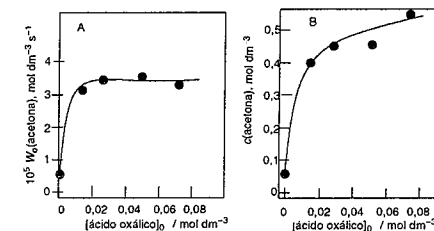


Figura 3. Oxidação de 2-propanol: efeito da concentração de ácido oxálico na velocidade inicial de reação W₀ (A) e na concentração de acetona após 300 min (B). Condições reacionais: catalisador=1,8 x 10⁻⁵ mol dm⁻³, H₂O₂=0,81 mol dm⁻³, H₂O total=6,20 mol dm⁻³, T=25°C.

Observa-se que W₀ não depende da concentração de ácido oxálico, quando esta é maior que 0,0125 mol dm⁻³. Já a concentração final de acetona continua aumentando com a concentração de co-catalisador.

Em seguida, estudou-se o efeito do teor de H₂O₂ na oxidação do 2-propanol, utilizando-se concentrações de oxidante na faixa de 0,54 a 2,16 mol dm⁻³. Nestas reações a concentração de água foi mantida constante, adicionando-se diferentes quantidades desse composto, conforme se variava a quantidade de H₂O₂ 70% aq. utilizada.

A dependência das velocidades iniciais (W₀) de formação de acetona, com relação à concentração de H₂O₂ é mostrada na figura 4, juntamente com o total de acetona obtido após 300 min.

¹ Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ulitsa Kosygina, dom 4, Moscow 119991, Russia

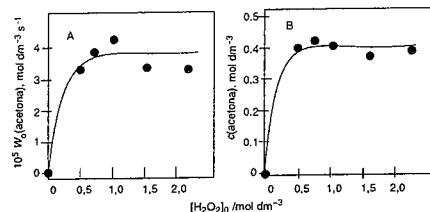


Figura 4. Oxidação de 2-propanol: efeito da concentração de H_2O_2 na velocidade inicial de reação W_0 (A) e na concentração de acetona após 300 min (B). Condições reacionais: catalisador= $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, ácido oxálico= $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, H_2O total= $6,20 \text{ mol dm}^{-3}$, $T=25^\circ\text{C}$.

A H_2O presente no meio reacional também influencia a reação, como será visto posteriormente. Esta água é proveniente da solução de H_2O_2 70% aq. utilizada, bem como da decomposição deste oxidante. Para minimizar esta influência, foi colocada uma quantidade adicional de água em todas as reações, para que a concentração deste solvente fosse constante durante os estudos. Observou-se aqui que a velocidade inicial da reação não depende da concentração de H_2O_2 (Figura 4A). O mesmo comportamento foi observado no total de acetona obtido (Figura 4B), mostrando que o H_2O_2 não é o reagente limitante da reação.

Na próxima etapa, foi estudado o efeito do teor de água na reação, na faixa de 0,65 a $11,76 \text{ mol dm}^{-3}$. A dependência das velocidades iniciais (W_0) de formação de acetona, com relação à concentração de H_2O é mostrada na figura 5, bem como o total de acetona obtido após 300 min.

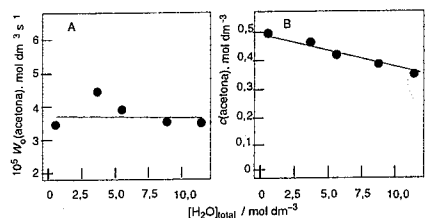


Figura 5. Oxidação de 2-propanol: efeito da concentração total de H_2O na velocidade inicial de reação W_0 (A) e na concentração de acetona após 300 min (B). Condições reacionais: catalisador= $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, ácido oxálico= $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0,81 \text{ mol dm}^{-3}$, $T=25^\circ\text{C}$.

Verificou-se que o total de água adicionada praticamente não influencia a velocidade inicial de reação (Figura 5A). No entanto, a água presente na reação tem uma forte influência no total de produtos formados, após 300 min (Figura 5B). Usando-se $0,65 \text{ mol dm}^{-3}$ de água, são obtidos $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ de acetona. Este total cai linearmente com o aumento do teor de água, chegando a $0,38 \text{ mol dm}^{-3}$ de acetona, ao se trabalhar com $11,76 \text{ mol dm}^{-3}$ de água. Estes resultados foram confirmados ao se tentar usar água diretamente

como solvente na reação, quando. Assim, quando se trabalhou com grande excesso deste reagente, praticamente não se observou formação de acetona (condições reacionais: 2-propanol= $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, ácido oxálico= $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, catalisador= $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0,81 \text{ mol dm}^{-3}$, $T=25^\circ\text{C}$ completando-se o volume com água para 5 mL).

Em seguida, foi estudado o efeito da concentração de catalisador na reação, variando-se sua concentração entre $0,6 \times 10^{-5}$ e $2,2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Algumas das curvas cinéticas obtidas são mostradas na Figura 6.

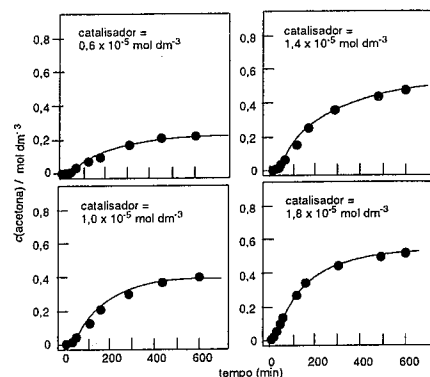


Figura 6. Oxidação de 2-propanol: efeito da concentração de catalisador na produção de acetona em diferentes tempos de reação. Condições reacionais: ácido oxálico= $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0,81 \text{ mol dm}^{-3}$, H_2O total= $6,20 \text{ mol dm}^{-3}$, $T=25^\circ\text{C}$.

O aumento na quantidade de catalisador de $0,6 \times 10^{-5}$ para $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ leva a um aumento de 0,21 para $0,58 \text{ mol dm}^{-3}$ no total de acetona produzida, após 600 min. Concomitantemente, observa-se uma diminuição no período de indução de 30 para 5 min. Um experimento efetuado com $2,2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ de catalisador levou a obtenção de $0,7 \text{ mol dm}^{-3}$ de acetona, após 600 min. O maior número de *turnover* obtido foi de aproximadamente 41.000, quando se utilizou $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ de catalisador.

A dependência das velocidades iniciais (W_0) de formação de acetona, com relação à concentração de catalisador é mostrada na figura 7, junto com o total de acetona obtida após 300 min.

Observa-se aqui um aumento linear em W_0 , bem como no total de produtos formados, com o aumento na concentração de catalisador.

Em todas as reações estudadas foi observada a produção de ácido acético devido à sobre-oxidação da acetona. A oxidação de acetona para ácido acético já é bem conhecida na literatura (9). Em nossos estudos foi

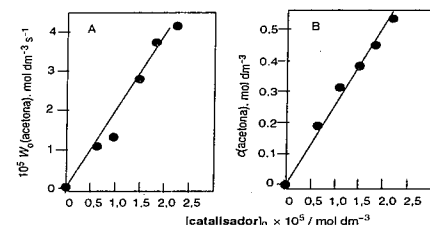


Figura 7. Oxidação de 2-propanol: efeito da concentração de catalisador na velocidade inicial de reação W_0 (A) e na concentração de acetona após 300 min (B). Condições reacionais: ácido oxálico= $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0,81 \text{ mol dm}^{-3}$, H_2O total= $6,20 \text{ mol dm}^{-3}$, $T=25^\circ\text{C}$.

observado que, mesmo na ausência de catalisador, a acetona é oxidada para ácido acético, mas a quantidade de produtos é cerca de 4 vezes menor. Para minimizar o efeito do ácido acético produzido através da oxidação não-catalítica, em todas as reações foram colhidas amostras imediatamente antes de se adicionar o catalisador e as mesmas foram analisadas por cromatografia a gás. As quantidades de ácido acético obtidas nestas amostras foram subtraídas das outras alíquotas retiradas nos demais tempos de reação.

Esta forma, foi feito um estudo da oxidação de acetona para ácido acético, variando-se a concentração de ácido oxálico entre 0,0125 e $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$. Os resultados obtidos são mostrados na figura 8.

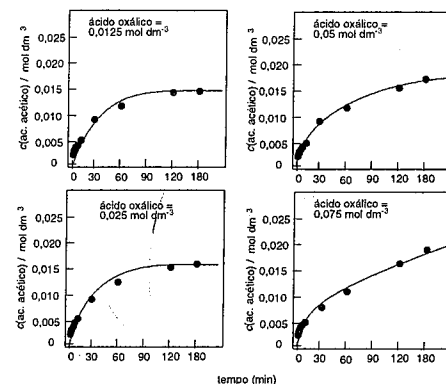


Figura 8. Oxidação de acetona: efeito da concentração de ácido oxálico na produção de ácido acético em diferentes tempos de reação. Condições reacionais: catalisador= $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{H}_2\text{O}_2=0,54 \text{ mol dm}^{-3}$, H_2O total= $0,29 \text{ mol dm}^{-3}$, $T=40^\circ\text{C}$.

Observa-se que o ácido oxálico também influencia a oxidação da acetona para ácido acético. Aumentando-se a concentração do co-catalisador de 0,0125 para 0,075

mol dm^{-3} , o total de ácido acético produzido aumenta de 0,013 para $0,020 \text{ mol dm}^{-3}$, após 180 min. Interessantemente, quando trabalhou-se com maiores concentrações de ácido oxálico (0,05 e $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$), as reações não chegaram ao término, mesmo após 180 min. Este resultado sugere que maiores quantidades de co-catalisador estabilizam a espécie cataliticamente ativa, permitindo que a acetona continue sendo oxidada.

Conclusões

O sistema catalítico $\text{Mn(IV)} [\text{L}_2\text{Mn}_2\text{O}_7] (\text{PF}_6)_2$, $\text{L} = \text{TMTACN}$, é ativo na oxidação de 2-propanol para acetona com H_2O_2 , na presença de ácido oxálico como co-catalisador. A velocidade inicial da reação depende da concentração de ácido oxálico e de catalisador. Quando se utiliza excesso de água, a reação é fortemente inibida. O sistema catalítico também se mostrou ativo na oxidação de acetona para ácido acético.

Agradecimentos

FAPESP, FAPIC/Reitoria PUC-Campinas.

Referências Bibliográficas

- L.F. Fieser e M. Fieser., *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, N. York, 1967.
- E.J Corey e G. Schmdt *Tetrahedron Letters*, **1979**, 399.
- G.B Shul'pin.,; G. Suss-Fink.,; L.S. Shul'pin *J. Mol. Catal. A*, **2001**, *170*, 17.
- L. Alizadeh, F. Farzaneh, M. Ghandi *J. Mol. Catal. A*, **2003**, *194*, 283.
- L. Palombi, L. Arista, A. Lattanzi, F. Bonadies, A. Settri *Tetrahedron Letters*, **1996**, *37*, 7849.
- L. Palombi, F. Bonadies e A. Scettri *J. Mol. Catal. A*, **1999**, *140*, 47.
- D. Mandelli, C.B. Woitiski, U. Schuchardt, G.B. Shul'pin *Chemistry of Natural Compounds*, **2002**, *38*, 243.
- C.B. Woitiski, Y.N. Kozlov, D. Mandelli, G.V. Nizova, U. Schuchardt e G.B. Shul'pin *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2004**, *222*, 103.
- C.M. Miller, K.C. Bower, C. Ries *Environ. Eng. Sci.*, **2003**, *20*, 65.



Polimerização do Etileno Utilizando $\{Tp^{Ms*}\}V(L)Cl_2$ (L = ^tBu, O) Suportado *in situ* em Sílica Modificada com MAO

Adriana C. Aiub Casagrande,* Patrícia S. dos Anjos Osvaldo L. Casagrande Jr e João Henrique Z. dos Santos

Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS - Av. Bento Gonçalves 9500 - Porto Alegre - 91570-970 - Brazil, e-mail: adri@iq.ufrgs.br

Os precursores catalíticos $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ [1, L = ^tBu; 2, L = O; $Tp^{Ms*} = (3\text{-mesitila-pirazolil})_2(5\text{-mesitila-pirazolil})$] foram imobilizados *in situ* utilizando SiO_2 , SiO_2/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO_2) e SiO_2/TMA (3,0 % em peso de Al/SiO_2) como suportes, empregando 0,02 % em peso de V/g suporte. Todos os sistemas estudados foram ativos nas reações de polimerização do etileno. Para o complexo 1, a maior atividade (1.903 kg de PE/mol[V]-h-atm) foi obtida utilizando o sistema $1/SiO_2/MAO$ (4,0 % em peso de Al/SiO_2) na presença do MAO. Cabe ressaltar que, para este sistema catalítico, o uso de TMA ao invés de MAO proporciona a formação de um sistema catalítico altamente ativo (1.342 kg de PE/mol[V]-h-atm). A maior atividade (1.882 kg de PE/mol[V]-h-atm) para o complexo 2 foi encontrada quando o mesmo foi suportado *in situ* sobre SiO_2 , utilizando MAO como cocatalisador.

The catalysts precursors $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ [1, L = ^tBu; 2, L = O; $Tp^{Ms*} = (3\text{-mesitila-pirazolil})_2(5\text{-mesitila-pirazolil})$] were *in situ* immobilized on SiO_2 , MAO-modified SiO_2 (4.0 wt.% Al/SiO_2) and TMA-modified SiO_2 (3.0 wt.% Al/SiO_2) using 0.02 % g V/g support. All catalyst systems were active in the ethylene polymerization reactions. For catalyst 1, higher activity (1.903 kg of PE/mol[V]-h-atm) was obtained using MAO-modified SiO_2 (4.0 wt.% Al/SiO_2) as support in the presence of MAO. It is should be pointed out that the use of TMA instead of MAO determines the formation of highly active catalyst system with the activity reaching 1.342 kg of PE/mol[V]-h-atm). The highest activity of 1.882 kg of PE/mol[V]-h-atm when compound 2 was *in situ* immobilized on SiO_2 using MAO as cocatalyst.

1. Introdução

A classe de catalisadores não metalocênicos tem crescido substancialmente na última década considerando principalmente os excelentes resultados apresentados por estes na polimerização do etileno e olefinas- α . [1] Dentro deste contexto, nos últimos anos nos temos voltado nossas atividades de pesquisa para o desenvolvimento de precursores catalíticos dos grupos 4, 5 e 10 contendo o ligante nitrogenado tris(pirazolil)borato (Tp) e a aplicação destes na oligo- e polimerização do etileno, tanto em meio homogêneo [2] como heterogêneo. [3] Particularmente para o caso dos complexos de V(V), estudos relacionados a heterogenização do catalisador $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ [1, L = ^tBu; 2, L = O; $Tp^{Ms*} = (3\text{-mesitila-pirazolil})_2(5\text{-mesitila-pirazolil})$] sobre suporte inorgânicos, têm mostrado que estes sistemas heterogêneos são ativos na polimerização do etileno. Entretanto, as baixas atividades

apresentadas por estes quando comparados àquelas em meio homogêneo, tem sido atribuída à instabilidade da espécie cataliticamente ativa, originada pela interação do catalisador com o MAO presente na superfície do suporte, na ausência de monômero. Estudos utilizando espectroscopia Uv-vis envolvendo um catalisador análogo $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3$ tem confirmado esta observação. [3a]

Recentemente foi mostrado que o uso de catalisadores metalocênicos suportados *in situ* elimina a etapa de preparação do catalisador suportado antes da reação de polimerização. Este procedimento tem sido utilizado por exigir menos tempo e produzir sistemas mais ativos. [4] Dentro deste contexto, decidiu-se por gerar *in situ* as espécies catalíticas em atmosfera de etileno através da imobilização dos compostos 1 e 2 *in situ* sobre SiO_2 , SiO_2/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO_2), e SiO_2/TMA (3,0 % em peso de Al/SiO_2) (TMA = trimetil alumínio).

Estudos relacionados ao efeito do cocatalisador e razão molar [Al]/[Ti] são apresentados.

2. Experimental

2.1 Material

Todas as manipulações foram efetuadas usando linha de vácuo ou técnicas de Schlenk, sob atmosfera de argônio. Hexano, foi destilado em presença de Na/benzofenona e armazenado sob nitrogênio antes do uso. Os compostos $\{Tp^{Ms*}\}V(tBu)Cl_2$ (1)(5) e $\{Tp^{Ms*}\}V(O)Cl_2$ (6) (2) foram preparados seguindo procedimentos descritos na literatura. Etileno (White Martins) grau polimerização foi utilizado mediante purificação em colunas contendo peneira molecular. MAO (Eurecen, 5,21% em peso total de alumínio) foi utilizado como recebido, o TMA (Akzo, 100 %) foi utilizado como solução em tolueno (5,11 % em peso total de alumínio). Sílica Grace (255 $m^2 \cdot g^{-1}$) foi ativada sob vácuo ($P < 10^{-4}$ mbar) por 16 h a 100°C. suporte foi então resfriado à temperatura ambiente sob vácuo dinâmico e estocado sob argônio.

2.2 Preparação da SiO_2/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO_2)

A sílica modificada com MAO foi preparada pela impregnação de 1,0 g da sílica Grace 948 (previamente tratada) com uma solução de MAO em tolueno (0,9 mL, de uma solução 5,2 % em peso total de alumínio) à temperatura ambiente. A suspensão ficou sob agitação durante 3 h, e depois o solvente foi removido sob vácuo.

2.3 Preparação da SiO_2/TMA (3,0 % em peso de Al/SiO_2)

A sílica modificada com TMA foi preparada pela impregnação de 1,0 g da sílica Grace 948 termicamente tratada com uma solução de TMA em tolueno (1,6 mL, de uma solução 5,1 % em peso total de alumínio) à temperatura ambiente. A suspensão ficou sob agitação durante 3 h, e depois o solvente foi removido sob vácuo.

2.4 Procedimento geral para as reações de polimerização

Os experimentos de polimerização foram efetuados em um reator de vidro Fischer-Porter (100 mL), com agitação magnética e banho termostatizado, o qual foi resfriado sob vácuo após 18 h à 180°C. Sob atmosfera de eteno, foi introduzido hexano (50 mL) com subsequente adição, após atingir o equilíbrio térmico, de quantidades apropriadas do suporte e dos precursores catalíticos (1-2). Após 30 min de pré-contato a reação de polimerização foi iniciada pela adição do cocatalisador externo. A pressão de eteno e a agitação foram mantidas constantes e, depois de transcorridos o tempo necessário, a reação foi interrompida com a adição de 2 mL de uma solução de etanol/HCl 1%. O polímero foi então filtrado, lavado com água (5 x 50 mL) e etanol (2 x 30mL), e seco sob vácuo a 70°C por 12 h.

2.5 Caracterização dos polímeros produzidos

As temperaturas de fusão (T_m) foram determinadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) empregando um Thermal Analysis Instruments DSC-2010, calibrado com Índio e usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min num intervalo de temperatura de 40-200°C. O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes, entretanto somente os resultados provenientes do segundo ciclo são apresentados. A morfologia do suporte e dos polímeros foram estudadas utilizando um Microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM 5800).

3. Resultados e Discussão

3.1 Estudo das reações de polimerização do etileno com imobilização dos complexos 1 e 2 *in situ* utilizando diferentes suportes

Os complexos 1 e 2 foram imobilizados *in situ* utilizando SiO_2 , SiO_2/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO_2) e SiO_2/TMA (3,0 % em peso de Al/SiO_2) como suportes empregando 0,02 % em peso de V/g suporte. Sob estas condições, a solução do catalisador e a suspensão do suporte foram diretamente adicionadas ao reator Fischer-Porter sob fluxo de etileno, estabelecendo assim um pré-contato, seguido da adição do cocatalisador. Os resultados estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados das reações de polimerização do etileno com imobilização de 1 e 2 *in situ* utilizando diferentes suportes^a

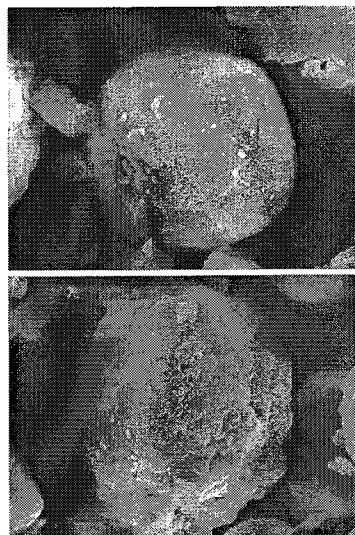
Entr	Suporte	Cocat	Atividade ^c	T_m (°C)
1	1/ SiO_2	MAO	996	118/129(sh) ^b
2	1/SMAO-4	MAO	1.903	124/132(sh)
3	1/SMAO-4	TMA	1.342	124
4	1/STMA-3	MAO	1.704	122/133(sh)
5	1 ^d	MAO	1.126	141
6	2/ SiO_2	MAO	1.882	126/134
7	2/SMAO-4	MAO	1.534	127(sh)/134
8	2 ^d	MAO	458	135

^a Condições de reação: Reator Fischer-Porter com agitação magnética; $P_{\text{eteno}} = 3$ atm; pré-contato = 30 min; polimerização = 5 min; T = 30°C; $[Al]/[V] = 400$; 0,02 % V/g suporte; 1×10^6 moles de V; ^b sh = ombro; ^c kg de PE/mol[V]-h-atm; ^d Polimerização em meio homogêneo.

A partir dos resultados da Tabela 1, observa-se que todos os sistemas foram ativos quando as reações de polimerização do etileno foram realizadas com imobilização do complexo 1 *in situ*. Quando foi utilizado MAO como cocatalisador, o sistema 1/ SiO_2/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO_2) apresentou atividade 2 vezes maior que o sistema 1/ SiO_2 (entradas 1 e 2), sugerindo que apesar dos dois suportes apresentarem teores bastante próximos de vanádio, a interação de 1 com

a SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂) é maior do que a interação com a SiO₂.

As micrografias apresentadas na Figura 1 mostram a morfologia do catalisador suportado e do polietileno produzido pelo sistema catalítico 1/SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂). Observa-se que a morfologia esférica do catalisador suportado é replicada no polietileno. O diâmetro das partículas de polietileno varia em torno de 73 µm (Figura 1b), as quais são maiores que a do catalisador suportado, o qual tem um diâmetro por volta de 52 µm (Figura 1a).



(a)

(b)

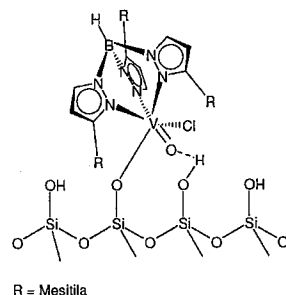
Figura 1 SEM microscopias de: (a) 1/MAO/SiO₂ (4,0 % em peso de Al/SiO₂) (x1500); (b) polietileno produzido por 1/MAO/SiO₂ (4,0 % em peso de Al/SiO₂) com adição de MAO externo (x 1200).

Para o sistema 1/SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂), observa-se que quando é utilizado TMA como cocatalisador, a atividade apresentada é próxima à obtida com o MAO (entradas 2 e 3). Cabe salientar, que estudos anteriores utilizando o complexo 1, mostraram que este é ativo na polimerização do etileno em meio homogêneo em presença de alquilalumínio comum tal como triisobutil alumínio (TIBA), no entanto a atividade diminui bastante (redução de 58 %) quando comparada com o valor obtido com o MAO [5]. Desta forma, parece evidente que o MAO presente no suporte é responsável pela atividade elevada observada.

Quando o complexo 1 foi imobilizado sob SiO₂/TMA (3,0 % em peso de Al/SiO₂) utilizando MAO como cocatalisador, este sistema apresentou uma atividade próxima do valor obtido para o sistema 1/SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂), sob as mesmas condições

reacionais (entradas 2 e 4). Este resultado deve estar associado ao fato de que a imobilização de TMA na superfície da sílica poder gerar MAO "in situ", em analogia à formação de derivados de MAO gerados por hidrólise "in situ" do TMA nos mesoporos do MCM-41, no qual foi produzida uma fase de MAO ligada quimicamente às paredes dos poros do suporte [7].

A imobilização "in situ" do complexo 2 em sílica apresentou uma atividade 4 vezes superior àquele encontrada em meio homogêneo como pode ser visto comparando as entradas 6 (1.882 kg de PE/molV-h-atm) e 8 (458 kg de PE/molV-h-atm). Este aumento de atividade após a imobilização em sílica, sob atmosfera de etileno, pode ser justificado em parte pela grande interação de 2 com o suporte, podendo assim evitar reações do oxigênio presente no complexo com o TMA existente no MAO [8], proporcionando uma melhor estabilidade catalítica. Por outro lado, não podemos descartar também a possível interação do ligante oxigênio com centros ácidos, através de pontes de hidrogênio, proporcionando uma melhor estabilidade catalítica, como é apresentado na Figura 2.



R = Mesitila

Figura 2. Interação do complexo 2 com a SiO₂.

Visando avaliar o efeito do MAO presente na superfície da sílica sobre a atividade catalítica nas reações de polimerização "in situ", foi efetuada a reação de 2 com SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂). A atividade obtida de 1.534 Kg de PE/molV-h-atm (entrada 7) é comparável àquela obtida com 2/SiO₂, indicando que a presença do MAO na superfície não determina qualquer modificação na estabilidade de 2.

É interessante ressaltar que para as reações de polimerização "in situ" utilizando SiO₂ como suporte, a troca do ligante N^tBu pelo grupo oxigênio determina um aumento de atividade catalítica na ordem de 2. Por exemplo, a atividade catalítica de 1/SiO₂ foi de 996 kg de PE/molV-h-atm (entrada 1) enquanto aquela obtida por 2/SiO₂ foi de 1.882 kg de PE/molV-h-atm (entrada 6). Esta diferença de atividade deve estar relacionada ao menor efeito estérico do grupo oxigênio, quando comparado aquele determinado pelo grupo N^tBu, o qual deve estar possibilitando uma melhor interação de 2 com o suporte.

Comparando os resultados obtidos dos sistemas suportados com o resultado em meio homogêneo,

observa-se um efeito positivo desempenhado pelos suportes no meio reacional, pois na maioria dos casos, os sistemas suportados apresentaram atividades superiores àquelas obtidas com o sistema homogêneo. Este efeito é causado pelos suportes utilizados, os quais acabam dando uma maior estabilidade às espécies ativas, e podem reduzir as reações de desativação bimoleculares, diminuindo assim as espécies inativas. Além disso, o etileno presente no meio reacional durante a imobilização dos catalisadores pode também estabilizar os centros ativos, e desta forma aumentar a atividade catalítica. Por outro lado, na ausência de etileno no meio parte dos centros ativos formados tornam-se instáveis, e conseqüentemente inativos.

As análises de DSC mostram que os polietilenos obtidos pelos complexos 1 e 2 imobilizados "in situ" apresentam dois valores de T_m, sendo que estes variam entre 118/134°C. Isto provavelmente deve ser conseqüência da formação de diferentes espécies ativas, as quais formam polietilenos com diferentes pontos de fusão. (Figuras 3 e 4). Já, para os polietilenos resultantes das polimerizações em meio homogêneo, observa-se apenas um pico de temperatura de fusão, e os valores são 135 e 140°C para 2 e 1, respectivamente.

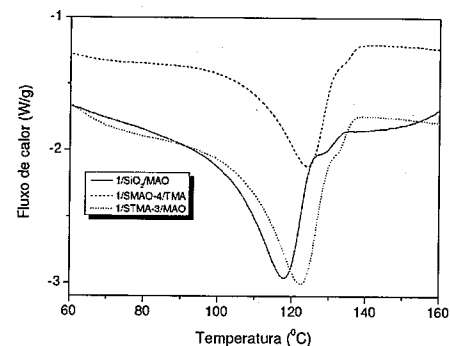


Figura 3 Curvas de DSC obtidas com os complexos 1 imobilizados "in situ" nos diferentes suportes.

Análise de microcalorimetria foi feita para o sistema 1/SiO₂/TMA (3,0 % em peso de Al/SiO₂) e esta apresentou dois picos de amplitudes praticamente iguais. O primeiro pico de maior cristalinidade a 91°C, e o segundo de menor cristalinidade a 87°C, sendo que as diferenças de cristalinidade (temperatura dos picos) são pequenas. Estes resultados sugerem novamente a formação de diferentes tipos de polímeros, provavelmente resultantes da formação de diferentes espécies ativas (Figura 5). As análises de GPC foram inviáveis, pois os polímeros foram insolúveis nas condições normais de análise.

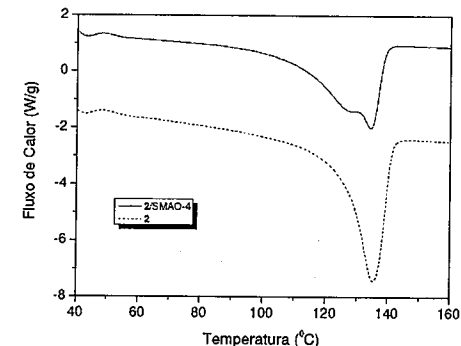


Figura 4 Curvas de DSC obtidas com os complexos 2 imobilizados "in situ" nos diferentes suportes.

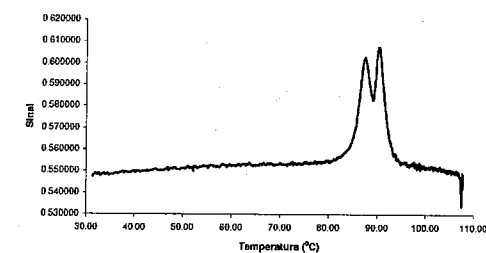


Figura 5 Análise de microcalorimetria para o sistema 1/SiO₂/TMA (3,0 % em peso de Al/SiO₂)

3.2 Efeito do uso de diferentes cocatalisadores utilizando 1 imobilizado "in situ" utilizando SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂) como suporte

Levando em consideração que entre os diferentes suportes, o sistema 1/SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂) foi o que apresentou a maior atividade, nesta etapa do trabalho escolhemos este mesmo sistema para estudar o efeito da utilização de diferentes cocatalisadores nas reações de polimerização, assim como nas propriedades dos polímeros. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 2.

Segundo os resultados obtidos na Tabela 2, a atividade variou de 525 a 618 kg de PE/(molV-h-atm), sendo que esta variação não é significativa, considerando a faixa de erro de 10 %. É importante salientar que o sistema não foi ativo na presença de DEAC, provavelmente devido ao poder alquilante inferior deste em comparação aos demais cocatalisadores utilizados. Desta forma, no presente estudo, o tipo de cocatalisador utilizado não teve influência no desempenho dos sistemas catalíticos.

Tabela 2 - Reações de polimerização do etileno com imobilização do complexo 1 "in situ" utilizando a SiO₂/MAO(4,0% Al/SiO₂) como suporte e diferentes cocatalisadores^a

Ent.	Cocatalisador	Atividade ^b	T _m (°C)
9	MAO	561	123/133(sh) ^c
10	TMA	618	122
11	IPRA	525	126
12	DEAC	n.a. ^c	-

^a Condições de reação: Reator Fischer-Porter; P_{atmo} = 3 atm; pré-contato = 30 min; polimerização = 10 min; 0,02 % V/g suporte; [V] = 1x10⁻⁶ mols V; T = 30°C; solvente = hexano; [Al]/[V] = 150; ^b kg de PE/(molV·h·atm); ^c sh = ombro, ^e sistema não ativo (não ocorreu formação de polímero).

As análises de DSC mostraram que os polietilenos produzidos com trimetil alumínio (TMA) e isoprenil alumínio (IPRA) apresentaram T_m de 122 e 126°C, respectivamente. Estes valores de ponto de fusão são característicos de polietilenos ramificados, e são coerentes com o tipo de cocatalisador utilizado, já que o TMA e o IPRA são bons agentes de transferência de cadeia. O decréscimo do ponto de fusão pode ser explicado, assumindo que o processo de terminação de cadeia predominante é a transferência para AlMe₃ (presente na solução de MAO) como demonstrado em estudos anteriores envolvendo complexos similares.[2b] O polietileno produzido com o MAO apresentou T_m de 123°C e um ombro em 133°C. O pico em 123°C provavelmente seja proveniente do TMA existente no MAO, enquanto que o ombro em 133°C seja resultado do PE gerado com o MAO.

3.3 Efeito da razão molar [Al]/[Ti] utilizando 1 imobilizado "in situ" utilizando SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂) como suporte

Baseado nos resultados anteriores escolhemos o TMA como cocatalisador, para as reações de polimerização do etileno com imobilização do complexo 1 "in situ", utilizando SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂). Para este estudo, foram utilizadas razões [Al]/[V] de 150, 300, 600 e 1000 (Tabela 3).

O estudo da influência da razão molar [Al]/[V] sobre a atividade utilizando o sistema 1/SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂), mostra que não há variação significativa da atividade catalítica para este sistema quando se trabalha com razões molares [Al]/[V] na faixa de 150 – 1000. Desta forma, o melhor sistema seria utilizando uma razão [Al]/[V] = 150 (entrada 13), pois utilizando a razão menor, é possível obter um atividade comparável (618 kg de PE/molV·atm·h) ao sistema mais ativo (735 kg de PE/molV·atm·h) (entrada 16).

As análises de DSC mostraram que o polietileno obtido com razão molar [Al]/[V] = 150 apresentou T_m de 122°C, enquanto que para as demais razões utilizadas a T_m não variou, sendo este valor igual a 127°C. Estes valores indicam formação de polietileno ramificado.

Tabela 3 - Reações de polimerização do etileno com imobilização do complexo 1 "in situ" utilizando a SiO₂/MAO(4,0% Al/SiO₂) como suporte, variando a razão Al/V, utilizando TMA como cocatalisador.^a

Ent.	Razão Al/V	Atividade ^b	T _m (°C)
13	150	618	122
14	300	634	127
15	600	659	127
16	1000	735	127

^a Condições de reação: Reator Fischer-Porter; P_{atmo} = 3 atm; pré-contato = 30 min; polimerização = 10 min; 0,02 % V/g suporte; 1x10⁻⁶ mols V; T = 30°C; solvente = hexano; ^b kg de PE/molV·h·atm.

Com o objetivo de estudar a influência da temperatura sobre a atividade e propriedades dos polímeros formados, foram efetuadas reações de polimerização com imobilização do complexo 1 "in situ" utilizando SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂) como suporte, hexano como solvente, TMA como cocatalisador e diferentes temperaturas (0, 30 e 60 °C). A razão molar [Al]/[V] utilizada foi 600, como sendo uma razão intermediária entre as utilizadas no estudo anterior. Os resultados das reações de polimerização estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Reações de polimerização do etileno com imobilização do complexo 1 "in situ" utilizando a SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂) como suporte, variando a temperatura e TMA como cocatalisador.^a

Ent.	Tp(°C)	Atividade ^b	T _m (°C)
17	0	595	112
18	30	659	127
19	60	468	130

^a Condições de reação: Reator Fischer-Porter; P_{atmo} = 3 atm; pré-contato = 30 min; polimerização = 10 min; 0,02 % V/g suporte; 1x10⁻⁶ mols V; [Al]/[V] = 600; solvente = hexano; ^b kg de PE/molV·h·atm.

Os resultados na Tabela 4 mostraram que a maior atividade foi obtida quando se trabalhou com uma temperatura de 30°C (entrada 30). Na reação de polimerização efetuada à temperatura mais alta, como por exemplo a 60°C, observou-se uma diminuição da atividade. Desta forma, a diminuição da atividade nesta temperatura está relacionada principalmente à diminuição do número de centros ativos devido à instabilidade térmica das espécies catalíticas formadas. Da mesma forma, quando se trabalhou com uma temperatura baixa (0°C), o número de centros ativos deve diminuir, devido à baixa reatividade do complexo com o cocatalisador. Resultados similares foram encontrados em estudos anteriores referentes à polimerização do complexo 1 em meio homogêneo [5].

Os resultados de DSC mostraram que com a diminuição da temperatura de polimerização, ocorreu também um decréscimo nos valores das T_m dos polietilenos.

4. Conclusões

- Todos os sistemas foram ativos quando as reações de polimerização do etileno foram realizadas com imobilização do complexo 1 e 2 "in situ". Quando foi utilizado MAO como cocatalisador, 1 apresentou a maior atividade quando imobilizado sobre SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂), enquanto 2 se mostrou mais ativo quando imobilizado sobre SiO₂. Os polietilenos obtidos pelos complexos 1 e 2 imobilizados "in situ" apresentaram dois valores de T_m, sendo que estes valores variaram entre 118/134°C.

- O efeito da utilização de diferentes cocatalisadores (MAO, TMA, IPRA e DEAC) para o sistema 1/SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂) nas reações de polimerização, mostrou que não houve variação significativa na atividade catalítica. No entanto o sistema não foi ativo com o cloreto de dietil alumínio (DEAC). Os polietilenos produzidos com TMA e IPRA apresentaram T_m de 122 e 126°C, respectivamente. O PE produzido com o MAO apresentou T_m de 123°C e um ombro em 133°C.

- O efeito da variação da razão [Al]/[V] sobre a atividade para o sistema 1/SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂) utilizando TMA como cocatalisador, mostrou que não houve variação significativa da atividade quando se trabalhou com razões molares [Al]/[V] na faixa de 150 – 1000. No entanto o melhor sistema seria utilizando uma razão [Al]/[V] = 150. O polietileno obtido com razão molar [Al]/[V] = 150 apresentou T_m de 122°C, enquanto que para as demais razões a T_m foi igual a 127°C.

- O efeito da influência da temperatura (0, 30 e 60°C) sobre a atividade para o sistema 1/SiO₂/MAO (4,0 % em peso de Al/SiO₂), mostrou que a maior atividade foi obtida na temperatura de 30°C. Os resultados de DSC mostraram que com a diminuição da temperatura de polimerização, ocorre também um decréscimo nos valores das T_m dos polietilenos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CTPETRO/CNPq, PADCT e CNPq pelo apoio financeiro. A. C. A.C. e P. S. A. agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas.

5. Referências Bibliográficas

- (a) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, D.F. *Chem. Rev.* 103 (2003) 283; (b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 38 (1999) 428; (c) S. D. Itel, L. K. Johnson, M. Brookart, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1169;
- (a) M. P. Gil, O. L. Casagrande Jr, *J. Organomet. Chem.* 689, (2004), 286. (b) S. Murtuza, O. L. Casagrande Jr. R. F. Jordan, *Organometalics*, 21, (2002), 1747. (c) F. A. Kunrath, R. F. de Souza, N. R. Brooks, V. G. Young Jr. O. L. Casagrande Jr., *Organometalics*, 22, (2003), 4739. (d) M. P. Gil, O. L. Casagrande Jr, J. H. Z. Dos Santos, *Macromol. Chem.*

and Phys., 202, (2001), 319. (e) M. P. Gil, O. L. Casagrande Jr, L.G. Furlan, *Macromol. Rapid Commun.* 15, (2000), 1054.

- (a) M. P. Gil, J. H. Z. dos Santos, O. L. Casagrande, Jr. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 209, (2004), 163. (b) T. T. R. Tavares, M. C. A. Kunh, T. Teranishi, A. C. A. Casagrande, J. H. Z. dos Santos, O. L. Casagrande, Jr. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 212, (2004), 267.
- (a) K. J. Chu, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *J. Pol. Sci. Part A-Pol. Chem.*, 38, (2000) 462. (b) K. J. Chu, C. L. P. Shan, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, (1999), 2372. (c) K. J. Chu, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, (2000), 340. (d) C. L. P. Shan, K. J. Chu, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, (2000), 2195.
- Casagrande, A. C. A., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2000.
- Casagrande, A. C. A., Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2005.
- Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Toth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834-10843.
- Matsui, S.; Fujita, T.; *Catalysis Today*, 2001, 63.

Produção de Polietileno Linear de Baixa Densidade a Partir do Eteno Utilizando a Combinação de Catalisadores $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2(4\%)$ e $\{Tp^{Ms}\}NiCl$

Maria Cristina Araujo Kuhn* e Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 90510-970, Brasil, E-mail: mariakuhn@cpovo.net

Resumo-Abstract

Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com diferentes taxas de ramificação foram preparados a partir de etileno, sem adição de comonômero, usando a combinação dos precursores catalíticos $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2(4\%)$ (1) e $\{Tp^{Ms}\}NiCl$ (2) (Tp^{Ms} = hidridotris(3-mesitilpirazol-1-il) ativado com MAO em tolueno e variando a fração molar de zircônio (x_{Zr}). Os resultados de polimerização mostraram que as atividades catalíticas são fortemente dependentes de x_{Zr} , variando a partir de 12,3 a 309,1 kg de PE/mol[M]-atm-h. A taxa de ramificação dos polímeros aumenta com a diminuição de x_{Zr} no meio reacional promovendo a produção de polímeros com pontos de fusão (Tm) entre 111 e 135°C.

Linear low density polyethylene (LLDPE) with different branching contents were prepared from ethylene, without the addition of α -olefin comonomer, using a combination of catalyst precursors $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2(4\%)$ (1) and $\{Tp^{Ms}\}NiCl$ (2) (Tp^{Ms} = hidridotris(3-mesitilpirazol-1-il) ativado com MAO em tolueno and by varying the zirconium loading mole fraction (x_{Zr}). The polymerization results showed that the activities are strongly dependent on the x_{Zr} varying from 12.3 to 309.1 kg of PE/mol[M]-atm-h. The branch contents of the polymers increase as the x_{Zr} decrease in the medium promoting the production of polymers with melting point (Tm) between 111 and 135°C.

1. Introdução

As poliolefinas desempenham um papel importante na indústria química moderna. Assim, a busca por novos processos tecnológicos e sistemas catalíticos tem sido intensa nas últimas décadas, no intuito de controlar e de melhorar as propriedades dos materiais poliolefinicos^{1,2}. Dentre esses materiais poliolefinicos, o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) tem merecido atenção especial devido a suas propriedades físicas e químicas que permitem sua fácil processabilidade e conseqüente aplicação industrial.³

O PELBD é produzido tipicamente pela copolimerização do etileno com α -olefinas^{2,4}. No entanto uma rota alternativa para a produção de copolímeros utilizando uma combinação de catalisadores tem sido investigada². Estudos recentes mostram que através da catálise Tandem pode-se produzir PELBD^{5,6,7,8}. Esse sistema catalítico consiste na ação cooperativa de dois precursores catalíticos e um único reator, onde um catalisador oligomeriza eteno para α -olefinas, enquanto o segundo catalisador é responsável pela polimerização do

eteno e incorporação das α -olefinas na cadeia polimérica em crescimento.^{2,4}

Neste trabalho apresenta-se os resultados obtidos nas reações de copolimerização Tandem utilizando a combinação de catalisadores $\{Tp^{Ms}\}NiCl$ (2) ($\{Tp^{Ms}\}$ = hidridotris(3,5-dimetil-pirazolil)borato) o qual produz seletivamente buteno-1 e $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2(4\%)$ (1) capaz de copolimerizar eteno e α -olefinas.

2. Experimental

2.1 Materiais

Todas as operações foram realizadas sob atmosfera inerte utilizando técnicas de tubos Schlenk. O precursor catalítico $\{Tp^{Ms}\}NiCl$ (2) foi sintetizado conforme descrito na literatura⁹. Cp_2ZrCl_2 foi doado pela Braskem Peroquímica S/A e utilizado como recebido. Etileno (grau polímero, White Martins) e nitrogênio foram desoxigenados e secos utilizando colunas de BTS(BASF) e ativados em peneiras moleculares (3 Å) antes do uso. O metilaluminoxano (MAO) (5,21 % em peso total de Al em tolueno, massa molecular média de 900 g.mol⁻¹) foi comprado da Witco e utilizado como recebido. O solvente

tolueno utilizado nas reações de polimerização foi destilado na presença de sódio/benzofenona. Sílica Grace 948 (255 m².g⁻¹) foi ativada sob vácuo (P < 10⁻⁴ mbar) por 16 h a 100°C e armazenada sob argônio.

2.2 Preparação do catalisador $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2(4\%)$

A uma suspensão de SiO_2 Grace 948 pré-tratada em tolueno, adicionou-se MAO na concentração de 4,0% em peso de Al/g de SiO_2 à temperatura ambiente. A mistura permaneceu sob agitação durante três horas e posteriormente o solvente foi evaporado sob vácuo. Para imobilizar o complexo Cp_2ZrCl_2 sobre o suporte inorgânico $MAO/SiO_2(4\%)$ adicionou-se lentamente a uma suspensão do suporte em tolueno sob agitação uma solução do precursor catalítico correspondente a 0,5 % em peso de Zr/g de suporte em tolueno. A reação permaneceu sob agitação durante 1h a 80°C. Decorrido o tempo, o solvente foi evaporado sob vácuo.

2.3 Reações de Polimerização

As reações de polimerização foram efetuadas em um reator Fischer-Porter, dotado de uma camisa externa de aquecimento/resfriamento, na qual utilizou-se líquido proveniente de um banho de água/etanol com controle de temperatura. O reator e a vidraria foram deixados em uma estufa a 120°C por 12 h e resfriados sob vácuo. O reator foi alimentado com 60 mL de tolueno e cocatalisador MAO. O sistema foi saturado com eteno durante 10 minutos sob agitação magnética e, após atingir o equilíbrio térmico, foi feita a adição do(s) precursor(es) catalíticos em tolueno.

As reações foram interrompidas pela adição de uma solução etanol/HCl 1%. Os polímeros resultantes foram lavados com água e etanol e secos sob vácuo a 60 °C.

2.4 Caracterização dos Polímeros

As temperaturas de fusão (Tm) e a cristalinidade (χ) dos polímeros foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), utilizando um aparelho Thermal Analysis Instruments DSC-2010 operando com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram efetuados dois ciclos de 40 a 180°C, sendo que apenas o segundo ciclo foi considerado. O peso molecular (Mw) e a distribuição do peso molecular (MWD) dos polímeros foram determinados por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), efetuadas em um cromatógrafo Waters 150CV equipado com 3 colunas Styragel a 140°C. Os produtos obtidos nas reações de oligomerização foram analisados por Cromatografia Gasosa (CG) em um equipamento Varian Star 3400 CX, equipado com um detector de ionização em chama, coluna Petrocol DH (100m, 0,25mmDI, filme de 0,5 μ M), utilizando ciclohexano como padrão interno.

O catalisador suportado $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2(4\%)$ e uma amostra de polímero foram observados no microscópio eletrônico de varredura (MEV), JOEL JSM 5800.

3. Resultados e Discussão

As reações de copolimerização utilizando a combinação dos precursores catalíticos $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2(4\%)$ (1) e $\{Tp^{Ms}\}NiCl$ (2) foram realizadas em tolueno, utilizando MAO como cocatalisador, no intervalo de temperatura de 0-60°C, variando a fração molar do precursor catalítico de zircônio, x_{Zr} . Neste sistema catalítico Tandem, o precursor catalítico $\{Tp^{Ms}\}NiCl$ oligomeriza etileno, produzindo seletivamente buteno-1, o qual é incorporado na cadeia principal pelo precursor catalítico $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2(4\%)$ (Figura 1).

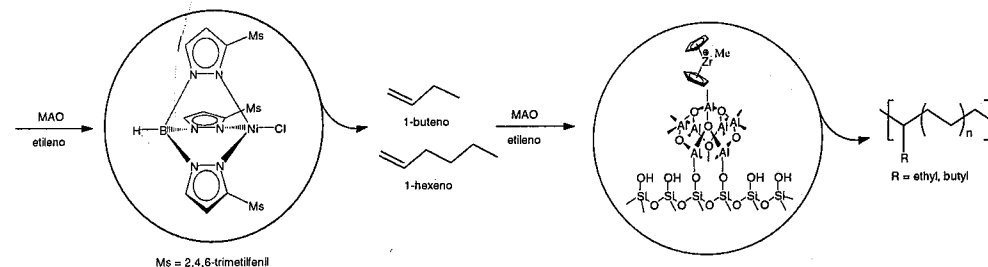


Figura 1. Processo de copolimerização utilizando a combinação de catalisadores $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2(4\%)$ e $\{Tp^{Ms}\}NiCl$

3.1. Influência da x_{Zr} sobre a Atividade Catalítica e sobre as Propriedades dos Polímeros

Primeiramente visou-se verificar a influência da x_{Zr} sobre a atividade catalítica e sobre as propriedades dos polímeros. Realizaram-se reações de copolimerização utilizando os complexos 1 e 2. MAO como cocatalisador, durante 1 hora a 0°C. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1 e 2.

Tabela 1. Resultados das reações de copolimerização do eteno utilizando a combinação de 1 e 2.^a

Entrada	x_{Zr} ^b	Polímero (g)	Atividade ^c
1	1,00	0,37	12,3
2	0,80	0,31	13,0
3	0,50	0,21	13,6
4	0,20	n.p. ^d	

^aCondições de polymerização: Reator Fischer - Porter; tolueno (60 ml); temperatura= 0°C; tempo= 1 h; [M] = 10 μmol ([M] = quantidade total de metal ([Zr] + [Ni])); cocatalisador MAO: [Al]/[M] = 200; P_{eteno} = 3 atm; ^b $x_{Zr} = [Zr]/([Zr] + [Ni])$; ^c kg de PE/mol [M]-atm-h; ^d não polimerizou

Tabela 2. Propriedades dos polímeros obtidos das copolimerizações do eteno utilizando a combinação de 1 e 2.

Entrada	T_m (°C)	χ (%)	Mw ^a ($\times 10^{-3}$)	Mw/Mn
1	135	31	n.s. ^b	n.s.
2	121	11	480	2,1
3	111	8	310	2,0

^a g/mol. ^b amostra não solubilizou

A reação de polymerização utilizando somente o precursor catalítico 1 ($x_{Zr} = 1,0$, entrada 1), apresenta atividade de 12,3 kg de PE/(mol[Zr]h) e produz polietileno com uma temperatura de fusão de 135°C, a qual é característica de polietileno linear de alta densidade.

Nas reações de copolimerização variando x_{Zr} , observou-se que a atividade catalítica sofre um ligeiro acréscimo com a diminuição da x_{Zr} . A entrada 4, correspondente à reação empregando $x_{Zr} = 0,20$, não produziu polímero devido à baixa concentração de 1, o qual é responsável pelo crescimento da cadeia polimérica. Cabe salientar que a temperatura de copolimerização inicialmente utilizada (0°C) não corresponde à melhor condição para a utilização de sistemas metalocênicos o qual apresenta melhor performance entre 60-75°C.

A influência de x_{Zr} sobre as propriedades dos copolímeros foi analisada por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). As curvas de DSC dos polímeros (Figura 2) mostram que as temperaturas de fusão diminuem com o aumento da concentração do precursor catalítico de níquel [Ni] no meio reacional. Isto ocorre pois com o aumento da [Ni], há uma maior produção e incorporação de α -olefinas na cadeia principal. O grau de cristalinidade acompanha o comportamento da T_m também diminuindo com o aumento da [Ni].

Os resultados provenientes das análises de GPC mostram que o peso molecular (Mw) diminui ligeiramente a medida que diminui a fração molar de Zr. Para todos os casos a polidispersão (Mw/Mn) mostrou-se estreita determinando a formação de apenas um tipo de espécie catalítica sobre o suporte.

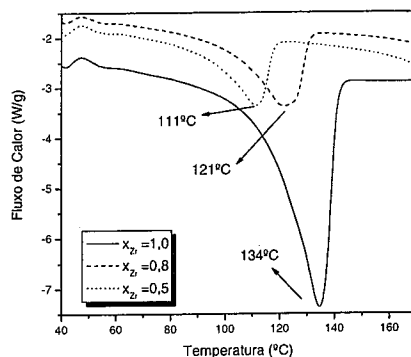


Figura 2. Curvas DSC dos polímeros obtidos variando a fração molar de 1 e 2.

A Figura 3 mostra um mecanismo catalítico Tandem plausível visando explicar a atuação de 1 e 2 no processo de copolimerização. O mecanismo é composto de dois ciclos catalíticos complementares caracterizados pela dimerização do etileno e pelo processo de copolimerização.

No primeiro ciclo, assume-se que a espécie cataliticamente ativa é um complexo neutro $(Tp^M)_2NiH$ o qual promove a formação de buteno-1 via eliminação de hidrogênio- β de modo similar àquele encontrado nas reações de oligomerização utilizando catalisadores de Ni(II).¹⁰ Uma vez que a olefina- α foi formada, a reação de copolimerização ocorre pela inserção da mesma na cadeia de polietileno (P) em crescimento pela atuação da espécie catalítica $SMAO/Cp_2Zr(P)^+$

3.2. Influência da Temperatura sobre a Atividade Catalítica e sobre as Propriedades dos Polímeros

Com o objetivo de avaliar a influência da temperatura de polymerização sobre a atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros obtidos, foram realizadas reações de polymerização fixando x_{Zr} em 0,50, em tolueno

e utilizando MAO como cocatalisador, variando a temperatura de reacional. Os resultados são apresentados na Tabela 3 e 4.

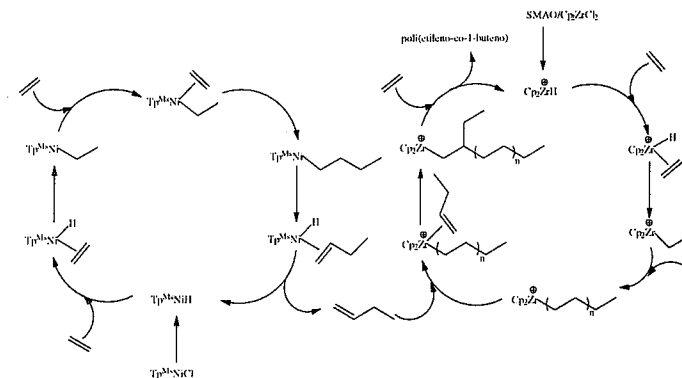


Figura 3. Mecanismo catalítico Tandem plausível para produção de copolímero a partir do etileno usando a combinação de 1 e 2.

O estudo da variação da temperatura mostra um aumento da atividade catalítica com o aumento da temperatura de polymerização devido a um maior desempenho do precursor catalítico 1 a altas temperaturas (60°C). Este fato pode ser confirmado comparando as atividades catalíticas do precursor catalítico 1 a 0°C (12,3 kg de PE/mol de Zr-atm-h, entrada 1) àquela obtida a 60°C (100,6 kg de PE/mol de Zr-atm-h, entrada 9). Neste caso, a atividade de 1 a 60°C é aproximadamente oito vezes maior do que a 0°C.

Tabela 3. Resultado das reações de copolimerização utilizando a combinação de catalisadores 1 e 2, variando a temperatura reacional.^a

Entrada	T_p (°C)	Tempo (min)	Polímero (g)	Atividade ^b
5	0	60	0,21	13,6
6	15	60	0,34	22,1
7	30	40	0,68	68,8
8	60	15	1,15	309,1
9 ^d	60	7	0,35	100,6

^aCondições de polymerização: Reator Fischer - Porter; tolueno (60 ml); [M] = 10 μmol ([M] = quantidade total de metal ([Zr] + [Ni])); cocatalisador MAO; $x_{Zr} = 0,50$; [Al]/[M] = 200; P_{eteno} = 3 atm; ^b kg de PE/mol [M]-atm-h; ^c $x_{Zr} = 1,00$; ^d 10 μmol de 1

Comparando a atividade catalítica na reação de homopolimerização do etileno (100,6 kg de PE/mol[M]-h-atm, entrada 9) com àquela obtida na reação de copolimerização (309,1 kg de PE/mol[M]-h-atm, entrada 8), sob as mesmas condições reacionais, observa-se que esta é três vezes menor. Estes resultados sugerem o aparecimento do efeito denominado "efeito positivo do comonômero" o qual estabelece que a presença de uma olefina- α no meio reacional promove um aumento na atividade catalítica.¹¹

As curvas de DSC dos polímeros (Figura 4) mostram a influência da temperatura sobre as propriedades dos copolímeros. Observa-se que o aumento da temperatura causa um aumento na T_m , o que pode ser explicado por dois fatores: o primeiro, que a velocidade de incorporação do eteno após eteno (K_{EE}) é maior que a α -olefina (K_{ME})[†] e o segundo, considerando que 2 apresenta maior atividade a 0°C, com o aumento da temperatura há menor produção de α -olefinas no meio reacional, logo obtém-se um polietileno com menor grau de ramificações. Objetivando verificar qual destes fatores é o predominante foram realizadas reações de oligomerização do etileno utilizando 2 em diferentes temperaturas (0, 30 e 60°C). Os resultados são apresentados na Tabela 4.

[†] K_{EE} = Constante de velocidade de inserção do etileno se a última unidade a ser inserida na cadeia for etileno

[†] K_{ME} = Constante de velocidade de inserção do comonômero se a última unidade a ser inserida na cadeia for etileno.

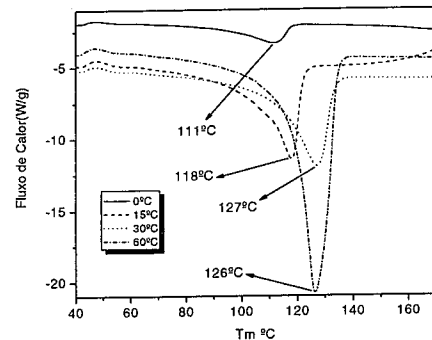


Figura 4. Curvas DSC dos polímeros obtidos pela combinação de 1 e 2, variando a temperatura reacional.

De acordo com a Tabela 4 observa-se que à medida que aumenta a temperatura de oligomerização, a frequência de rotação (F. R.) diminui consideravelmente passando de $3,32 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ (0°C) para $0,31 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ (60°C) (Tabela 5). Esta diminuição de atividade catalítica deve estar associada à maior instabilidade térmica da espécie cataliticamente ativa com o aumento da temperatura. Baseado nestes resultados, observa-se que o aumento da T_m e conseqüente aumento da taxa de cristalinidade (χ) (Figura 4), em função do aumento da temperatura de copolimerização, devem estar associados predominantemente à menor quantidade de olefinas- α produzida por 2.

Tabela 4. Resultado das reações de oligomerização utilizando 2, variando a temperatura reacional.

Temp. (°C)	Rendimento (g)	F.R. ^a	Seletividade(%)			
			C ₄ total	α -C ₄	C ₆ total	α -C ₆
10	0,9295	3,32	69,0	44,9	31,0	26,8
11	0,3187	1,14	72,3	54,9	27,7	22,3
12	0,0877	0,31	63,8	62,2	36,2	13,0

Condições reacionais: reator Fischer-Porter, 10 μmol s de $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{NiCl}_2$, cocatalisador MAO, Al/Ni = 200, tempo de reação= 1 hora, pressão de eteno= 3 atm , ^a $\times 10^3 \text{ h}^{-1}$

Observa-se que as reações realizadas a 30 e 60°C (Tabela 5, entradas 7 e 8) produzem polímeros com T_m 's similares, sugerindo que as quantidades de α -olefinas produzidas por 2 e a conseqüente taxa de incorporação

destas na cadeia polimérica principal não sofre alterações significativas com este aumento de temperatura.

Os resultados das análises de GPC (Tabela 5) mostram que os sistemas catalíticos apresentam polidispersão estreita em torno de 2,0, os quais determinam a formação de uma única espécie catalítica sobre o suporte (SMAO- $\text{Cp}_2\text{Zr}^+\text{Me}$). Verifica-se que o aumento da temperatura proporciona uma diminuição no peso molecular médio dos polímeros. Esse fato pode ser explicado por um aumento na taxa de β -eliminação com o aumento da temperatura.¹²

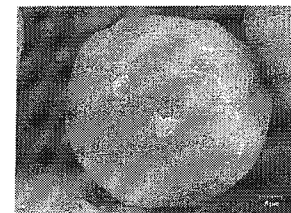
Tabela 5. Propriedades dos polímeros obtidos nas reações de copolimerização utilizando 1 e 2, variando a temperatura reacional.

Entrada	T_p (°C)	T_m (°C)	χ (%)	M_w^a ($\times 10^3$)	M_w/M_n
5	0	111	8	310	2,0
6	15	118	29	210	2,0
7	30	127	35	148	2,0
8	60	126	58	47	1,9
9 ^b	60	132	35	103	2,3

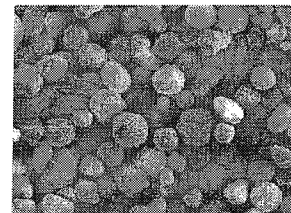
^a g/mol, ^b $x_{Zr} = 1,00$.

Objetivando aumentar o teor de incorporação de α -olefina na cadeia principal, foi realizada uma reação de copolimerização a 60°C utilizando alta concentração de 2 ($x_{Zr} = 0,20$) sob as mesmas condições reacionais descritas na Tabela 1 (Reator Fischer - Porter ; tolueno = 60 ml; total de 10 μmol s; cocatalisador MAO, $[\text{Al}]/[\text{M}]^b = 200$; $\text{P}_{\text{C}_2\text{H}_4} = 3 \text{ atm}$). Nesta reação, obteve-se uma atividade catalítica de 313,0 kg de PE/mol de Zr-atm-h, a qual é similar àquela encontrada utilizando $x_{Zr} = 0,50$ (309,1 kg de PE/mol de Zr-atm-h). Em adição, observa-se também que as propriedades dos polímeros obtidos por $x_{Zr} = 0,20$ e $x_{Zr} = 0,50$ são bastante similares, sugerindo que o sistema catalítico alcançou um limite no que tange ao grau de incorporação das α -olefinas.

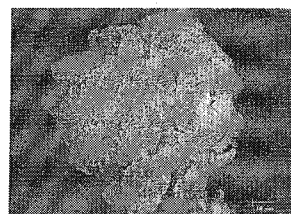
As micrografias MEV apresentadas na Figura 5 mostram a morfologia do catalisador suportado e o polímero produzido pela combinação de $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2/\text{MAO}(4\%)$ (1) e $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{NiCl}_2$ (2). Observa-se que a morfologia esférica do catalisador Cp_2ZrCl_2 imobilizado sobre sílica modificada com MAO (4%) é replicada nas partículas do polímero. O tamanho final das partículas de polietileno é em torno de 124 μm (Figura 5a), sendo maior que a do suporte original que apresenta um diâmetro em torno de 62,4 μm (Figura 5c).



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Micrografias MEV: (a) $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2/\text{MAO}(4\%)$ (1) (1500 x); (b) $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2/\text{MAO}(4\%)$ (1) (250x); (c) polietileno produzido pelo sistema $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2/\text{MAO}(4\%)$ (1) e $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{NiCl}_2$ (2) ($x_{Zr} = 0,50$, 1500 x).

4. Conclusão

Neste trabalho mostrou-se que através da combinação dos precursores catalíticos $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2(4\%)$ e $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{NiCl}_2$ operando em série em um mesmo reator, é possível produzir PELBD. O sistema catalítico apresentou-se sensível a variação das frações molares dos precursores catalíticos, da temperatura reacional, assim como a variação do tempo de adição entre os catalisadores. Através da variação da fração molar dos precursores catalíticos, produziu-se polietilenos com diferentes graus de ramificação variando desde o PELAD até o PELBD. Observou-se que a T_m e a χ diminuem com o aumento da concentração do precursor catalítico de níquel, $[\text{Ni}]$, devido a uma maior produção e incorporação de α -olefinas na cadeia principal.

O aumento da temperatura reacional ocasionou um aumento na atividade catalítica do sistema. Com o aumento da temperatura de polimerização, ocorre o aumento da

T_m , devido a menor atividade de $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{NiCl}_2$ e conseqüente menor produção de α -olefinas no meio reacional e incorporação destas na cadeia polimérica.

As análises de GPC mostram que os sistemas catalíticos apresentam polidispersão estreita em torno de 2,0, as quais determinam a formação de uma única espécie catalítica sobre o suporte (SMAO- $\text{Cp}_2\text{Zr}^+\text{Me}$).

Enfim, as análises de MEV mostram que os polímeros adquirem a morfologia do suporte.

Agradecimentos

M.C.A.K. agradece ao CNPq pela bolsa concedida. Os autores agradecem ao CTPETRO-CNPq, pelo apoio financeiro concedido.

5. Bibliografia

- A.C.A.Casagrande, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, 2000.
- R.F. de Souza, O.L. Casagrande Jr., *Macromol.Rapid Commun.*, **2001**, 22,1293
- F.M.B.Coutinho, I.L.Mello, L.C. de Santa Maria, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2003**, 13, 1.
- Z.J.A.Komon, G.C.Bazan, *Macromol.Rapid Commun.*, **2001**, 22, 467.
- R.W. Barnhart, G.C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1082.
- G.C.Bazan, Z.J.A.Komon, *Polymeric Materials: Science & Engineering*, **2001**, 84, 328.
- R.Quijada, R.Rojas, G.Bazan, Z.J.A.Komon, R.S.Mauler, G.B.Galland, *Macromolecules*, **2001**, 34, 2411.
- L.G. Furlan, F.A.Kunrath, R.S. Mauler, R.F.de Souza, O.L.Casagrande Jr, *J. Mol. Catal.*, **2004**, 214, 207.
- F.A.Kunrath, R. F. de Souza, R. S. Mauler, O. L. Casagrande Jr, *Organometallics*, **2003**, 22, 4739.
- G. W. Parshall, S. D. Iteel, *Homogeneous Catalysis*, second ed., Wiley-Interscience, New York, 1992, p. 68.
- 11a) O. Olabisi, M. Atiqullah, W. Kaminsky, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, C37, 519; 11b) K. Soga, T. Shiono, *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 1503; 11c) B. A. Krentsel, Y. V. Kissin, V. I. Kleiner, L. L. Stotskaya, *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins*, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, **1997**, p. 243; 11d) P. Lehmus, O. Härkki, R. Leino, H. J. G. Luttikhedde, K. H. Näsman, J. V. Seppälä, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 1965; 11e) J. Koivumäki, G. Fink, J. V. Seppälä, *Macromolecules*, **1994**, 27, 6254 ; 11f) R. Quijada, G. B. Galland, R. S. Mauler, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, 197, 3091.
- W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, 197, 3907.



Reação de acoplamento entre haletos de benzilas e ácidos arilborônicos catalisada pelo sistema Pd(OAc)₂/PPh₃

Sabrina M. Nobre (PG), Adriano L. Monteiro

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500.CP15003 – Porto Alegre-RS, cep 91501-970
e-mail: almonte@iq.ufrgs.br

Resumo-Abstract

Resumo

O sistema catalítico composto de acetato de paládio e trifenilfosfina é ativo para a reação de acoplamento Suzuki entre brometos e cloretos benzílicos e ácidos arilborônicos. A reação pode ser realizada com baixa concentração do precursor catalítico (0,002-1,0mol%) e sob condições brandas (25- 80°C) levando aos diarilmetanos com rendimentos elevados (86-99%).

Abstract

A simple catalyst precursor prepared in situ from palladium acetate and triphenylphosphine shows high activity for the Suzuki cross-coupling reaction of benzylic bromides and chlorides with aryl boronic acids. The reaction can be carried out at low catalyst loading (0,002-1mol%) and under mild conditions (room temperature to 80°C) furnishing diarylmethane derivatives in high yields (86-99%).

Introdução

O acoplamento entre haletos de arila e compostos de boro (reação de Suzuki), catalisada por paládio ou níquel, é um dos mais importantes métodos de formação de novas ligações C_{sp}²-C_{sp}² [1-3]. Este tipo de acoplamento leva à formação de biarilas que apresentam uma vasta aplicação em química fina, seja na síntese de produtos farmacêuticos, polímeros especiais, herbicidas ou cristais líquidos [3-6].

A reação de Suzuki vem sendo cada vez mais estudada devido a grande aplicação e às vantagens em relação aos demais tipos de reações de acoplamento, tais como: condições brandas de reação, a não toxicidade dos compostos de boro e a possibilidade de se utilizar uma grande variedade de grupos funcionais como reagente de partida [2].

No entanto, pouca atenção tem sido dada a síntese dos derivados de diarilmetanos, que podem ser obtidos através da reação de acoplamento entre haletos de benzila e ácidos arilborônicos. Estes produtos, também, apresentam grande aplicação industrial, além disso, alguns diarilmetanos são intermediários na síntese de compostos com importante atividade biológica [7,8],

como por exemplo, na síntese do antagonista dos receptores EP₃ [9], síntese de macrobíclicos [10] e polibenzilas [11] que podem ser usadas em microeletrônicos.

A maior parte dos exemplos da literatura utilizam (3-10mol%) de Pd(PPh₃)₄ [12-14] como precursor catalítico para a reação de alquêniboranos com brometos alílicos e benzílicos. O PdCl₂(dppf) [dppf = 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno] é outro precursor catalítico usado no acoplamento Suzuki de ácidos ciclopropilboronatos utilizando como base uma mistura de Ag₂/KOH [15]. Para acoplamento de cloretos e brometos de benzila com ácidos arilborônicos funcionalizados é possível utilizar o sistema catalítico [PdCl(C₃H₅)₂]/tedicyp [tedicyp=cis,cis,cis-1,2,3,4-tetrakis(difenilfosfinometil)ciclopentano] [16]. O paladaciclo, derivado da oxima, também pode ser aplicado na reação entre cloretos de benzila e ácidos arilborônicos em acetona e água a temperatura ambiente [17]. Mais recentemente, foi publicado um sistema catalítico que utiliza PdCl₂, acetona/ água a temperatura ambiente para acoplamento, apenas com brometos de benzila e ácidos arilborônicos [18].

Devido a grande importância e aplicação destes compostos do tipo diarilmetanos nosso objetivo foi desenvolver um sistema simples e eficiente para obtenção destes compostos, utilizando-se baixa concentração de catalisador (Figura 1).

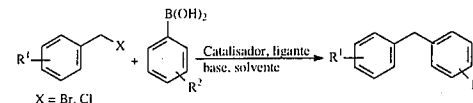


Figura 1: acoplamento de Suzuki, levando a formação de diarilmetano.

Experimental

Todas as reações foram executadas utilizando linha de vácuo-argônio e técnica de tubo de Schlenk visando à exclusão de oxigênio e umidade durante o processo. Os reagentes foram mantidos sob atmosfera inerte até o uso e os solventes foram secos com agentes dessecantes adequados, destilados e mantidos sob argônio até o uso.

Procedimento Geral: Em um tubo Schlenk foi adicionado, sob atmosfera de argônio, 0,01mmol de Pd(OAc)₂, 0,024mmol de PPh₃, 1,5mmol de ácido arilborônico, 2mmol de base, 1mmol de haletos de benzila e por fim 3mL de solvente seco. A reação foi mantida a 80°C por 16 horas. Os produtos foram isolados utilizando a seguinte técnica: o conteúdo do tubo Schlenk foi transferido para uma pira de 50mL, extraído com 20mL de éter etílico, lavado com 5mL de solução aquosa de NaOH 1M, e duas vezes com 5mL de solução saturada de NaCl. A fase etérea foi seca com MgSO₄ anidro, e após a filtração o éter foi evaporado sob vácuo.

As análises cromatográficas foram obtidas usando um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-14B equipado com uma coluna DB-1 (30m x 0,25mm x 0,25µm), também foi utilizado um espectrômetro de massas Shimadzu GCMS-QP5050 operando no modo impacto eletrônico, com ddp de 1,2kV com uma coluna DB-5 (30m x 0,25mm x 0,25µm); gás vetor: He(1,5mL/min), nas seguintes condições de análise: 100°C (1min), seguido de aquecimento 15°C/min até 250°C (9min). Para a completa caracterização dos produtos, também foi utilizada a técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear ¹H e ¹³C, as análises foram realizadas em um equipamento Varian XL 200MHz. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em parte por milhão (ppm), tendo como referência o trimetilsilano (¹H e ¹³C, δ=0). Estão apresentadas aqui as caracterizações dos compostos obtidos durante o trabalho: **Trifluormetil-difenilmetano:** RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 7,1 – 7,3 (m,9H); 4,1 (s, 2H); RMN de ¹³C (50,31 MHz, CDCl₃): δ 145,1; 139,9; 129,9; 128,9; 128,6; 127,6; 126,4; 125,3; 122,4; 119,0; 41,6; GC-MS (IE, 70 eV) m/z (%): 69 (100); 167 (64); 51 (43);

165 (42); 50 (21); 236 (M⁺20); 91 (19); 166 (17); 152 (16); 63 (15). **O-Metil-difenilmetano:** RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 7,2 – 6,9 (m, 9H); 3,9 (s, 2H); 2,1 (s, 3H); RMN de ¹³C (50,31 MHz, CDCl₃): δ 140,3; 138,8; 136,5; 130,2; 129,8; 128,6; 128,3; 126,4; 125,9; 125,8; 39,3; 19,6; GC-MS (IE, 70 eV) m/z (%): 51 (100); 167 (82); 65 (72); 63 (59); 91 (59); 50 (52); 165 (46); 77 (45); 182 (34, M⁺); 89 (33). **m - Metil-difenilmetano:** RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 7,3 – 6,9 (m, 9H), 3,9 (s, 2H), 2,3 (s, 3H); RMN de ¹³C (50,31 MHz, CDCl₃): δ 141,1, 140,9, 137,9, 129,6, 128,8, 128,3, 128,2, 127,2, 127,1, 126,7, 125,9, 41,8, 21,3; GC-MS (IE, 70 eV) m/z (%): 168 (100), 182 (62, M⁺), 165 (41), 89 (29), 166 (25), 82 (21), 90 (16), 181 (16), 91 (15). **p - Metil-difenilmetano:** RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 7,2 – 7,0 (m, 9H), 3,8 (s, 2H), 2,2 (s, 3H); RMN de ¹³C (50,31 MHz, CDCl₃): δ 141,3, 138,0, 135,4, 132,1, 129,1, 128,8, 128,7, 128,4, 125,9, 41,5, 20,9; GC-MS (IE, 70 eV) m/z (%): 167 (100); 182 (80, M⁺); 165 (69); 51 (46); 166 (42); 89 (42); 91 (40); 77 (39). **Difenilmetano:** RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 7,5 – 7,0 (m, 10H); 3,9 (s, 2H); RMN de ¹³C (50,31 MHz, CDCl₃): δ 141,1; 128,9; 128,4; 126,0; 41,9. **p-Ciano-difenilmetano:** RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 4,0 (s, 2H); 7,1-7,5 (m, 9H); RMN de ¹³C (50,31 MHz, CDCl₃): δ 142,7; 139,5; 133,5; 132,5; 130,1; 129,5; 128,6-129,1 (2C); 126,9; 119,1; 112,5; 41,5; GC-MS (IE, 70 eV) m/z (%): 193 (M⁺, 100); 192 (48); 82 (37); 165 (31); 91(21); 189 (18); 194 (16); 51 (15); 95 (14); 65 (13); 166 (12). **p-cloro-difenilmetano:** RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 3,9 (s, 2H); 7,0 – 7,3 (m, 9H); RMN de ¹³C (50,31 MHz, CDCl₃): δ 140,7; 139,7; 132,4; 132,1; 130,4; 128,8; 128,7; 128,5; 126,4; 95,0; 41,4; GC-MS (IE, 70 eV) m/z (%): 167 (100); 82 (79); 165 (46); 202 (40); 166 (23); 152 (21); 168 (14); 204 (M⁺, 13); 89 (12); 63 (9). **p-metóxi-difenilmetano:** RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 7,3-7,0 (m, 5H); 6,8-6,7 (d, 4H); 3,8 (s, 2H); 3,7 (s, 3H); RMN de ¹³C (50,31 MHz, CDCl₃): δ 157,8; 141,5; 133,2; 128,7; 128,3; 128,2; 127,6; 114,1; 55,3; 41,0; GC-MS (IE, 70 eV) m/z (%): 198,2 (M⁺, 100); 167,2 (48); 121,1 (45); 197,1 (44); 165,1 (34); 51,1 (28); 77,1 (25); 91,1 (24); 153,2 (23); 152,2 (22). **m-(trifluormetil)difenilmetano:** RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 4,0 (s, 2H); 7,1 – 7,4 (m, 9H); RMN de ¹³C (50,31 MHz, CDCl₃): δ 141,9; 139,9; 132,1; 128,6; 126,4; 125,7; 123,0; 121,9; 119,0; 41,6.

Resultados e Discussão

A fim de encontrar o melhor sistema para a reação Suzuki entre haletos de benzila e ácidos arilborônicos, foram realizados alguns testes de otimização, onde se variou o precursor catalítico ([PdCl(O-C₆H₄CH(Me)StBu)]₂ e Pd(OAc)₂), o solvente (THF, tolueno e DMA) e a base (K₂PO₄ e K₂CO₃). Utilizou-se como reação modelo o acoplamento entre brometo de

benzila e o ácido fenilborônico, cujas condições experimentais inicialmente adotadas basearam-se em trabalhos anteriores do grupo sobre reação de Suzuki empregando haletos de arila [19,20].

Os resultados do estudo de otimização indicaram o K_3PO_4 como a melhor base e tolueno o solvente mais apropriado. Contrariamente ao observado na reação de acoplamento com haletos de arila, o ciclopaldato a base de enxofre não apresentou um bom desempenho para a reação com haleto de benzila. No entanto, o $Pd(OAc)_2$ associado à ligante fosforado mostrou-se ativo não só para os brometos de benzilas (Tabela 1).

Tabela 1. Estudo das condições reacionais para a reação entre brometo de benzila e ácido fenilborônico^a

Teste	X	Pd (mol %)	PR ₃	T(°C)	Conv.(%)	Rend. ^b (%)
1	Br	1	-	80	23	17
2	Br	1	PCy ₃	80	100	94
3	Br	1	PCy ₃	25	93	83
4	Cl	1	PCy ₃	80	62	44
5	Br	1	PPh ₃	80	100	100
6	Br	1	PPh ₃	25	100	100
7	Cl	1	PPh ₃	80	100	100
8	Cl	1	PPh ₃	25	100	100
9	Cl	0.1	PPh ₃	80	100	100
10	Cl	0.02	PPh ₃	80	94	94
11	Cl	0.002	PPh ₃	80	60	60
12	Br	0.002	PPh ₃	80	66	54

^a Condições reacionais: 1mmol de haleto de benzila; 1,5mmol de ácido fenilborônico; 2mmol de K_3PO_4 , $Pd(OAc)_2/PR_3 = 2$, 3mL de tolueno seco, 1-16h (tempo não otimizado). ^b rendimentos obtidos por cromatografia a gás.

Analisando a Tabela 1 foi possível verificar que em presença de trifenilfosfina e com razões molares

substrato/Pd ≥ 1000 obteve-se conversão total tanto para cloretos quanto para brometos de benzila mesmo a temperatura ambiente (testes 1-8). É importante ressaltar que além da PPh₃ ser mais barata que a PCy₃, ela é estável ao ar. Depois de estabelecido o melhor sistema reacional, foi avaliado a concentração mínima de catalisador, necessária, para que a reação ocorresse. Analisando os testes 9-12 (Tabela 1) se constatou que a reação ocorre com baixa concentração de precursor catalítico e com TON de 3000, no entanto com 0.002% de $Pd(OAc)_2$ a conversão foi relativamente baixa. Também se verificou, no teste 9 que foi necessário um tempo de 11 horas para a conversão total do substrato, enquanto, que utilizando 1% de $Pd(OAc)_2$ o tempo necessário para 100% de conversão foi de 3h30min.

Os próximos testes foram realizados utilizando 1% do precursor catalítico, pois teve como objetivo verificar o efeito dos grupos substituintes no anel, tanto do haleto benzílico quanto do ácido arilborônico, através de reações competitivas (Tabela 2).

Analisando os resultados obtidos na Tabela 2 se constatou que grupos substituintes não alteram a reatividade no anel do haleto benzílico e no anel do ácido arilborônico (teste 13-15), ou seja, não exercem influência estérica ou eletrônica significativa, bem como foi possível constatar que os brometos de benzila são cinco vezes mais reativos que os cloretos de benzila (teste 16). Também foi possível determinar uma reatividade relativa para os diferentes substratos halogenados frente a reação Suzuki catalisada pelo sistema $Pd(OAc)_2/PPh_3$ (teste 17-20): (Ar1 > PhCH₂Br > PhCH₂Cl > ArBr).

Tabela 2: Estudo da influência dos grupos substituintes no anel dos haletos de benzila e dos ácidos arilborônicos.

Teste	Haletos de benzilas	Produtos de acoplamento ^a
13		
14		
15 ^b		
16		
17		
18		
19		
20		

^a Condições Reacionais: 0,5mmol de cada haleto de benzila, 0,05mmol de ácido fenilborônico, 1mmol de K_3PO_4 , 0,0005mmol de $Pd(OAc)_2$, 0,015mmol de PPh₃, 3mL tolueno seco, 1h, 80 °C. Todos os testes realizados duas ou três vezes. ^b rendimento relativo à área ^c 0,05 mmol de cloreto de benzila, 0,5 mmol de cada ácido fenilborônico.

A diferença de reatividade entre o haleto de arila e benzila pode ter origem na maior estabilidade dos complexos η^1 -benzílicos comparados com os η^1 -arílicos. Esta estabilidade também pode ser a origem das diferenças observadas em relação aos efeitos eletrônicos e estéricos dos substituintes ligados ao anel.

Após ter otimizado nosso sistema e avaliado a reatividade do mesmo, a próxima etapa do trabalho foi ampliar a utilização deste sistema variando os substratos utilizados, para obter diferentes diarilmetanos (Tabela 3).

Tabela 3: Acoplamento Suzuki entre haletos de benzila e diferentes ácidos arilborônicos.

Teste	PhCH ₂ X	Ácido arilborônico	Produto	Rend. Isol. (%)
21				91
22				Cl = 81 Br = 97
23				Cl=93 Br=98
24				Cl=86 Br=90
25				Cl=56 Br=95
26				Cl=55 Br=96
27				91
28				96
29				90
30				96
31				99
32				95
33				95
34				Cl=82 Br=93

Condições Reacionais: 1,0mmol de cada haleto de benzila, 1,5mmol de ácido fenilborônico, 2mmol de K₃PO₄, 0,01mmol de Pd(OAc)₂, 0,02mmol de PPh₃, 3mL tolueno seco, 80 °C, 16h (tempo não otimizado).

[7]-Langle, S.; Abarbri, M.; Duchêne, A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9255

[8]-a) Nájera, C.; Botella, L. *J. Orgomet. Chem.* **2002**, *663*, 46.

b) Nájera, C.; Botella, L. *J. Angew.Chem. Int.* **2002**, *41*, 179.

[9]-Jeteau, H.; Gereau, Y.; Labelle, M.; Sturino, C.F.; Swyer, N.; Tremblay, N.; Lamontagne, S.; Carrière, M.C.; Denis, D.; Metter, K. *Bioorganic & Medicinal Chem.* **2001**, *9*, 1977.

[10]-Pernia, G. J.; Kilburn, J.D.; Essex, J.W.; Mortshire-Shimith, R.J.; Rowley, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10220.

[11]-Lipton, M.F.; Mauragis, M.A.; Moloney, M.T.; Veley, M.F.; Vanderbor, D.W.; Newby, J.J.; Appell, R.B.; Daus, E.D. *Macromol. Rapid. Commun.* **1998**, *19*, 605.

[12]-Miyaura, N.; Yano, T.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2865.

[13]-Sharp, M.J.; Snieckus, V. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5997.

[14]-Chowdhury, S.; Georghiou, E. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7599.

[15]-Deng, M.; Chen, H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2000**, *1*, 1609.

[16]-Chahen, L.; Doucet, H.; Santelli, M. *Synlett.* **2003**, *11*, 1668.

[17]-a) Nájera, C.; Botella, L. *J. Orgomet. Chem.* **2002**, *663*, 46.

b) Nájera, C.; Botella, L. *J. Angew.Chem. Int.* **2002**, *41*, 179.

[18]-Bandgar, B.P.; Bettigeri, S. V.; Phopase, J. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6959.

[19]-Zim, D.; Gruber, A.S.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Monteiro, A.L. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2881.

[20]-Zim, D.; Monteiro, A.L.; Dupont, J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8199.

Referências Bibliográficas

[1]-Diederich, F.; Stang, P.J. Ed. *Metal-Catalysed Cross-Coupling Reactions*. Wiley- VCH: Weinheim **1999**.

[2]- a) Suzuki, A.; Miyaura, N. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

b) Suzuki, A.; Miyaura, N.; Yanagi, T. *Synth. Comm.* **1981**, *11*, 513.

[3]-Stanforth, S.P. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263.

[4]-Alonso, D.A.; Nájera, C.; Pacheco, M.C. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5588.

[5]-Sakamuri, S.; George, C.; Anderson, J.F.; Kozikowski, A.P. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2055.

[6]-Imrie, C.; Loubser, C.; Engelbrecht, P.; McClelland, C.W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, *1*, 2513.



Reações de epoxidação utilizando como catalisadores complexos de ferro não-heme em meio homogêneo e imobilizados em sílica gel

Clovis Piovezan (PG), Kelly A. D. F. Castro (IC), Sueli M. Drechsel (PQ) e Shirley Nakagaki (PQ).

Depto. de Química, UFPR, Centro Politécnico, C.P 19084, CEP 81531-990, Curitiba, PR shirley@quimica.ufpr.br

Neste trabalho, a atividade catalítica de complexos de ferro (III) não-heme bi-nucleares com diferentes ligantes foi investigada na catálise de epoxidação de substratos orgânicos, comparativamente em meio homogêneo e em meio heterogêneo, utilizando os complexos de ferro imobilizados em sílica gel. Observou-se a conversão dos substratos aos epóxidos e produtos alifáticos. A eficiência catalítica mostrou dependência da estrutura do complexo devido à utilização de diferentes ligantes.

The oxidation of carbon-carbon double bound by metalocomplexes to produce epoxides are systematically investigated using metallomacrocycles like metalloporphyrins as heme model of cytochrome P-450. Herein we report the synthesis and characterization of one new complex $[\text{Fe}_2(\text{bbppnol})(\mu\text{-AcO})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (A), a non-heme metalocomplex, and presented the catalytic activity in olefin oxidation. The obtained bis(aquo) complex A and the complex $[\text{Fe}_2(\text{bbppnol})(\mu\text{-AcO})_2](\text{PF}_6)_2$ (B) (previously prepared) were also immobilized in silica gel and characterized. The solid materials were investigated as heterogeneous catalysts in oxidation reactions of cyclooctene and cyclohexene using iodosylbenzene and H_2O_2 as oxidants and the results were compared with the catalytic behavior of the iron complexes in solution (homogeneous catalysis).

Introdução

Metaloenzimas com centros de ferro não-heme, nos quais os íons ferro estão ligados por pontes oxo (ou hidroxilo) e carboxilatos (glutamato ou aspartato) têm surgido como uma importante classe de enzimas desde a década passada. Muitos membros desta classe de enzimas, isolados de mamíferos, plantas ou bactérias, tiveram sua estrutura caracterizada (1). Metano monooxigenase (MMO) é uma enzima que exibe uma versatilidade catalítica similar àquela encontrada no citocromo P450, porém possui um centro de ferro não heme rico em pontes carboxilato (2). O componente hidroxilase da MMO contém um centro binuclear de ferro com uma ponte hidroxilo, o qual catalisa uma variedade de reações, como a oxidação do metano a metanol por uma molécula de oxigênio. As MMO são capazes de oxidar uma grande variedade de alcanos, alcenos e compostos aromáticos (3). O oxigênio liga-se ao centro de ferro(II) da enzima gerando dois intermediários reativos que têm sido caracterizados espectroscopicamente: um intermediário chamado P ou

$\text{H}_{\text{peróxido}}$ cujas propriedades sugerem uma espécie $(\mu\text{-}1,2\text{-peroxo})\text{ferro(III)}$ (4), e um intermediário Q, o qual é melhor descrito como uma espécie diferro(IV) (5) com um centro $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ (6).

O intermediário P da MMO é proposto como um análogo do intermediário $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ do citocromo P450, onde um segundo átomo de ferro troca o próton, já o intermediário Q da MMO corresponde a espécie $[(\text{Por}^*)\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^+$ do citocromo P450, com um segundo átomo de ferro(IV) substituindo o radical porfirina. O intermediário Q tem se revelado cineticamente competente na oxidação do metano a metanol (7) e o mecanismo da transferência do oxigênio ao substrato tem sido objeto de intensa discussão na literatura (8-12).

Hidrocarbonetos, especialmente hidrocarbonetos saturados, são os maiores constituintes do óleo e gases naturais, e largamente utilizados na indústria química (13). Do ponto de vista econômico, é obvio que a transformação seletiva de hidrocarbonetos saturados constitui um importante campo na pesquisa química contemporânea, e a oxidação destes produtos leva a uma

gama de intermediários versáteis para a síntese de uma imensa variedade de novos produtos químicos (14). O desenvolvimento desta área tem um importante objetivo na indústria química sintética baseada no desenvolvimento indispensável de novas rotas seletivas para a transformação de hidrocarbonetos em produtos de maior valor (como álcoois, cetonas, ácidos, epóxidos e peróxidos). Entretanto, devido a uma considerável pressão pela substituição de antigas tecnologias com alternativas mais eficientes e sustentáveis, H_2O_2 e O_2 tem sido utilizados como os mais importantes oxidantes para reações de escala industrial. Como resultado, a oxidação seletiva de hidrocarbonetos catalisada por complexos com metais de transição tem atraído grande interesse da indústria (15).

O estudo da atividade catalítica de metalocomplexos não-heme em solução, inspirado pela atividade catalítica dos sistemas biológicos, tem sido reportado por muitos grupos de pesquisa. (16). Um constante tema nesta área é a formação de estruturas modelo bem localizadas e definidas no meio químico. A localização de centros metálicos com um acesso que facilite a aproximação de substratos orgânicos constitui uma propriedade essencial para a atividade catalítica biomimética de metalocomplexos suportados. A imobilização de metalocomplexos em suportes inorgânicos (argilas ou sílica gel) permite a facilidade de reciclagem do sólido e sua utilização por diversas vezes. A aplicação imediata deste tipo de material poderá resolver problemas de controle da poluição ambiental. A combinação de catalisadores eficientes com sua imobilização em suportes inorgânicos tem se mostrado um arranjo eficiente e seletivo na catálise de oxidação de hidrocarbonetos porque a matriz do suporte pode impor formas específicas ao catalisador e promover um ambiente favorável para a aproximação seletiva do substrato à espécie ativa (17-18). Além disso, a imobilização pode prevenir a agregação molecular ou a destruição do catalisador durante a reação, os quais levam à desativação da espécie catalítica.

Experimental

O complexo $[\text{Fe}_2(\text{bbppnol})(\mu\text{-AcO})_2](\text{PF}_6)_2$ (Figura 01) (B) foi sintetizado e caracterizado segundo metodologia anteriormente comunicada (19). O complexo (A) $[\text{Fe}_2(\text{bbppnol})(\mu\text{-AcO})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, foi sintetizado de maneira semelhante: em uma solução de metanol contendo o ligante $\text{H}_3\text{bbppnol}$ (19) (1,0 mmol) foi adicionado acetato de sódio (1,0 mmol) e $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,0 mmol). Formou-se uma solução azul escura que foi aquecida a 50°C e agitada por 10 minutos. Após a solução resfriar à temperatura ambiente foi adicionado 20 mL de água desionizada. Um sólido microcristalino foi formado, filtrado, lavado com água gelada e éter. Rendimento: 66%. $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_{15}$ (903,29 g/mol): CHN calculado (encontrado) % C 42,55 (45,96), H 4,46 (4,84), N 6,20 (6,84), Fe 12,37 (12,00). IR 1562cm^{-1} ($\nu_{\text{C}}(\text{COO}^-)$) e 1452cm^{-1} [$\nu_{\text{C}}(\text{COO}^-)$] ($\Delta=120$)

acetato em ponte (20), 1099cm^{-1} ($\nu(\text{ClO}_4^-)$) e 3400cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$) e 623cm^{-1} ($\nu(\text{H}_2\text{O})$). UV-Vis: 326nm ($\epsilon = 5118\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e 528nm ($\epsilon = 2332\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). VC: processo reversível $E_{1/2} = -0,04\text{V}$ versus Ag/AgCl ($\Delta E_p = 80\text{mV}$) $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ e um processo quase reversível $-0,62\text{V}/-0,42\text{V}$ $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$. RPE: sinais em $g = 8,0$ e $g = 4,3$ ferro rômico spin alto, $g=2,0$ (largo) acoplamento antiferromagnético Fe(III)-Fe(III) . A: $215\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ eletrólito 2:1(21) (Figura 01).

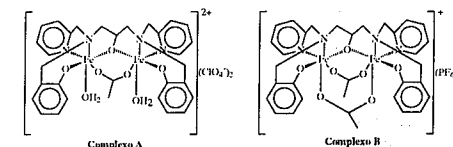


Figura 01: Estruturas propostas para os complexos A e B.

Os complexos A e B ($2,3 \cdot 10^{-4}\text{mol} \approx 0,2\text{g}$) foram imobilizados em sílica gel (0,52g, Merck 70-230 mesh ASTM) previamente ativada a vácuo com aquecimento a 100°C por 6 horas. O complexo A ou B foi dissolvido em acetonitrila e a sílica foi adicionada. O sistema foi posto em refluxo com agitação por 6 horas. O sólido foi então centrifugado, isolado, lavado com acetonitrila em extrator Soxhlet e seco a vácuo (24 h). A determinação da quantidade de complexo (Si-A ou Si-B) imobilizada por grama de sílica foi determinada por absorção atômica e espectroscopia no UV-Vis (Figura 02). As percentagens de imobilização do complexo Si-A ou Si-B foram semelhantes (28%).

A atividade catalítica em reações homogêneas (complexo em solução) ou heterogêneas (complexo imobilizado em sílica) foi investigada previamente na oxidação de cicloocteno (eficiência catalítica) e cicloexeno (seletividade para a formação do epóxido). Em um tubo de 1,5 mL pesou-se 10 mg do complexo imobilizado ($1,3 \cdot 10^{-4}\text{mol}$) ou 1 mg do complexo (A ou B) e cerca de 3 mg de oxidante (iodosilbenzeno) ou $10\mu\text{L}$ H_2O_2 30% ($3,2 \cdot 10^{-6}\text{mol/L}$). Adicionou-se o substrato (cicloexeno ou cicloocteno) e solvente (diclorometano) na proporção molar de catalisador:oxidante:substrato semelhante a 1:10:1000 (homogênea e heterogênea). As reações foram efetuadas durante uma hora sob atmosfera inerte, constante agitação, temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa.

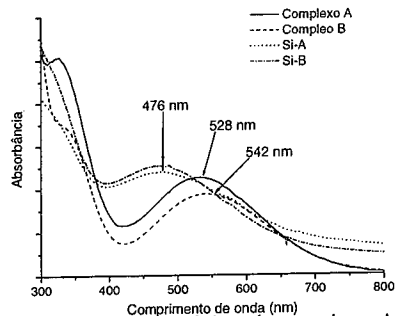






Figura 02: Espectros eletrônicos dos complexos A e B em acetonitrila, e dos complexos imobilizados Si-A e Si-B em suspensão de CCl_4 .

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para porcentagem de oxidação de alcenos aos epóxidos esperados após as reações catalíticas de oxidação utilizando os complexos A e B em solução (catálise homogênea) ou imobilizados em sílica gel (catálise heterogênea) utilizando iodosilbenzeno como oxidante são apresentados na Tabela 01:

Tabela 01: Rendimentos de epoxidação utilizando PhIO .

				
	Epóxido (%)	Alcool (%)	Cetona (%)	Epóxido (%)
A	26	64	-	94
B	15	10	-	28
Si-A	15	11	-	28
Si-B	7	30	-	9
Si	2	2	-	5

% rendimentos calculados com base na quantidade de oxidante. Resultados representam reações efetuadas em triplicata. Catálise heterogênea: os produtos foram extraídos do meio de reação por lavagens sucessivas do sólido catalítico seguidas de centrifugação. Reações na ausência do catalisador (controle) para o sistema homogêneo levaram a rendimentos de epóxidos inferiores a 5%.

Em meio homogêneo observa-se para os dois complexos atividades catalíticas na epoxidação de alcenos. O complexo A mostrou maior produção de epóxidos para os dois substratos utilizados. O complexo A apresenta dois sítios lábeis contendo ligante água o que pode favorecer a interação com o iodosilbenzeno e

formação da espécie catalítica ativa necessária à transferência de oxigênio para o substrato. Esta interação pode ser menos eficiente no complexo B devido à presença dos ligantes acetatos. Para os complexos não foram observadas destruições significativas dos catalisadores (monitoradas por espectroscopia UV-Vis) nas condições da catálise heterogênea. Para os dois complexos, na catálise homogênea, foi observada a formação de produtos alílicos na oxidação de cicloexeno (muitas vezes superior à quantidade de oxidante utilizada) sugerindo a possibilidade de processos radiculares de oxidação em competição com a oxidação de formação do epóxido (22), principalmente para o complexo A visto ter sido observado alto rendimento na formação de álcool.

Nas reações heterogêneas podemos observar uma queda considerável nos rendimentos de epóxido. No entanto, a mesma tendência de maior rendimento observado para o complexo A na catálise homogênea, foi também observada na heterogênea. A interação dos complexos com a sílica, através dos sítios lábeis do complexo, ou ainda o impedimento estérico causado pelo sólido imobilizante, podem contribuir para dificultar o acesso do substrato ao sítio ativo ou desfavorecer a formação da espécie ativa, ou ainda dificultar a sua estabilização, justificando a diminuição de rendimentos observados nas catálises heterogêneas. Os compostos Si-A e Si-B apresentaram um espectro eletrônico (Figura 02) muito semelhante, indicando que a imobilização dos diferentes complexos na sílica não ocorre por processos muito diferentes. No entanto, a pequena diferença que parece existir deve ser suficiente para alterar o efeito catalítico de cada sistema alterando o rendimento das reações. A Figura 03 exemplifica possíveis rotas de imobilização para os compostos A e B na sílica. Tais possibilidades estão sob investigação.

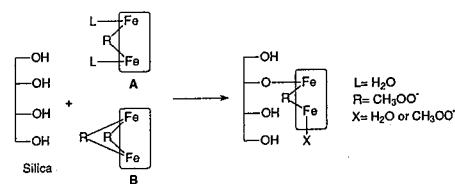


Figura 03: Proposta de imobilização para os complexos A e B na sílica.





Para as reações em meio homogêneo e heterogêneo observou-se formação de produtos alílicos em porcentagens similares ou superiores às observadas para epóxidos, o que indica que o mecanismo radicalar ocorre simultaneamente ao mecanismo que envolve a presença de um intermediário metálico reativo.

Quando utilizado H_2O_2 como oxidante com os complexos A e B foi obtida uma baixa conversão dos substratos aos seus respectivos produtos quando comparados aos resultados obtidos utilizando-se PhIO como oxidante (Tabela 02).

O baixo rendimento observado com o sistema peróxido/complexo ou peróxido/Si-complexo pode provavelmente ter sido causado pela dimerização do peróxido frequentemente observada em reações catalisadas por metalocomplexos (13,15,17,22,23) ou por outras reações secundárias pela presença de traços de ferro metálico no suporte. De fato, durante as reações foi observada evolução de grande quantidade de oxigênio.

É bem conhecido na literatura que espécies catalíticas ativas formadas pela reação de metalocomplexos, como porfirinas de Fe(III), pode envolver a transformação do peróxido de hidrogênio em moléculas de oxigênio e água pela homólise da ligação O-O, resultando em baixos rendimentos (24).

Tabela 02: Rendimentos de epoxidação utilizando H_2O_2 .

				
	Epóxido (%)	Alcool (%)	Cetona (%)	Epóxido (%)
A	< 1	3	-	2
B	< 1	2,5	< 1	3
Si-A	< 1	-	-	2
Si-B	< 1	-	-	2
Si	2	2	-	2

% rendimentos calculados com base na quantidade de oxidante. Os resultados representam reações efetuadas em triplicata. Para a catálise heterogênea, os produtos foram extraídos do meio de reação por lavagens sucessivas do sólido catalítico seguidas de centrifugação. Reações na ausência do catalisador (controle) em meio homogêneo levaram a rendimentos de epóxidos inferiores aos observados na presença do catalisador.

Além disso, na presença de peróxido de hidrogênio, para os complexos imobilizados, Si-A e Si-B, foi observado parcial destruição do catalisador detectada pela característica mudança de cor, fator este que também justifica os baixos rendimentos observados na catálise heterogênea.

Conclusões

Neste trabalho a atividade catalítica de dois complexos de ferro III de estrutura não-hêmica foi investigada. Observou-se grande dependência da eficiência catalítica com relação à estrutura do complexo.

Na oxidação com iodosilbenzeno observou-se a formação e epóxidos e produtos alílicos indicando também a ocorrência de mecanismo radicalar.

Agradecimentos

Fundação Araucária, CNPq, UFPR.

Referências Bibliográficas

1. M. Fontecave, S. Ménage, C. Duboc-Toia, Coord. Chem. Rev. **1998**, 178-180, 1555.
2. A.C. Rosenzweig, C.A. Frederick, S.J. Lippard, P. Nordlund, Nature **1993**, 366, 537.
3. J. Green, H. Dalton, J. Biol. Chem. **1998**, 264, 17696.
4. A.M. Valentine, S.S. Stahl, S.J. Lippard, J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 3876.
5. S.K. Lee, J.C. Nesheim, J.D. Lipscomb, J. Biol. Chem. **1993**, 268, 3103.
6. J.D. Lipscomb, et al. Science **1997**, 275, 515.
7. J.C. Nesheim, J.D. Lipscomb, Biochemistry **1996**, 35, 240.
8. D.A. Whittington, A.M. Valentine, S.J. Lippard, J. Biol. Inorg. Chem. **1998**, 3, 307.
9. P.E.M. Siegbahn, R.H. Crabtree, P. Nordlund, J. Biol. Inorg. Chem. **1998**, 3, 314.
10. K. Yoshizawa, J. Biol. Inorg. Chem. **1998**, 3, 318.
11. A.A. Shteinman, J. Biol. Inorg. Chem. **1998**, 3, 325.
12. J.D. Lipscomb, L. Que, J. Biol. Inorg. Chem. **1998**, 3, 331.
13. S. Tanase, C. Foltz, R. Gelder, R. Hage, E. Bouwman, J. Reedijk, J. Mol. Cat. A: Chem. **2005**, 225, 161.
14. U. Schuchard, et al. Appl. Catal. A: Gen. **2001**, 211, 191.
15. M. Costas, M.P. Mehn, M.P. Jansen, L. Que, Chem. Rev. **2000**, 200, 517.
16. M.J. Ryle, R.P. Hausinger, Current Opinion in Chemical Biology, **2002**, 6, 193.
17. M. Halma, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, J. Porph. Phthal. **2002**, 6, 502.
18. A) F. Bedioiu, Coord. Chem. Rev. **1995**, 144, 39. B) F. Bedioiu, J. Devynck, C. Bied-Charrenton, Acc. Chem. Res. **1995**, 28, 30. C) L. Barloy, J.P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, Y. Piffard, M. Tournoux, W. Jones, New J. Chem. **1992**, 16, 71.
19. A. Neves, S.M.D. Erthal, V. Drago, K. Griesar, W. Haase, Inorg. Chim. Acta, **1992**, 197, 121.
20. K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds, 5th ed.
21. W.J. Geary, Coord. Chem. Rev. **1971**, 7, 81.
22. Que, L. Jr.; Costas, M.; Chen, K., Coord. Chem. Rev. **2000**, 200, 517.
22. A. Maldotti, L. Andreotti, A. Molinari, S. Borisov, V. Vesil'ev, Chem. Eur. J. **2001**, 7, 3564.
23. J. Kaizer, M. Costas, L. Que, Angew. Chem. Int. Engl. Ed. **2003**, 42, 3671.
24. D. Dolphin, T.D. Traylor, L.Y. Xie, Acc. Chem. Res. **1997**, 30, 251.

Síntese de um complexo diimínico de samário(III) e sua aplicação na polimerização de metacrilato de metila

Roberto B. Muterle¹, Fábio Fabri¹, Icaro S. Paulino¹, Wanda de Oliveira², Ulf Schuchardt^{1*}

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-862 Campinas-SP, Brasil

²Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo-SP, Brasil

bineli@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

Um complexo de bis(diimino)samário(III) foi obtido pela reação do ligante N,N'-diisopropilfenil-2,4-pentandiimina com tribrometo de samário e caracterizado por espectroscopia no UV-vis e RMN de ¹H e ¹³C. Este complexo em combinação com butil-lítio mostrou uma atividade de 6,36 g (mmol cat)⁻¹ h⁻¹, na polimerização de metacrilato de metila, produzindo um polímero (rend. 70%) com massa molar superior a 100 kg mol⁻¹ e isotaticidade de 60%.

The bis(diimine)samarium(III) complex was obtained by the reaction of N,N'-diisopropylphenyl-2,4-pentandiimine with samarium tribromide and was characterized by UV-vis, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopy. This complex when activated with butyllithium showed a catalytic activity of 6.36 g (mmol cat)⁻¹ h⁻¹ in methyl methacrylate polymerization, producing a polymer (70% yield) with a molar mass of more than of 100 kg mol⁻¹ and isotacticity of 60%.

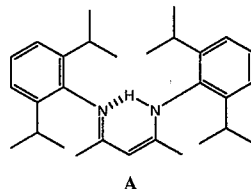
Introdução

A indústria de polímeros tem alcançado grande avanço, graças ao desenvolvimento de catalisadores altamente ativos e metodologias de polimerização que permitem um controle preciso da distribuição da massa molar, da estereorregularidade e outros aspectos da estrutura dos polímeros (1). Os catalisadores à base de lantanídeos complexados com ligantes nitrogenados tem contribuído para estes avanços, principalmente na síntese de polimetilmetacrilato (PMMA).

Os lantanídeos diferem-se dos outros metais de transição pela presença de orbitais f de valência. Os overlaps entre esses orbitais e os dos ligantes são pequenos e, conseqüentemente, o caráter dessas ligações é predominantemente iônico, ou seja, os efeitos eletrônicos são bem menos importantes que efeitos estéricos na estabilidade e estrutura dos complexos.

O samário(III) é um cátion duro; assim, o uso de ligantes nitrogenados volumosos, como os β-dicetimínicos, é uma excelente possibilidade para a síntese de novos complexos. Num recente review, foram citados vários complexos de samário utilizando ânions ciclopentadienil como ligantes auxiliares devido à sua forte interação com o metal (2). Neste trabalho realizamos a síntese de um complexo de samário(III)

utilizando apenas dois equivalentes do ligante N,N'-diisopropilfenil-2,4-pentandiimina [(DIPPh)₂nacnac] (A). Este complexo em combinação com butil-lítio apresentou uma boa atividade catalítica para a polimerização de metacrilato de metila. Neste trabalho, descrevemos a síntese, caracterização e os resultados catalíticos obtidos com este complexo de samário.



Experimental

As reações foram realizadas em atmosfera de argônio seco, utilizando-se a técnica Schlenk. O brometo de samário anidro e o sal de lítio do ligante foram preparados conforme descrito na literatura (3,4). Espectros na região do infravermelho foram obtidos em

um espectrômetro BOMEM MB Series Hartmann & Braun. Os espectros de RMN ¹H e ¹³C foram obtidos em um equipamento Varian Gemini 300P. Foram usados CDCl₃ (polímero) e benzeno-D₆ (complexo) como solventes. As análises de espectroscopia na região do UV-vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda-9, série 1645. A polidispersividade e a massa molar média, Mw e Mn, dos polímeros foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) em um cromatógrafo Waters 150-CV. Os cromatogramas foram obtidos pela seguinte condição: fase móvel - tetraidrofurano; fase estacionária - 3 colunas de poliestirenovinilbenzeno (marca Tsoh-Haas), temperatura 30 °C; volume de injeção 200 µL; velocidade de fluxo - 1 mL.min⁻¹. As temperaturas de transição vítrea (Tg) dos polímeros foram definidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC 2910 TA Instruments), com uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, na faixa de -30 a 130 °C. As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera oxidante utilizando uma termobalança DuPont 951 TGA. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 10 °C min⁻¹, na faixa de 25 °C a 900 °C.

Síntese do ligante N,N'-diisopropilfenil-2,4-pentandiimina [(DIPPh)₂nacnac] (A)

A uma solução de acetilacetona (4 g, 40 mmol), em etanol (30 mL), adicionou-se lentamente, sob agitação, HCl concentrado (3,3 mL, 40 mmol). A mistura reacional foi mantida sob forte agitação durante 20 min, quando então se adicionou 2,6-diisopropilamila (15,1 g, 85 mmol). A mistura foi mantida sob refluxo por uma noite. O sólido obtido foi filtrado e lavado com etanol e éter etílico resfriado.

Posteriormente, o sólido foi tratado com 100 mL de solução aquosa saturada de NaHCO₃ e 150 mL de diclorometano, sob agitação durante 2 h para desprotonar a base. A fase orgânica foi separada, seca sobre Na₂SO₄ anidro, e o solvente foi removido com o auxílio de um evaporador rotativo, sendo o produto recristalizado com metanol resfriado.

Síntese do complexo de samário

A síntese foi realizada utilizando uma suspensão de brometo de samário anidro (SmBr₃) (0,3 g; 0,76 mmol) em 10 mL de tetraidrofurano seco. Adicionou-se lentamente 2 equivalentes do sal de lítio do ligante, preparado pela reação de 1 equivalente do ligante neutro com 1 equivalente de butil-lítio (4), dissolvidos em 5 mL de tetraidrofurano. Em seguida, foram adicionadas quantidades variáveis de butil-lítio em hexano (solução 1,6 mol L⁻¹). O sistema permaneceu sob agitação por uma noite. O complexo (cristais laranja) foi obtido após a remoção do solvente sob vácuo.

Polimerização

Foram dissolvidos 0,5 g do complexo em 5 mL de tolueno. Adiciona-se 1 ml dessa solução à uma nova solução constituída de 4 mL de tolueno e 1 mL de metacrilato de metila. A polimerização foi realizada durante 1 h a 0 °C. Para interromper a reação, adicionou-se uma solução de Etanol/HCl (1 % v/v) ocorrendo a precipitação do polímero após a adição de éter de petróleo. O material foi filtrado e pesado após secagem sob vácuo.

Resultados e Discussão

As etapas de síntese do complexo foram monitoradas por espectroscopia UV-Vis, como mostra a Figura 1.

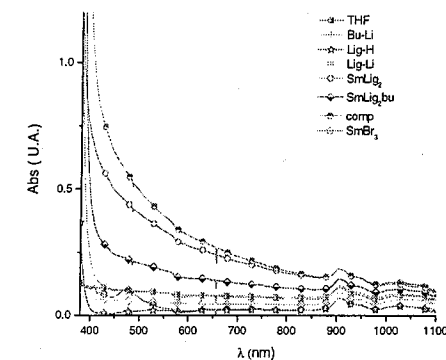


Figura 1: Espectros de UV-vis para o THF (+), solução de butil lítio em THF (●), solução do ligante neutro em THF (Lig-H)(ψ), solução do sal de lítio do ligante em THF (Lig-Li) (⊖), solução do complexo de samário com 2 ligantes em THF (SmLig₂) (---), solução do complexo de samário com 2 ligante e 1 mol de excesso de butil-lítio (SmLig₂ bu) (Y), solução do complexo com 2 ligante e 2 mol de excesso de butil lítio (complexo pronto) em THF (comp) (3) e a solução de brometo de samário(III) em THF (·).

Através dos espectros foi possível observar que a medida que o complexo foi sintetizado a banda de absorção na região de 400 nm é alargada, devido a complexação do metal com o ligante. Comparando-se o espectros com a adição de 1 e 2 equivalentes de butil-lítio, observa-se que a banda se alarga ainda mais com a adição do segundo equivalente, o que indica que o mesmo está se coordenando ao centro metálico do complexo.

Os espectros de RMN ¹H e ¹³C apresentam sinais referente ao complexo formado. Pela comparação dos espectros de ¹H do complexo e do ligante (Tabela 1), fica evidente o deslocamento do hidrogênio central do grupo

isopropil para um campo mais alto, o que pode ser atribuído a um efeito de blindagem pela interação do metal com a diimina.

Um indício da complexação da diimina com o metal é observado através da desblindagem do hidrogênio central do sistema diimínico (NC-CH-CN), no qual observa-se o deslocamento do sinal para campo mais baixo. No espectro de ^{13}C a evidência da complexação foi dada pelo deslocamento do sinal do carbono imínico (comparado ao espectro do ligante, há um deslocamento de 5,58 ppm), para campo mais baixo devido ao deslocamento eletrônico do sistema diimínico para o metal.

Em ambos os espectros de RMN não foram identificados sinais referentes à presença de THF coordenado à estrutura do complexo.

Tabela 1. Deslocamentos de RMN selecionados para o complexo de samário(III)

Atribuição	Ligante neutro		Complexo	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
CH_2CHCH_3	3,29(m)	28,60	2,92(m)	28,30
N-C-CH-C-N	4,87(s)	94,25	5,36(s)	88,55
C=N	—	161,49	—	167,07

Ensaio catalítico

Foram realizados 6 ensaios de polimerização do metacrilato de metila variando-se as condições de reação. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 2.

Podemos observar a necessidade de adicionar butil-lítio para que o catalisador tenha boa atividade na polimerização de MMA. Quando se utilizou o complexo sintetizado sem excesso de butil-lítio, deixando o bromo ligado ao metal, este não se mostrou ativo para a polimerização de MMA. Isso indica que o MMA não consegue deslocar o bromo para formar a espécie ativa na catálise, ou seja, o excesso de butil-lítio geraria um complexo organometálico cujo grupo butil estaria coordenado ao samário. Utilizando excesso de 4 equivalentes de butil-lítio, obtivemos os melhores resultados, com 2 equivalentes obtivemos uma atividade menor e com 1 equivalente a atividade cai em cerca de 4 vezes. A concentração de catalisador não deve ser superior a 1 mol% para garantir um bom rendimento e uma massa molar de aproximadamente 100 kg mol^{-1} .

Utilizando 0,5 mol% de catalisador e 4 equivalentes de butil-lítio obtivemos bom rendimento de polimerização, com Mn em torno 100 kg mol^{-1} , baixa polidispersividade e isotaticidade próxima a 60%.

Yao *et al.* (5) relataram a síntese de PMMA utilizando complexos semi-metalocênicos de itérbio e o mesmo ligante diimínico apresentado neste trabalho. Os polímeros gerados apresentaram massa molar da ordem de 60 kg mol^{-1} e polidispersividade de 2,08. O rendimento das reações de polimerização, bem como as atividades obtidas em nosso trabalho são menores do que as apresentadas no trabalho de Yao, contudo a massa molar e a polidispersividade descritos aqui são melhores.

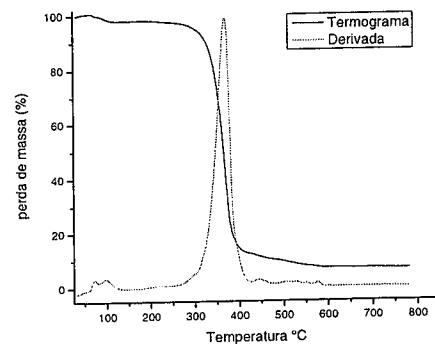


Figura 2: Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante de uma amostra de poli(metacrilato de metila) sintetizada através do catalisador de samário(III).

A análise termogravimétrica dos polímeros (Figura 2) apresenta somente um pico de perda de massa, isso indica que os mesmos possuem grupos terminais saturados conferindo ao polímero uma estabilidade térmica maior do que se tivesse duplas ligações terminais (6). Isso ocorre, pois polímeros com insaturações terminais são susceptíveis a cisões de cadeia por duplas terminais e isso ocorre em temperaturas próximas de $200 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo, portanto, o primeiro estágio da decomposição do polímero.

Tabela 2. Polimerização de metacrilato de metila com o complexo de samário(III) ($0 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h em tolueno) (n.d. não determinado, * sem solvente).

Ensaio	Mol % de catalisador	Equivalente BuLi/metal	Atividade $\text{g (mmol cat)}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$M_w (10^3) \text{ kg mol}^{-1}$	$M_n (10^3) \text{ kg mol}^{-1}$	M_w/M_n	Taticidade			Rend %
							mm %	mr %	rr %	
1*	0,5	4	3,63	117,8	104,9	1,12	42	53	5	59
2	0,5	4	5,42	108,9	99,5	1,09	63	37	0	27
3	1,0	1	1,52	105,6	102,5	1,02	64	36	0	15
4	1,0	4	6,36	103,6	96,1	1,08	71	29	0	70
5	1,2	2	2,42	76,5	68,9	1,11	46	47	7	29
6	2,5	2	1,18	<9,0	<9,0	n.d.	57	38	5	30

A temperaturas da ordem de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, o polímero começa a sofrer cisão aleatória de cadeia, constituindo o segundo estágio de decomposição (6). Como os polímeros analisados não apresentaram a primeira etapa de decomposição, estes não apresentam duplas ligações terminais, fato evidenciado pela análise de RMN de ^1H (não apresentam deslocamento na região entre 4,5 e $6,0 \text{ ppm}$).

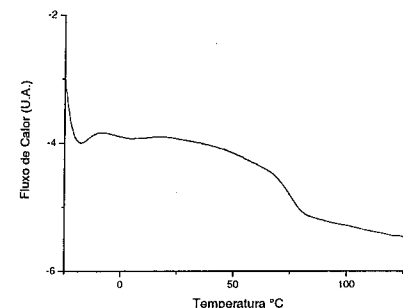


Figura 3: Termograma de DSC para o PMMA

O PMMA é um polímero amorfo e por essa razão não apresenta ponto de fusão, somente transição vítrea (T_g), como mostra a figura 3. A tabela 3 relaciona a T_g dos polímeros sintetizados. Os termogramas indicaram que a temperatura de transição vítrea dos polímeros produzidos com o catalisador diimínico de samário está em torno de $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Sabe-se que o erro do equipamento é de $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, demonstrando que a variação dos valores de T_g é pouco significativo. A taticidade do material polimérico alterou o comportamento viscoelástico da matriz polimérica, facilitando o deslocamento das cadeias e apresentando um forte indicativo de que há poucas interações interfaciais, responsáveis por um aumento da viscosidade relativa do polímero em regiões próximas à interface.

Tabela 3: Temperatura de transição vítrea dos polímeros formados.

Ensaio	$T_g \text{ }^\circ\text{C}$	Isotaticidade %
1	82	42
2	75	63
3	71	64
4	72	71
5	n.d.	n.d.
6	n.d.	n.d.

(n.d. = não determinado)

Conclusões

Conseguiu-se obter um novo complexo diimínico de samário(III) sem ciclopentadieno. Este reage com butil-lítio formando um organometálico que é ativo na polimerização de metacrilato de metila. Os melhores catalisadores foram obtidos quando adicionou-se um excesso de 4 equivalentes de butil-lítio e 0,5 mol% de catalisador, que apresentam massa molar da ordem de 100 kg mol^{-1} e baixa polidispersividade.

Comparando-se os resultados com trabalhos existentes na literatura, o catalisador gera polímeros com maior massa molar e menor polidispersividade. Através da análise de RMN, pôde-se afirmar que o polímero não apresenta duplas ligações terminais na cadeia.

Agradecimentos

À FAPESP pelo auxílio financeiro com os processos 03/09841-6, 03/09840-0, 03/14140-7 e à INB pela doação dos óxidos de lantanídeos.

Referências Bibliográficas

- S.S. Reddy; S. Sivaram *Prog. Pol. Sci.* **1995**, *20*, 309.
- L. Bourget-Merle; M.F. Lappert; J.R. Severn *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031.
- D. Brown; S. Fletcher; D.G. Holah *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* **1968**, *8*, 1889.
- J.E. Parks; R.H. Holm *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1408.
- Y. Yao; Y. Zhang; Z. Zhang; Q. Shen; K. Yu *Organometallics* **2003**, *22*, 2876.
- W.R. Zeng; S.F. Li; W.K. Chow *J. Fire Sci.* **2002**, *20*, 401.



Síntese e Avaliação do Metaloceno $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ na Polimerização de Etileno sob Alta Temperatura e Pressão

Otanéa Brito de Oliveira¹, Sorala Teixeira Brandão^{*1},
Mario Roberto Meneghetti², Simoni Plentz Meneghetti²,
Carlos Alberto Cajado de Jesus¹, Fábio Gomes Costa¹ e Alan J.D. de Freitas²

¹Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Geremoabo,

40170-290, Campus de Ondina, Salvador – BA

²Departamento de Química, Universidade Federal de Alagoas, Cidade Universitária, Maceió - AL

*brandao@ufba.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho é apresentado um estudo sistemático de polimerização de etileno a altas temperaturas e pressões, empregando-se um sistema ternário Zr/B/Al: metaloceno $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (sintetizado e comercial), $\text{PhNHMe}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ e $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$. Objetivo do trabalho foi avaliar os efeitos causados por diferentes razões Zr/B/Al e a temperatura de polimerização na atividade do sistema catalítico e nas características do polímero obtido. Para caracterização do polímero obtido foram realizadas análises de microscopia de varredura (SEM) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

In this work is presented a systematic study on ethylene polymerization at high temperatures and pressures employing a ternary system Zr/B/Al: metallocene $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (synthesized and commercial), $\text{PhNHMe}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ and $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$. The aim of the work was to evaluate the effects caused by different Zr/B/Al ratios on the activity of the catalytic system and the properties of the polymer. In order to characterize the obtained polymers SEM and DSC analysis have been performed.

Introdução

Sistemas catalíticos a base de metalocenos vêm sendo cada vez mais utilizados em processos para obtenção de poliolefinas (1). Em geral, por questões de estabilidade desses sistemas catalíticos, as condições da reação de polimerização são comumente brandas, com temperaturas na ordem de 40°C a 80°C e pressões de até 5 kg/cm². Contudo, por questões econômicas e de competitividade, há um forte desejo da indústria petroquímica em diminuir o tempo de residência do processo de polimerização no reator. Isso poderia ser possível aumentando a temperatura e a pressão da reação. Porém, a maioria dos sistemas catalíticos metalocênicos se decompõem de forma acentuada a temperaturas acima de 90°C (1). Além disso, existe uma

necessidade de se desenvolver sistemas catalíticos metalocênicos, capazes de polimerizar sob condições mais severas, visando sua aplicação em plantas industriais já existentes e que operam sob tais condições, desfrutando das vantagens intrínsecas destes sistemas como, a elevada atividade catalítica e o controle de macro e microestrutura dos polímeros. Desse modo, adaptar estes sistemas catalíticos para atuarem em processos de polimerização sob alta temperatura apresenta-se como um grande desafio tecnológico.

Recentemente, um novo sistema catalítico a base de metalocenos está sendo proposto, podendo polimerizar e copolimerizar eteno a altas pressões e temperaturas. Estes sistemas são denominados de sistemas ternários. Estes se baseiam em um metaloceno de Zr ou Hf, um

agente gerador de cátion (co-ativador), e um alquil-alumínio (cocatalisador) têm sido estudados, mostrando resultados bastante promissores (2-4).

Akimoto e Yano mostraram que o sistema catalítico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ / $\text{PhNHMe}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ / $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ é capaz de produzir polietileno de alta massa molecular com boa atividade em condições rigorosas de temperatura e pressão (170°C e 20 bar) (5).

Neste trabalho são apresentados estudos detalhados, não disponíveis na literatura, sobre a polimerização de etileno sob alta temperatura e pressão, empregando-se o sistema ternário: metaloceno $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (sintetizado e comercial), $\text{PhNHMe}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ e $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$.

Foram avaliados os efeitos da composição do sistema catalítico e da temperatura de polimerização, na atividade e nas propriedades dos polímeros obtidos.

Experimental

Solventes como tetraidrofurano (THF), tolueno e hexano foram secos sob atmosfera de nitrogênio ou argônio, utilizando Na/benzofenona e diclorometano sobre P_2O_5 ou CaH_2 . Todos os solventes foram destilados prontamente antes de seu uso. Reagentes como ZrCl_4 e benzofenona para síntese dos ligantes foram adquiridos da Aldrich Co. Ciclopentadieno foi seco sob LiAlH_4 e destilado antes do uso. O tri-isobutil-alumínio (TIBA) com 4,5% Al (em heptano) foi adquirido da Akzo Nobel, enquanto o metaloceno comercial $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ e co-ativador $[\text{PhNHMe}_2]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ foram adquiridos da Boulder.

Síntese do catalisador.

Todas as operações para a síntese do precursor catalítico foram realizadas sob atmosfera inerte, empregando técnicas de Schlenk.

Síntese do 6,6-difenilfulveno (1). Em um balão de Schlenk de 250 mL, munido de uma barra magnética, é adicionados ciclopentadieno destilado recentemente (1,6 mL; 23 mmol), em THF (50 mL). Em seguida, foi adicionado sódio (0,69 g; 23 mmol) lentamente a temperatura ambiente apresentando coloração avermelhada após 2 h sob agitação. Esta, foi adicionada a uma solução de benzofenona (4,19 g, 23 mmol) em THF (50 mL) a temperatura ambiente com auxílio de cânula, permanecendo sob agitação durante 3 dias. O processo de purificação adotado utiliza técnicas cromatográficas, obtendo-se cristais de coloração vermelha. Atualmente o rendimento da reação chega a 60%.

Síntese do ligante 1-ciclopentadienil-1-fluorenil-1,1-difenil metano (2).

Em um tubo Schlenk de 100 mL, munido de um funil de adição e uma barra magnética, são adicionados fluoreno (2,55 g; 15,0 mmol) e THF (20 mL). A partir do funil de adição, é adicionada, gota-gota, num período de

15 min, a temperatura ambiente, uma solução de butil-lítio (10 mL, 1,6 mol/L em hexano). A solução resultante, de coloração avermelhada, é deixada por cerca de 2 h sob agitação. Em seguida, uma solução de 1 (3,45 g; 15,0 mmol) em THF (10 mL) é então adicionada, gota-gota, com o auxílio de uma seringa.

Após aproximadamente 10 h de agitação, a solução é, então, tratada com uma solução aquosa saturada de NH_4Cl (20 mL), deixando-se a mistura obtida sob agitação por cerca de 10 min. O substrato orgânico é extraído a partir de uma série de lavagens com éter etílico (5x 10 mL), sendo as fases orgânicas combinadas, secas sobre MgSO_4 . Os voláteis são removidos sob vácuo e o sólido do resultante é purificado por cristalização, a partir de uma mistura de $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, obtendo-se o produto desejado como um sólido branco. Rendimento: 50%.

Síntese do diânion (3). Em um tubo Schlenk de 100 mL, munido de uma barra magnética, são adicionados (2) (1,66 g; 4,25 mmol) e THF (30 mL). Com o auxílio de uma seringa, é adicionada, gota-gota, num período de 15 min, a temperatura ambiente, uma solução de butil-lítio (5,3 mL, 1,6 mol/L em hexano). A solução resultante, de coloração avermelhada, é deixada por cerca de 6 h sob agitação. Em seguida, os voláteis são removidos a vácuo e o resíduo é lavado com hexano, obtendo-se, quantitativamente, o sal orgânico de diflúrio na forma de um pó de coloração de coloração amarelo alaranjado. Rendimento: 60%.

Síntese do complexo $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ - dicloreto de difenilmetileno-(ciclopentadienil)(fluorenil) zircônio (4). Em uma suspensão de (3) (1,02 g; 2,55 mmol) e hexano (20 mL), no balão Schlenk de 100 mL, munido de uma barra magnética, foi adicionada uma suspensão de ZrCl_4 (0,60 g; 2,55 mmol) em hexano (20 mL). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 6 h. Após este período, o solvente é removido via cânula. O produto desejado é extraído com CH_2Cl_2 , obtendo-se cristais do extrato a -20°C. Rendimento: 30%.

Reação de polimerização em alta temperatura e pressão

Todos os reagentes foram manipulados sob atmosfera de N_2 . A reação foi conduzida num reator Parr de 300 mL previamente seco. Inicialmente adiciona-se o ciclohexano como solvente (50 mL) com auxílio de uma seringa de adição, em seguida, a purga foi interrompida, o reator foi pressurizado com 10 atm de etileno, ajustando-se a temperatura desejada para a reação. Por meio da bomba injetora, o sistema catalítico é adicionado no reator. A descrição a seguir exemplifica o procedimento: inicialmente adiciona-se uma solução de cocatalisador (2,0 mL de TIBA em 8 mL de ciclohexano); ciclohexano (10 mL); e uma solução em ciclohexano (30 mL) do metaloceno $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (5,6 mg, 9,0.10⁻⁵

mol) e do co-ativador $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (16 mg, $1,8 \cdot 10^{-3}$ mol). Em seguida, pressurizou-se o reator com 20 bar de etileno por 5 minutos, sob agitação mecânica a 600 rpm. A polimerização foi encerrada com a adição de etanol (20 mL) no reator. O polímero obtido é separado por filtração a vácuo e lavado com etanol (50 mL) e seco em estufa a vácuo a 50°C.

Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As micrografias dos polímeros foram feitas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura SS-550 da Shimadzu. As amostras foram metalizadas com ouro (20 nm) usando o metalizador IC-50, também da Shimadzu.

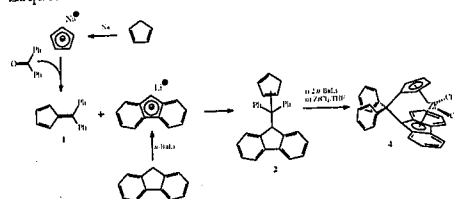
Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Foram obtidos os valores das temperaturas e calores de fusão de cada um dos polímeros, usando-se o equipamento de Calorimetria diferencial de varredura TA-50 da Shimadzu, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, na faixa de 40-200°C, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). O cálculo da porcentagem de cristalinidade dos polímeros foi baseado no calor de fusão de 290 J/g do PE 100% cristalino. (6)

Resultados e Discussão

Síntese do catalisador. Com o objetivo de dominar a técnica de síntese de catalisadores metallocênicos para altas temperaturas de polimerização de olefinas foi sintetizado o composto $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ e comparamos os resultados obtidos com o composto obtido comercialmente. O rendimento global da reação é considerado moderado em termos de síntese de metallocenos com ponte inter anelar. A estratégia sintética é representada no esquema 1.

Esquema 1



Estudos de atividade catalítica. Com relação aos estudos de atividade catalítica do sistema, foi realizado um estudo preliminar, onde se avaliou o efeito da razão $\text{Zr}/\text{B}/\text{Al}$ na polimerização de etileno, assim como o efeito da temperatura na atividade catalítica. Primeiramente, ao estudar o efeito da concentração do co-ativador, sob as mesmas condições reacionais, na atividade catalítica (tabela 1), os resultados mostram que o aumento da concentração molar do co-ativador eleva a atividade, chegando ao máximo na razão 1/6/250 (figura 1). Isto se

deve ao fato do organoborato estabilizar as espécies cataliticamente ativas minimizando o efeito da intensa desativação provocada pela elevada temperatura. Entretanto, a adição de mais organoborato no sistema, razão 1/8/250, causa uma queda na atividade catalítica. Essa desativação, excesso de borato, pode estar relacionada à formação de uma espécie metálica de menor atividade.

Um outro aspecto a ser observado, é o teste catalítico realizado na ausência do co-ativador (figura 1). Neste caso, observa-se uma queda acentuada na atividade catalítica, revelando sua importância na estabilização da espécie cataliticamente ativa, seguramente catiônica, conferindo grande resistência à decomposição a temperaturas mais elevadas. A presença do co-ativador contribui para obtenção de polietileno de maior massa molecular, além de elevar a atividade catalítica do sistema (3). Observa-se, também, a influência sobre as propriedades físicas do produto obtido, pois, evidencia-se que o aumento da razão molar de borato favorece a formação de um polímero de maior cristalinidade (tabela 1).

Tabela 1. Efeito do teor do co-ativador na atividade catalítica e nas características do polímero obtido nas polymerizações do etileno a 150°C. P = 20atm e tempo de reação = 5 min.

Reação	Zr/B/Al*	Tm [§]	Xc [†]	Atividade [‡]
1	1/0/250	130	23	442
2	1/2/250	130	64	3 816
3	1/4/250	127	46	4 809
4	1/6/250	126	82	5 725
5	1/8/250	122	19	3 398

razão molar; * °C; † cristalinidade do PE (%); ‡ kgPE.molZr⁻¹.h⁻¹

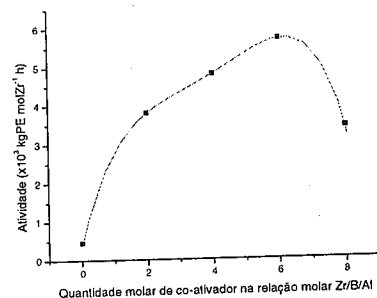


Figura 1. Efeito do co-ativador na relação molar do sistema ternário Zr/B/Al. As polymerizações ocorreram a 150°C sob uma pressão de 20atm de eteno. Tempo de reação = 5 min.

Análises de microscopia eletrônica de varredura revelam que os polietilenos obtidos na presença de co-ativador, apresentam o formato de lamelas bem definidas e espaçadas, de forma homogênea em toda sua extensão

(figura 2). O polímero obtido sem a utilização do organoborato (tabela 1, reação 1) apresentou morfologia diferenciada àquelas realizadas na presença do co-ativador, as partículas mostram-se mais aglomeradas. Esses resultados indicam muito provavelmente o co-ativador é responsável pela cristalinidade do polímero.

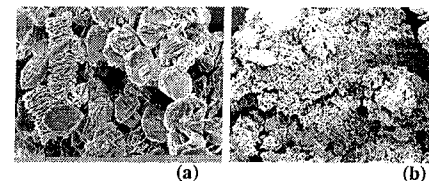


Figura 2. Micrografias SEM dos polímeros obtidos em testes a 150°C: (a) com co-ativador; (b) sem co-ativador.

Para a avaliação do efeito da concentração do metalloceno na atividade catalítica (tabela 2), foram feitos testes com variação da concentração molar de Zr. Os resultados indicam que adição de Zr no sistema aumenta a atividade catalítica (figura 3), pela formação de um maior teor de espécies ativas. Contudo esse incremento na atividade não é diretamente proporcional ao incremento de metalloceno, pois a atividade depende também de um incremento na concentração do co-ativador, pelo menos, até um certo nível, na mesma proporção (2).

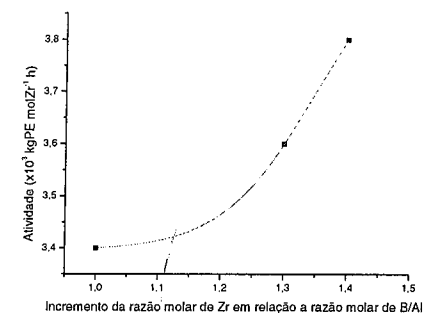


Figura 3. Efeito do incremento da razão molar de Zr na atividade catalítica numa razão B/Al de 2/250 nas reações de polymerização do etileno a 150°C e 20 atm.

Os testes catalíticos realizados com variação da concentração molar de Al (tabela 2) mostram a elevação da atividade catalítica com o aumento da concentração de cocatalisador utilizado. Isso deve estar relacionado a um aumento na limpeza do sistema, destruindo possíveis traços de contaminantes, além aumentar a velocidade de alquilação do precursor catalítico. (2)

Também foram realizados testes catalíticos com o $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ sintetizado, nas mesmas condições reacionais já testadas com o catalisador comercial (tabela 2). Os resultados demonstram que a atividade catalítica do metalloceno sintetizado foi semelhante a do complexo obtido comercialmente, com atividade próxima do comercial, mostrando a eficiência do catalisador metallocênico sintetizado em laboratório.

Tabela 2. Efeito do teor de TIBA na atividade catalítica nas reações a 150°C e 20 atm.

Reação	Zr/ B/ Al	Atividade*
6	1/ 2/ 500	3,86 x 10 ³
7	1/ 2/ 250	3,40 x 10 ³
8 [†]	1/2/250	3,06 x 10 ³

kgPE.molZr⁻¹.h⁻¹; † catalisador sintetizado

Para avaliação do efeito da temperatura na atividade catalítica, foram realizados testes que indicam que ao elevar a temperatura do sistema entre 130 e 150°C a atividade catalítica diminui de forma acentuada. Na reação a temperatura de 170°C, a atividade decresce bruscamente. Isso pode ser atribuído à decomposição das espécies ativas do catalisador com a temperatura. Apesar da utilização do organoborato, o agente que proporciona maior estabilização da espécie cataliticamente ativa no sistema ternário, a atividade decresceu bastante com a elevação da temperatura, mesmo utilizando a melhor relação molar Zr/B/Al (1/6/250).

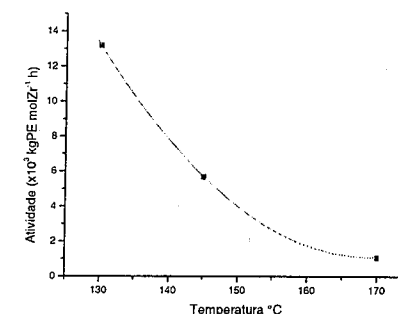


Figura 4. Efeito da temperatura na atividade (razão Zr/B/Al = 1/6/250).

Para análise da morfologia dos polímeros obtidos em diferentes temperaturas foram realizadas microscopias eletrônicas (SEM). As análises feitas com os polímeros obtidos em temperaturas em torno de 150°C (Fig.5), apresentaram-se sob a forma lamelar em toda sua extensão. Já as análises realizadas para os testes feitos em temperaturas mais elevadas, revelam morfologia em

formato circular, e em alguns locais com formato de lamelas retorcidas. Essa diferença de morfologia, apresentada nos polímeros obtidos em temperaturas mais altas pode ser causada pela fusão do polietileno, ainda dentro do reator, gerando partículas com formato de esferas.

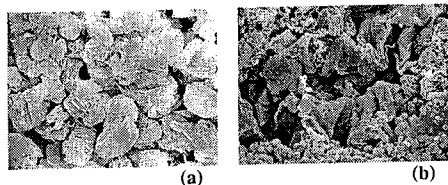


Figura 5. Micrografias SEM dos polímeros obtidos em testes com coativador: (a) a 150°C; (b) a 180°C

É importante enfatizar que apesar da diminuição da atividade com a temperatura, o sistema catalítico apresenta uma atividade considerável mesmo sob alta temperatura (170°C). Isto faz com que os sistemas ternários Zr/B/Al sejam bastante promissores nas reações de polimerização de olefinas sob condições rigorosas.

Conclusões

O sistema ternário catalítico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2 / \text{PhNMe}_2\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 / (\text{tBu})_3\text{Al}$, mostrou-se ativo na polimerização de etileno, sob alta temperatura e pressão. A indispensável utilização do co-ativador foi comprovada pela baixa atividade catalítica apresentada pelo sistema.

As variações nas razões Zr/B/Al influenciam fortemente na atividade do sistema, bem como, nas características do polímero obtido.

Existe uma relação ótima do sistema ternário que permite maior acesso do etileno ao sítio ativo e/ou menor decomposição do metaloceno.

O $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ sintetizado em laboratório apresentou atividade catalítica semelhante a do composto comercial.

Apesar os resultados obtidos até o momento, todavia, há a necessidade de maiores estudos para encontrarmos as condições ideais de atividade, como também de uma caracterização mais ampla dos polímeros obtidos em diferentes condições de polimerização.

Agradecimentos

À FAPESB, FAPEAL e ao CNPq pelas bolsas concedidas. À FINEP (Fundo Setorial Verde Amarelo) e à POLITENO S. A. pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. A. Rau; T. Wiczorek; G. Luft, in: Organometallic catalysts and olefin polymerization R. Blom; A. Follestad; E. Rytter; M. Tilset; M. Ystenes, Ed. Springer, Berlin, 2001, 307.
2. C. Gotz; A. Rau; G. Luft, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, 184, 95.
3. A. Yano; S. Hasegawa; S. Yamada; A. Akimoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 148, 77.
4. A. Rau; S. Schmitz; G. Luft, *Chem. Eng. Technol.*, 2002, 25, 494.
5. A. Akimoto; A. Yano, in *Metallocene-based polyolefins*, J. Scheirs; W. Kaminsky, Ed.; John Wiley & Sons, Chichester, 2000; Vol 1, 287.
6. E. Kontou; M. Niaounakis; G. Spathis, *Eur. Polym. J.*, 2002, 38, 2477.
7. A. Rau; S. Schmitz; G. Luft, *J. Organomet. Chem.*, 2000, 608, 71.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Sistemas catalíticos heterogêneos a base de Pt para la hidrogenación enantioselectiva de compuestos carbonílicos proquirales.

Virginia Vetere¹, Norman M. Marín-Astorga², María B. Faraoni⁴, José F. Ruggera¹, Julio C. Podestá⁴, Patricio Reyes², Gerardo F. Santori^{1,3}, Mónica L. Casella¹, Osmar A. Ferretti^{1,3}.

1. CINDECA (Dpto. de Química, Fac. de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET), 47 N° 257, 1900, La Plata, Argentina.
 2. Departamento de físicoquímica. Grupo de catálisis por metales, Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Casilla 160-C. Concepción - Chile.
 3. Facultad de Ingeniería de la UNLP, 47 N° 257, 1900, La Plata, Argentina.
 4. Instituto de Investigaciones en Química Orgánica (INIQO) (Dpto. de Química, Universidad Nacional del Sur), Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina.
- * e-mail: casella@quimica.unlp.edu.ar

Resumen-Abstract

En este trabajo se comparan catalizadores heterogêneos quirales a base de Pt modificados con (-)-Men₃Sn-SnMen₃, soportados sobre SiO₂ y un material mesoporoso tipo MCM-41. Estos sistemas fueron ensayados en la hidrogenación del piruvato de etilo y acetofenona. En el caso del piruvato de etilo el exceso enantiomérico obtenido no fue significativo con ninguno de los dos soportes, observándose un aumento en la velocidad inicial de reacción para los catalizadores soportados sobre MCM-41, debido probablemente a la sensibilidad a la estructura que presentan este tipo de reacciones. En la hidrogenación de acetofenona la presencia de Sn genera un sistema altamente selectivo a feniletanol, para ambos soportes. El catalizador modificado por el compuesto organometálico soportado sobre MCM-41 es menos activo pero más enantioselectivo que el soportado sobre SiO₂, probablemente debido a la restricción de los sitios activos que impone la estructura porosa del soporte y que resulta en una más eficiente enantiodiferenciación.

In this work they are compared Pt based heterogeneous catalysts chirally modified with (-)-Men₃Sn-SnMen₃, supported on SiO₂ and a MCM-41 type mesoporous material. These systems were tested in the hydrogenation of ethyl pyruvate and acetophenone. In the case of the ethyl pyruvate the enantiomeric excess obtained was not significant for none of the two supports, being observed an increase in the initial reaction rate for the MCM-41 supported catalysts, probably due to the structure sensitivity of these type of reactions. In the acetophenone hydrogenation, the presence of Sn generates a system highly selective to phenylethanol, for both supports. The catalyst modified by (-)-Men₃Sn-SnMen₃ supported on MCM-41 is less active but more enantioselective than the SiO₂ supported one, probably due to the constraint of the active sites generated by the porous structure of the support, resulting in a more efficient enantiodifferentiation.

Introducción

Las reacciones de hidrogenación enantioselectivas son una herramienta fundamental para la obtención de productos de alto valor agregado, extensamente utilizados en la industria farmacéutica y alimenticia (1,2). En este sentido, tiene especial interés la reducción de cetonas, cetoésteres y sus derivados. Debido a esto, en los últimos años se están realizando grandes esfuerzos en la obtención de catalizadores heterogêneos con capacidad para hidrogenar enantioselectivamente este

tipo de compuestos. Sin embargo, hasta el momento sólo se han obtenido buenos resultados para un número reducido de sistemas catalíticos heterogêneos (3,4). Por tal motivo van surgiendo día a día nuevas y variadas formas de obtener catalizadores heterogêneos asimétricos (5).

En el presente trabajo se estudió la influencia de la naturaleza del soporte sobre la actividad catalítica y la enantioselectividad. Para tal fin se utilizaron catalizadores monometálicos a base de Pt sobre dos tipos

de soporte, una SiO₂ y un material mesoporoso del tipo MCM-41 sintetizado en el laboratorio. Una de las ventajas del uso de sólidos mesoporosos ordenados en catálisis es que, debido al tamaño de los poros, se obtienen áreas superficiales muy altas y se facilita la transferencia de materia (6).

En este trabajo se obtienen catalizadores heterogéneos quirales empleando metodologías provenientes de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M), tal como ha sido previamente publicado (7,8). Estas técnicas dan la posibilidad de agregar selectivamente un metal promotor sobre otro metal soportado (usualmente uno de transición) y estabilizar fragmentos orgánicos sobre la fase bimetalica. La incorporación de fragmentos orgánicos de naturaleza inductor quiral permite obtener fases organometálicas soportadas estables, capaces de conservar las propiedades hidrogenantes del catalizador de base, orientando, además, la enantioselectividad de la reacción.

Los catalizadores monometálicos fueron modificados por un precursor organoestannico quiral (Men₃Sn-SnMen₃). Los catalizadores heterogéneos quirales obtenidos son ensayados en la hidrogenación de piruvato de etilo y acetofenona.

Experimental

Síntesis del precursor hexa(-)-mentildiestannano (Men₃Sn-SnMen₃) y preparación de los catalizadores.

Para la preparación de los catalizadores se utilizaron dos tipos de soporte, una SiO₂ Aerosil 200 m²g⁻¹, y un material mesoporoso del tipo MCM-41. La síntesis de la MCM-41 se realizó a partir de C16TABr y agua doblemente desionizada, posteriormente se le agregó TMAOH al 25 % en agua y se agitó a 313 K hasta obtener una mezcla homogénea y transparente. Luego se le añadió AEROSIL como fuente de silicio, hasta obtener una relación molar de 1SiO₂:0,15C₁₆TABr:0,26 TMAOH:24,3 H₂O.

Los catalizadores monometálicos soportados sobre SiO₂, denominados Pt/SiO₂, fueron preparados por intercambio iónico a partir de una solución de [Pt(NH₃)₄]²⁺ con una concentración tal de manera de obtener 1% p/p Pt total. Posteriormente los sólidos fueron lavados, secados a 373 K, calcinados a 773 K y por último reducidos en corriente de H₂ a la misma temperatura. Los catalizadores soportados sobre MCM-41 fueron preparados por impregnación del soporte a llenado de poros con una solución de Pt(acac)₂ en tolueno. Los sólidos fueron secados a 373 K y calcinados a 673 K en flujo de aire por 4 h. Estos catalizadores se denominaron Pt/MCM-41, el contenido metálico fue del 1 %.

La modificación de los catalizadores monometálicos por el agregado de Sn se realizó mediante el uso de técnicas QOMS/M. La reacción se llevó a cabo siguiendo

la técnica de Podestá y Radivoy (9). En un balón de tres bocas, provisto de refrigerante a reflujo, agitador magnético, ampolla igualadora de presiones y bajo atmósfera de N₂. A una solución de 10,3 g (0,040 moles) de SnCl₄ en 48 mL de C₆H₆ seco, en baño de hielo, se agregaron gota a gota 150 mL de una solución 1,58 M (0,240 moles) de cloruro de (-)-mentilmagnesio en THF seco. Una vez finalizado el agregado la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 60 horas y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente en agitación. Se agregó una solución de HCl 10% (25 mL) y agua destilada (25 mL). Luego de adicionar éter etílico (200 mL), se separó la fase orgánica y se secó sobre MgSO₄ anhidro. El solvente se destiló a presión reducida y el producto fue recristalizado en etanol, rindiendo 12,9 g (0,012 moles, 59,8%) de hexa(-)-mentildiestannano; p.f.: 503 K (descomp.), [α]_D²⁰ = -21,4° (0,99; benceno seco). El compuesto obtenido fue caracterizado por RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn en un equipo Bruker ARX 300.

Luego de la etapa de reducción, el catalizador monometálico se hace reaccionar, en atmósfera de H₂, con una solución del compuesto organoestannico quiral hexa(-)-mentildiestannano en n-decano a una temperatura de 393 K. Una vez finalizada la reacción el catalizador se lava con porciones de n-heptano en atmósfera de Ar. Los catalizadores obtenidos, que tienen una relación molar Sn/Pt=0,8, se denominan PtSnOM*/SiO₂ cuando el soporte utilizado es SiO₂ y PtSnOM*/MCM-41 en el caso de utilizarse el material mesoporoso como soporte. Estos catalizadores corresponden a un sólido conteniendo grupos mentilo anclados en la superficie metálica.

Caracterización de los catalizadores

El catalizador Pt/SiO₂ fue caracterizado de acuerdo a referencias (7), por composición química, reducción a temperatura programada (RTP), adsorción de hidrógeno por el método volumétrico, TEM y XPS.

La superficie específica y porosidad del soporte MCM-41 se obtuvo a partir de isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2010. La dispersión metálica de los catalizadores soportados sobre este material mesoporoso se determinó por quimisorción de H₂ y CO a 343 K, utilizando el equipo indicado previamente. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku usando un filtro de Ni y una radiación Cu Kα₁. Estudios de microscopía electrónica de transmisión se efectuaron en un equipo Jeol 120 EM- II y Análisis Térmico Gravimétrico de la MCM-41 se realizó en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851^o. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) fueron obtenidos en un equipo Varian VXR 400 de 400 Mhz.

El contenido de Sn en los catalizadores quirales se determinó mediante una técnica espectrofotométrica a

530 nm, después de complejar el estaño con fenilfluorona.

Reacciones de hidrogenación

Las reacciones de hidrogenación de piruvato de etilo y acetofenona se llevaron a cabo en un reactor agitado tipo autoclave, a una presión de H₂ de 1 MPa y una temperatura de 353 K, usando 0,25 g de catalizador, y alcohol isopropílico como solvente. En cada ensayo se utilizaron 4,3 mmoles de sustrato.

Para todas las reacciones, la concentración de los productos de hidrogenación se determinó por CG utilizando una columna capilar DB-Wax bonded phase de 30 m x 0,53" i.d.. El exceso enantiomérico se calculó de acuerdo a la siguiente expresión: $ee\% = 100([S] - [R]) / ([S] + [R])$ según los datos obtenidos con una columna CP-Chirasil-Dex CB de 25 m de longitud y 0,25 mm de diámetro en el caso de utilizar piruvato de etilo como sustrato y Chiraldex B-PM de 30 m x 0,25 mm para la hidrogenación de acetofenona.

Resultados y Discusión

La obtención del compuesto organometálico quiral y sus características están descritas en forma detallada en trabajos previos (10).

La preparación del catalizador Pt/SiO₂ mediante intercambio iónico permitió obtener una fase catalítica con alta dispersión (H/Pt = 0,64, medida por quimisorción de H₂). Los resultados obtenidos por TEM mostraron una dispersión uniforme de tamaños de partícula, centrada alrededor de 2,5 nm.

Las medidas de TEM (Figura 1) para el soporte MCM-41 mostraron las formas características de estos sólidos con un ordenamiento hexagonal, la cual presenta en forma esquemática la estructura MCM-41, donde se observa claramente el empaquetamiento hexagonal y regular del sistema de poros característico de este material (11). El parámetro de celda a₀, calculado a partir de los datos de DRX para el soporte MCM-41 fue de 46 Å en acuerdo a lo reportado anteriormente por Beck et al. (12), este valor se encuentra relacionado con el tamaño de poro y el espesor de la pared.

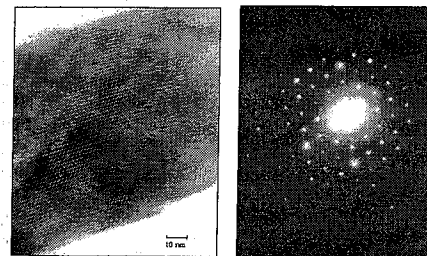


Figura 1. Micrografía electrónica de transmisión del soporte MCM-41.

Los difractogramas (Figura 2) obtenidos para el soporte MCM-41 son muy simples y muestran cuatro picos característicos de este tipo de materiales a ángulos muy bajos que pueden ser indexados en un sistema de simetría hexagonal. El análisis térmico gravimétrico muestra tres etapas de pérdida de peso al aumentar la temperatura, la primera etapa entre 298 y 403 K corresponde a la desorción de agua fisisorbida en la superficie, mientras que la segunda y tercera etapa en el rango de 403 - 593 K y temperaturas mayores de 593 K, respectivamente, corresponden, en su mayoría, a la descomposición y oxidación de materia orgánica (Figura 3), los cuales concuerdan muy bien con los resultados obtenidos en DRX ya que a temperaturas mayores de 873 K los picos característicos de estos materiales se hacen más intensos, lo que confirma la cristalinidad de la estructura por la pérdida del material orgánico existente dentro de los canales.

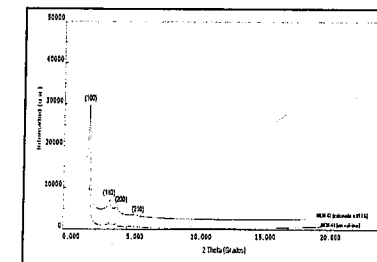


Figura 2. Difractogramas obtenidos para el soporte MCM-41 sintetizado calcinado y sin calcinar.

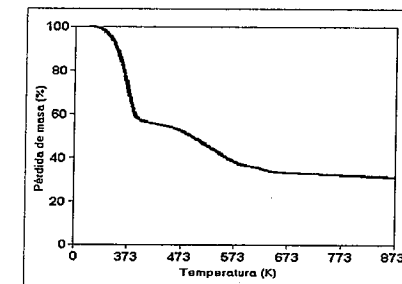
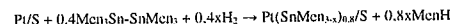


Figura 3. Termogramas del soporte MCM-41.

Los resultados de quimisorción y fisisorción obtenidos para el catalizador monometálico soportado sobre el material mesoporoso muestran una relación H/Pt = 0,21 y S_{BET} = 984 m²g⁻¹.

La reacción entre el catalizador monometálico reducido Pt/S (S=SiO₂, MCM-41), y el compuesto

organoestánico quiral, $\text{Men}_3\text{Sn-SnMen}_3$, puede describirse por la siguiente ecuación:



Esta ecuación representa la obtención del catalizador quiral designado PtSnOM^*/S .

Hidrogenación de piruvato de etilo

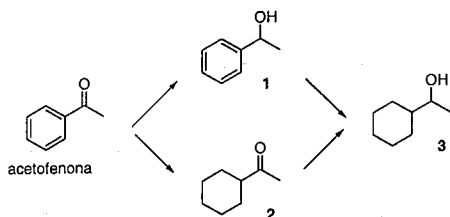
En la tabla 1 se muestran las velocidades de reacción iniciales en la hidrogenación de piruvato de etilo para todos los catalizadores estudiados en este trabajo. Al analizar los catalizadores monometálicos, puede observarse que la velocidad de reacción es mayor para el catalizador que presenta la menor dispersión ($\text{Pt}/\text{MCM-41}$). Este efecto, que ya ha sido reportado en trabajos previos (13), puede adjudicarse al hecho de que las reacciones de hidrogenación de compuestos carbonílicos resultan sensibles a la estructura. Así, a medida que aumenta el tamaño de partícula metálica, aumenta la velocidad de reacción. El mismo comportamiento se observa en el caso de los catalizadores organoestánicos quirales. En cuanto al exceso enantiomérico, los valores de *ee*% obtenidos no fueron significativos. Es probable que el pequeño tamaño de la molécula de piruvato de etilo, así como la temperatura a la que se llevó a cabo la reacción, no resulten en una restricción que favorezca el paso clave de enantiodiferenciación.

Tabla 1. Hidrogenación de piruvato de etilo. Velocidad inicial (r_i) ($\mu\text{mol}\cdot\text{seg}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$).

Cat.	Pt/SiO ₂	Pt/MCM-41	PtSnOM*/SiO ₂	PtSnOM*/MCM-41
r_i	624	1743	639	1023

Hidrogenación de acetofenona

Tal como se observa en el esquema 1, en el caso de la acetofenona, se pueden obtener una variedad de productos de hidrogenación. Si se hidrogena el enlace C=O, se obtiene 1-feniletanol (1), un producto de interés en la industria farmacéutica y de perfumería. Por otro lado, la hidrogenación del anillo aromático conduce a la obtención de ciclohexilmetilcetona (2). Finalmente, la subsiguiente hidrogenación de 1 ó 2 conduce a 1-ciclohexiletanol (3), un producto utilizado en la manufactura de ciertos polímeros.



Esquema 1. Hidrogenación de acetofenona.

En la figura 4 se presentan las curvas conversión vs. tiempo para todos los catalizadores utilizados y en la tabla 2 se muestra la selectividad a 1 obtenida con estos catalizadores, así como las velocidades iniciales de reacción. Con los catalizadores monometálicos se obtiene una compleja mezcla de productos, haciendo que la reacción sea de escasa utilidad, ya que generalmente el producto 1 es el buscado. La presencia de estaño cambia considerablemente el comportamiento del catalizador obteniéndose una selectividad al producto deseado superior al 98% para ambos soportes.

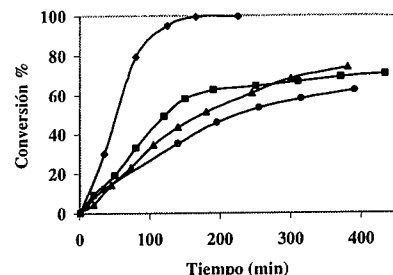


Figura 4. Hidrogenación de acetofenona. (●) Pt/SiO₂, (■) Pt/MCM-41, (▲) PtSnOM*/SiO₂, (★) PtSnOM*/MCM-41.

Tabla 2. Hidrogenación de acetofenona. Velocidad inicial (r_i) ($\mu\text{mol}\cdot\text{seg}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$), Selectividad (S %) a 1-feniletanol a 60 % de conversión.

Cat.	Pt/SiO ₂	Pt/MCM-41	PtSnOM*/SiO ₂	PtSnOM*/MCM-41
r_i	158	177	434	135
S %	52	36	98	>99

En cuanto a la velocidad de reacción, en el caso de los catalizadores monometálicos el comportamiento es similar para ambos soportes. Sin embargo cuando se utilizan catalizadores organometálicos quirales se observa una mayor velocidad de reacción para $\text{PtSnOM}^*/\text{SiO}_2$ respecto a los soportados sobre el material mesoporoso. Una explicación probable para este comportamiento puede encontrarse en la diferente textura de ambos sistemas catalíticos. En el caso del $\text{PtSnOM}^*/\text{SiO}_2$, la presencia de los grupos organoestánicos voluminosos sobre la superficie catalítica no parecen representar un impedimento para el acercamiento de las moléculas de acetofenona, las cuales además interactúan con el sitio activo con mayor facilidad a través del oxígeno del C=O, favoreciendo la formación casi exclusiva del compuesto 1 (14). Por otra parte, si bien el tamaño de los poros de la MCM-41

permite que el $\text{Men}_3\text{Sn-SnMen}_3$ pueda reaccionar sobre los sitios de Pt soportado generando sitios activos quirales, la presencia de estos grupos voluminosos dentro de los poros restringiría la llegada de las moléculas de acetofenona, haciendo que la reacción sea más lenta que en el caso de la SiO₂.

Con respecto a la enantioselectividad, para ambos catalizadores se obtuvo preferencialmente el enantiómero S. Sin embargo, aquí también parece existir un comportamiento diferente dependiendo del soporte utilizado. Para el catalizador $\text{PtSnOM}^*/\text{SiO}_2$ el exceso enantiomérico obtenido fue cercano al 20 % mientras que cuando se utilizó el soporte mesoporoso el exceso fue aproximadamente 30%. Muy probablemente este mayor *ee*% sea debido también a la restricción del sitio activo quiral, lo cual favorece la formación preferencial de uno de los enantiómeros. Resultados similares se han presentado en la bibliografía para la hidrogenación enantioselectiva de compuestos carbonílicos, empleando catalizadores a base de complejos de Ru (15).

Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo, se pueden resumir en:

-Se prepararon catalizadores heterogéneos quirales a base de Pt modificados con (-)- $\text{Men}_3\text{Sn-SnMen}_3$, soportados sobre SiO₂ y un material mesoporoso del tipo MCM-41.

-En la hidrogenación de piruvato de etilo el exceso enantiomérico obtenido no fue significativo con ninguno de los dos soportes, observándose un aumento en la velocidad inicial de reacción para los catalizadores soportados sobre MCM-41, debido probablemente a la sensibilidad a la estructura que presentan este tipo de reacciones.

-En la hidrogenación de acetofenona la presencia de Sn genera un sistema altamente selectivo a feniletanol, para ambos soportes.

-En la hidrogenación de acetofenona el catalizador modificado por el compuesto organoestánico soportado sobre MCM-41 es menos activo pero más enantioselectivo que el soportado sobre SiO₂, probablemente debido a la restricción de los sitios activos que impone la estructura porosa del soporte y que resulta en una más eficiente enantiodiferenciación.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la UNS y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (PICT 02 N° 14-11423), Argentina.

Referencias Bibliográficas

- H.U.Blaser, F.Spindler, M.Studer, *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 221, 119.
- A.N. Collius, G.N. Sheldrake, J.Crosby, *Chirality in Industry II*, Wiley, **1997**.
- A. Tai, T. Harada, *Taylored Metal Catalysis*, Y. Iwasawa, Ed. Reidel, Dordrecht, **1986**, 265.
- H.U. Blaser, H.P. Jalett, J. Wiehl, *J. Mol. Catal.* **1991**, 68, 215.
- C. Bianchini, P. Barbaro, *Topics in Catal.* **2002**, 19(1), 17.
- A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mespor. Mater.*, **2005**, 77, 1.
- G.F.Santori, M.L.Casella, O.A.Ferretti, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2002**, 186, 223.
- G.F. Santori, M.L. Casella, G.J.Siri, H.R. Adúriz, O.A. Ferretti, *Appl. Catal. A: Gen* **2000**, 197, 141.
- J.C. Podestá, G.E. Radivoy *Organometallics* **1994**, 13, 3364.
- V.Vetere, M.B. Farani, G.F. Santori, J.C. Podestá, M.L. Casella, O.A. Ferretti, *J. Catal.* **2004**, 226, 457.
- C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- G.F. Santori, M.L. Casella, G.J. Siri, H.R. Adúriz, O.A. Ferretti, *React. Kin. Catal. Lett.* **2002**, 75, 225.
- V. Vetere, M.B. Faraoni, G.F. Santori, J.C. Podestá, M.L. Casella, O.A. Ferretti, *enviado para su publicación*.
- A. Ghosh, R. Kumar, *J. Catal.* **2004**, 228, 386.



Telomerização do isopreno com álcoois empregando-se as superbases de Verkade: efeito da variação da base e da temperatura

Renata Cristina Nunes¹, John G. Verkade², Maria Helena Araujo¹, Eduardo Nicolau dos Santos^{1*}

¹ Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Antônio Carlos, 6627, 31.270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil. *nicolau@ufmg.br

² Department of Chemistry, Iowa State University

Resumo-Abstract

A telomerização do isopreno com metanol, etanol, *n*-propanol, *i*-propanol e *n*-butanol foi estudada utilizando sistemas catalíticos compostos por um complexo de paládio (II), trifenílfosfina e alcóxido de sódio ou proazafosfatrana (superbase de Verkade). Foram obtidas altas seletividades para telômeros do isopreno com *n*-propanol e *i*-butanol com o emprego dos alcóxidos de sódio. As superbases aumentaram a seletividade global para telômeros a 40°C com os álcoois estudados, exceto com o etanol. Já com o aumento da temperatura, as superbases favoreceram o produto 1-metóxi-2,7-dimetil-2,7-octadieno (2) com todos os álcoois estudados.

The telomerization reaction of isoprene with methanol, ethanol, *n*-propanol, *i*-propanol and *n*-butanol have been investigated using catalytic systems based on palladium (II) complex, triphenylphosphine and sodium alkoxide or proazaphosphatrane (Verkade's superbase). It has been obtained high selectivities for isoprene telomers with *n*-propanol and *i*-butanol with sodium alkoxide. The systems contained Verkade's superbase were more selective for telomers than the ones with sodium alkoxide at 40 °C for the studied alcohols, except for ethanol. When the temperature was increased to 80 °C, the superbase favored the product 1-methoxy-2,7-dimethyl-2,7-octadiene (2) with all alcohols studied.

Introdução

Telomerização pode ser definida como sendo a dimerização de 1,3-dienos com a concomitante adição de um agente nucleofílico. Na Figura 1, é mostrado um esquema onde duas moléculas de isopreno reagem com uma de álcool para formar como produtos principais os telômeros 1 e 2 além dos dímeros triênicos 3 e 4 (1).

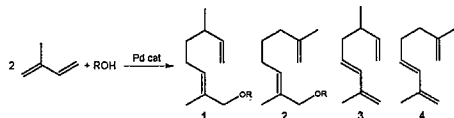


Figura 1: Principais produtos obtidos na telomerização do isopreno com álcoois.

Estes produtos com esqueleto carbônico C₁₀ pertencem à importante classe das substâncias conhecidas como monoterpenos, que encontram diversas aplicações nas áreas de química orgânica, farmacêutica e industrial. Uma

das grandes vantagens deste tipo de reação é o baixo custo dos materiais de partida.

Estudos mecanísticos (2) postulam que as espécies cataliticamente ativas para a telomerização são complexos de Pd(0). Vários complexos de Pd(0) ou Pd(II) podem ser utilizados como precursores, sendo os últimos preferidos por uma questão de praticidade, pois a redução do paládio é promovida *in situ* pelo metanol (3, 4). Normalmente, a reação é conduzida na presença de ligantes doadores de densidade eletrônica que são necessários para a estabilização dos complexos de Pd(0), evitando a precipitação de partículas de paládio metálico, conhecidamente inativas na telomerização (1). Sabe-se que a presença de uma base acelera a velocidade da reação. A função da base nas reações de telomerização é normalmente atribuída à função de agente redutor de Pd(II) para Pd(0) (3). No entanto, quando se utiliza um dieno menos reativo como o isopreno a base também é necessária na formação de um nucleófilo mais eficiente (5).

A necessidade da utilização da base nos fez pensar em utilizar uma base forte não iônica como as proazafosfatranas, também conhecidas como "Superbases de Verkade" (Figura 2). Elas apresentam um pK_a na faixa de 32 a 34, muito superior ao de bases nitrogenadas de uso convencional (7, 8).

As "Superbases de Verkade" têm se mostrado eficientes em uma série de reações, tanto estequiométricas quanto catalíticas. Dentre estas reações catalíticas, pode-se citar: adição-1,2 (9), adição-1,4 (10), transesterificação de ésteres, adições de Michael, síntese de benzofuranos (11), arilação de nitrilas (12), entre diversas outras (13). No entanto, estas bases nunca foram testadas em reações de telomerização.

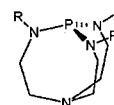


Figura 2. Estrutura geral das proazafosfatranas ou Superbases de Verkade.

Neste trabalho, descrevemos os resultados obtidos na telomerização do isopreno com metanol utilizando metóxido de sódio e as proazafosfatranas 5a-5d como co-catalisadores. Foi estudado também o emprego da proazafosfatrana 5a na telomerização do isopreno com etanol, *n*-propanol, *i*-butanol e *n*-butanol e os resultados obtidos foram comparados com os obtidos quando se emprega os alcóxidos de sódio. Além disso, foi estudado o efeito que o aumento da temperatura acarreta nestes sistemas.

Experimental

Reagentes

A trifenílfosfina e o di(acetilacetonato)paládio(II), Pd(acac)₂ foram adquiridos da Strem Chemicals e as superbases foram cedidas pelo Prof. John Verkade e utilizados como recebidos. O isopreno foi adquirido da Acros e foi tratado refluxando-se com sódio sob atmosfera de argônio. Os álcoois foram purificados seguindo técnicas estabelecidas na literatura (14). Os alcóxidos de sódio foram preparados fazendo-se reagir o álcool e sódio metálico sob fluxo de argônio. Todas as manipulações foram feitas utilizando-se técnicas de Schlenk em uma linha dupla vácuo/argônio ou nitrogênio.

Testes catalíticos

Em um ensaio catalítico típico foram adicionados 4,0x10⁻² mmol de Pd(acac)₂, 8,0x10⁻² mmol de PPh₃, 180 mmol de metanol, 60 mmol de isopreno e 8,0x10⁻² mmol de base sob fluxo de argônio em uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL. A mistura foi agitada a 40°C por

21 horas. Ao final o reator é resfriado em banho de gelo e aberto. Os produtos foram analisados rotineiramente por cromatografia gasosa em aparelho CG Shimadzu 17A equipado com coluna capilar Carbowax 20M e detector de ionização em chama utilizando tetralina ou dodecano como padrão interno.

Caracterização dos produtos

Os produtos foram analisados qualitativamente por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas em um aparelho HP-MSD 5890/Series II operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV.

Os produtos principais foram isolados empregando-se destilação fracionada a pressão reduzida e analisados por espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C e experimentos de DEPT 135 em um aparelho Bruker CXP-400, em CDCl₃. Estes produtos já estão descritos na literatura (15, 16).

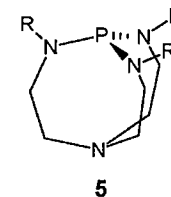
Resultados e Discussão

Telomerização do isopreno com metanol: efeito da variação da base

Antecipava-se que as proazafosfatranas poderiam auxiliar na geração do alcóxido e na promoção da redução do paládio(II) a paládio(0). Além disso, estas bases são capazes de atuar como ligantes e coordenar-se a metais de transição (12), por isso esperava-se que pudessem também atuar como ligantes estabilizantes dos complexos de Pd(0).

Inicialmente, tentou-se a reação na ausência de ligante adicional (trifenílfosfina) e neste caso o resultado obtido foi uma conversão do isopreno próxima de zero com formação apenas de dímeros triênicos. Este resultado foi observado mesmo na presença de excesso de superbase.

Decidimos então estudar o sistema contendo um catalisador de paládio e trifenílfosfina na presença de uma base. Na Tabela 1, são apresentados os sistemas com metóxido de sódio e com as superbases 5a-d na telomerização do isopreno com metanol.



	R
5a	Me
5b	Et
5c	<i>i</i> -Pr
5d	<i>i</i> -Bu

Tabela 1: Estudo do efeito da variação do co-catalisador na telomerização do isopreno com metanol

Teste	Co-catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%) ^a	
			Dímeros	Telômeros
1	NaOMe	99	12	84
2	5a	98	11	88
3	5b	85	8	90
4	5c	97	11	88
5	5d	91	10	89

Condições de reação: Pd(acac)₂ (0,04 mmol), PPh₃ (0,08 mmol), isopreno (60 mmol), metanol (180 mmol), co-catalisador: Pd = 2:1, Temperatura: 40°C, 21 h.

^a A diferença para 100% corresponde à formação de produtos não identificados.

Podemos observar que utilizando as superbases, os sistemas apresentam atividade ligeiramente inferior, mas a seletividade para telômeros mostra-se um pouco mais alta do que nos testes contendo metóxido de sódio. Além disto, com o aumento do grupo R da proazafosfatrana

Tabela 2: Estudo da variação da base na telomerização do isopreno com álcoois de cadeias maiores a 40°C

Teste	Álcool	Base	Conversão (%)	Seletividade (%) ^a		Distribuição de telômeros (%) ^a	
				Dímeros	Telômeros	1	2
6	MeOH	NaOMe	99	12	84	67	15
7	MeOH	5a	98	11	88	67	14
8	EtOH	NaOEt	86	20	80	48	44
9	EtOH	5a	34	54	42	75	19
10	nPrOH	nNaOPr	86	29	64	38	49
11	nPrOH	5a	81	21	70	38	48
12	iBuOH	iNaOBu	82	39	60	40	44
13	iBuOH	5a	80	24	72	36	64
14	nBuOH	nNaOBu	50	84	16	33	67
15	nBuOH	5a	33	51	49	72	28

Condições de reação: Pd(acac)₂ (0,04 mmol), PPh₃ (0,08 mmol), isopreno (60 mmol), álcool (180 mmol), base: Pd = 2:1, 21 h, 40°C.

^a A diferença para 100% corresponde à formação de produtos não identificados.

ocorre uma diminuição da conversão, exceto com a superbase 5b que se mostrou a menos ativa entre as quatro. Essa menor atividade pode ser atribuída ao fato desta proazafosfatrana ser a menos estável e decompor-se facilmente no meio reacional (13).

Telomerização do isopreno com álcoois de cadeias maiores: efeito da variação da base

Os álcoois de cadeias maiores são conhecidos menos reativos nas reações de telomerização, resultando normalmente em uma maior proporção de dímeros triênicos (15). A nossa expectativa era que com a utilização de bases fortes como as proazafosfatanas seria possível aumentar a proporção com que os telômeros se formam. Decidimos testar apenas a superbase 5a já que ela se mostrou a mais eficiente nos estudos anteriores, além de ser a que possui menor impedimento estérico. Os resultados obtidos na telomerização do isopreno com etanol, *n*-propanol, *i*-butanol e *n*-butanol a 40°C empregando-se a proazafosfatrana 5a e os alcóxidos correspondentes são mostrados na Tabela 2. Os resultados com metanol são mostrados para efeitos de comparação.

Como podemos observar, o emprego da superbase 5a na telomerização do isopreno com etanol resultou em uma diminuição da conversão e da seletividade com que os telômeros são formados. No entanto, a seletividade com que o telômero 1 é obtido é bem mais elevada do que no teste com etóxido de sódio. Este resultado é muito importante à medida que estes telômeros são excelentes materiais de partida para a síntese orgânica (19) e a obtenção preferencial de um deles aumenta o escopo de possibilidades nos quais podem ser empregados.

Ao empregar-se o alcóxido de sódio na telomerização do isopreno com *n*-propanol e *i*-butanol a 40°C obtivemos uma alta seletividade para telômeros. Até onde sabemos, esta é a maior seletividade para telômeros nos sistemas promovidos por alcóxidos até então descrita. (1, 15). Quando 5a foi testada na telomerização do isopreno com *n*-propanol e *i*-butanol podemos ver que o sistema tornou-se ainda mais seletivo para os telômeros, o que significa que as superbases são capazes de promover o sistema catalítico mais seletivo para telômeros descrito até então.

Tabela 3: Estudo da variação da base na telomerização do isopreno com álcoois de cadeias maiores a 80°C.

Teste	Álcool	Base	Conversão (%)	Seletividade (%) ^a		Distribuição de telômeros (%) ^a	
				Dímeros	Telômeros	1	2
16	MeOH	NaOMe	82	15	76	53	26
17	MeOH	5a	78	29	66	56	33
18	EtOH	NaOEt	67	58	42	26	57
20	EtOH	5a	47	28	72	15	67
21	nPrOH	nNaOPr	76	72	24	25	65
22	nPrOH	5a	60	50	47	15	73
25	iBuOH	iNaOBu	72	78	19	24	61
26	iBuOH	5a	71	79	18	27	66
23	nBuOH	nNaOBu	76	89	11	35	60
24	nBuOH	5a	75	54	40	14	76

Condições de reação: Pd(acac)₂ (0,04 mmol), PPh₃ (0,08 mmol), isopreno (60 mmol), álcool (180 mmol), base: Pd = 2:1, 21 h, 80°C.

^a A diferença para 100% corresponde à formação de produtos não identificados.

Quando o *i*-butanol é utilizado a 80°C, observa-se que os resultados obtidos com o alcóxido de sódio e com a superbase são muito similares, como pode ser visto ocorre uma diminuição da conversão e da seletividade para telômeros quando comparado aos testes a 40°C.

Os efeitos mais pronunciados do emprego da superbase como co-catalisador foram nos testes com o *n*-butanol. Neste caso, o aumento relativo na seletividade para telômeros comparado com o alcóxido correspondente foi o maior dentre os álcoois estudados além de ter aumentado a proporção com que o telômero 1 é formado. Desconhecemos na literatura (1, 15) uma seletividade tão alta para telômeros com *n*-butanol.

Telomerização do isopreno com álcoois de cadeias maiores: efeito da temperatura

Com o objetivo de estudarmos o efeito que o aumento da temperatura ocasiona na telomerização do isopreno com metanol, etanol, *n*-propanol, *i*-butanol e *n*-butanol foram utilizados os alcóxidos correspondentes e a superbase 5a. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos na telomerização do isopreno com estes álcoois a 80°C.

Observa-se que com a utilização do *n*-butanol, o aumento da temperatura ocasionou um aumento da conversão empregando-se o alcóxido e a superbase. Nos dois casos, houve uma diminuição da seletividade para telômeros, no entanto com o emprego da superbase ainda

são obtidos ótimos resultados comparado com o da literature (15).

Como pode ser visto, aumentando-se a temperatura na telomerização do isopreno com metanol ocorreu uma diminuição da conversão e da seletividade para telômeros. Essa diminuição da seletividade para telômeros com o aumento da temperatura está em concordância com outros resultados descritos na literatura (16) e já havia sido observada por nós em outros estudos (5). A distribuição dos telômeros foi afetada com o aumento da temperatura, como pode ser visto a proporção com que 2 se forma aumentou com relação aos testes anteriores principalmente empregando-se a superbase. Já foi observado em outros trabalhos que o aumento da temperatura favorece o produto 2, enquanto o telômero 1 é formado preferencialmente a baixas temperaturas (17, 18). O mais interessante é o fato do emprego da superbase ocasionar um maior aumento na seletividade para o telômero 2 do que o aumento observado com o emprego do alcóxido de sódio. Como pode ser visto na tabela 3, este resultado foi observado para os cinco álcoois analisados. Com isto, podemos dizer que utilizando a superbase e apenas ajustando a temperatura adequada é possível obter um dos dois telômeros preferencialmente.

Nas reações utilizando o etanol e o *n*-propanol, o aumento da temperatura também ocasionou um decréscimo na seletividade para telômeros quando comparado ao sistema a 40°C, no entanto esta diminuição foi menor quando a superbase 5a foi utilizada.

Conclusões

Neste trabalho foram apresentados os resultados obtidos na telomerização do isopreno com metanol, etanol, *n*-propanol, *i*-butanol e *n*-butanol empregando-se as superbases de Verkade e os alcóxidos de sódio correspondentes. A utilização das superbases 5a-5d na telomerização do isopreno com metanol mostrou que quanto mais volumoso o grupo R da proazafosfatrana, menor a conversão observada do isopreno na telomerização, além disto houve um ligeiro aumento na seletividade para telômeros. Obtivemos altas seletividades para telômeros com *n*-propanol e *i*-butanol utilizando-se os alcóxidos de sódio, fato até então não descrito na literatura. A superbase 5a foi estudada na telomerização do isopreno com álcoois de cadeias superiores e se mostrou uma excelente alternativa para a obtenção de telômeros destes álcoois. Além disto, com o aumento da temperatura o telômero 2 é formado com maior seletividade nos testes empregando as superbases do que nos testes com alcóxidos o que facilita o emprego dos telômeros na síntese orgânica. Em suma, a utilização da superbase aumenta o escopo de possibilidades para a obtenção de produtos específicos em comparação aos sistemas clássicos anteriormente descritos.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG.

Referências Bibliográficas

1. A. Behr *Aspects of homogeneous catalysis*, D. Reidel Publishing Company, Holanda, 1984, 5, 3.
2. (a) P. W. Jolly; R. Mynott; B. Raspe; K. P. Schick; *Organometallics* 1986, 5, 473.
(b) R. Benn; P. W. Jolly; R. Mynott; G. Schenker *Organometallics* 1985, 4 (6), 1137.
(c) R. Benn; P. W. Jolly; R. Mynott; B. Raspe; G. Schenker; K.-P. Schick; G. Schroth, *Organometallics* 1985, 4 (11), 1945.
3. N. Heldt; K. Heldt; H. Anderson; W. Gaube; *J. Therm. Anal* 1993, 20, 1213.
4. F. Vollmüller; J. Krause; S. Klein; W. Mägerlein; M. Beller *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 1825.
5. R. C. Nunes, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.
6. A. Zapf; M. Beller *Top. Catal.* 2002, 19(1), 101.
7. J. G. Verkade; P. B. Kisanga *Tetrahedron* 2003, 59, 7819.
8. P. B. Kisanga; J. G. Verkade *J. Org. Chem.* 2000, 65 (17), 5431.
9. P. B. Kisanga; J. G. Verkade *J. Org. Chem.* 2002, 67 (2), 426.
10. P. B. Kisanga; P. Ilankumaran; B. M. Fetterly; J. G. Verkade *J. Org. Chem.* 2002, 67 (11), 3555.
11. J. G. Verkade; P. B. Kisanga *Tetrahedron Lett.* 2001, 57, 467.
12. J. You; J. G. Verkade *J. Org. Chem.* 2003, 68 (21), 8003.
13. J. G. Verkade *Topics in Current Chemistry* 2003, 223.
14. (a) R. M. V. Assumpção; T. MORITA *Manual de solucoes, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação*, São Paulo, 1972.
(b) D. Perri; W. L. F. Armarego *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press (Oxford), 1983.
15. V.J. Beger, C. Duschek, H. Reichel *J. Prakt. Chem.*, 1973, 315 (6), 1077.
16. P. Dani, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1994.
17. W. Keim; M. Röper; M. Schieren *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1983, 20, 139.
18. M. Hidai; H. Mizuta; K. Hirai; Y. Uchida *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1980, 53, 2091.
19. M. Hidai; H. Mizuta; H. Yagi; Y. Nagai; K. Hata; Y.; Uchida *J. Organomet. Chem.* 1982, 232, 89.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Telomerização do isopreno com metanol catalisada por paládio na presença de carbenos N-heterocíclicos: uma rota para novos produtos

Renata Cristina Nunes, João André Duarte Silva, Maria Helena Araujo, Eduardo Nicolau dos Santos

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Antônio Carlos, 6627, 31.270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil. nicolau@ufmg.br

Resumo-Abstract

A telomerização de isopreno com metanol foi estudada utilizando sistemas catalíticos compostos por um complexo de paládio e os precursores de carbenos N-heterocíclicos tetrafluoroborato de 1,3-bis(2,6-di-*i*-propilfenil)-4,5-dihidroimidazólio (8) e o cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio (9). Diferentemente dos sistemas promovidos por fosfinas, os com carbenos N-heterocíclicos favorecem o acoplamento do tipo cabeça-cabeça para as moléculas de isopreno. Além disto, o sistema contendo 8 promove a formação de produtos contendo três unidades de isopreno com seletividade de até 40%.

The telomerization of isoprene with methanol has been studied employing catalytic systems containing a palladium complex and the N-heterocyclic carbene precursors 1,3-bis(2,6-di-*i*-propylphenyl)-4,5-dihydroimidazolium tetrafluoroborate (8) and 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolium chloride (9). Differently from the systems promoted by phosphines, the ones with N-heterocyclic carbenes favour the head-to-head-type coupling for the isoprene molecules. Furthermore, the system containing 8 promotes the formation of products containing three isoprene units in a selectivity up to 40%.

Introdução

Reações de acoplamento catalisadas por complexos de paládio oferecem possibilidades interessantes para a síntese de produtos de química fina (1). Na telomerização do isopreno com metanol (Figura 1), por exemplo, são formados o 1-metóxi-2,6-dimetil-octa-2,7-dieno (1) e o 1-metóxi-2,7-dimetil-octa-2,7-dieno (2) com seletividade superior a 90%. Além destes produtos conhecidos como telômeros, são formados também dímeros triênicos como 3 e 4 (2). Estes produtos pertencem à importante classe das substâncias conhecidas como monoterpênicos, que encontram diversas aplicações nas áreas de química orgânica, farmacêutica e industrial. Uma das grandes vantagens deste tipo de reação é o baixo custo dos materiais de partida.

Na reação de telomerização são formados principalmente produtos resultantes do acoplamento de duas moléculas do isopreno. Os exemplos onde são formados produtos com três unidades de isopreno com rendimento apreciável são raros na literatura (3, 4). Há

um grande interesse na obtenção destes produtos com alta seletividade já que possuem um esqueleto carbônico C₁₅ e pertencem à classe dos sesquiterpenos de ocorrência natural. Dentre estas substâncias encontra-se o farnesil metil éter, uma substância que mimetiza um feromônio natural de insetos (5) e que possui alto valor agregado (6).

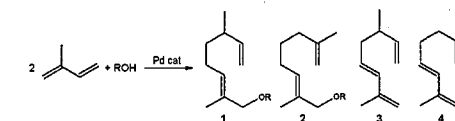


Figura 1: Principais produtos formados na telomerização do isopreno com metanol utilizando complexos de paládio em presença de fosfinas.

Estudos mecanísticos (7) postulam que as espécies cataliticamente ativas para a telomerização são complexos de Pd(0). Vários complexos de Pd(0) ou Pd(II) podem ser utilizados como precursores, sendo os últimos preferidos por uma questão de praticidade, pois a redução do paládio

é promovida *in situ* pelo metanol (8, 9). Normalmente a reação é conduzida na presença de ligantes doadores de densidade eletrônica que são necessários para a estabilização dos complexos de Pd(0), evitando a precipitação de partículas de paládio metálico, conhecidamente inativas na telomerização. (10) Além disto, as características estéricas e eletrônicas destes ligantes influenciam na maneira preferencial que as moléculas de isopreno se acoplam, alterando a distribuição de produtos (11). Os ligantes mais amplamente utilizados para este fim são as fosfinas, entretanto, recentemente, carbenos N-heterocíclicos (NHC) têm se mostrado uma alternativa interessante (12).

Desde 1991, com a síntese do primeiro carbeno estável realizada por Arduengo (13) (Figura 2), novas possibilidades de ligantes foram disponibilizadas para os pesquisadores da área de catálise. Estes novos ligantes oferecem efeitos estéricos e eletrônicos diversos daqueles proporcionados pelas fosfinas (14) e têm se mostrado vantajosos em diversas reações clássicas catalisadas por metais de transição. Destacam-se a metátese de olefinas catalisada por complexos de rutênio (15) e reações de acoplamento catalisadas por complexos de paládio (16), tais como acoplamento de Heck e Suzuki. A habilidade dos NHC em estabilizar complexos de paládio de baixa valência é um dos principais responsáveis pelo aumento da atividade observada nestas reações (17). Esta classe de ligantes foi também empregada com sucesso na telomerização do 1,3-butadieno com álcoois (12), mas, até onde sabemos, não foi testada na telomerização do isopreno.

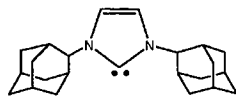


Figura 2. Estrutura do primeiro carbeno estável sintetizado por Arduengo.

Neste trabalho descrevemos a telomerização do isopreno com o metanol catalisada por complexos de paládio, estabilizados por carbenos N-heterocíclicos em várias condições de reação.

Experimental

Reagentes

Os reagentes acetato de paládio, trifenilfosfina, tetrafluoroborato de 1,3-bis(2,6-di-*i*-propilfenil)-4,5-dihidro-imidazólio, cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio foram adquiridos da Strem Chemicals e utilizados como recebidos. Todas as manipulações foram feitas utilizando-se técnicas de Schlenk em uma linha dupla vácuo/argônio ou nitrogênio.

O isopreno (Acros) foi refluxado com sódio por 4 horas e destilado. O metanol (Synth) foi refluxado com metóxido de magnésio e destilado. O metóxido de sódio foi preparado fazendo-se reagir metanol tratado e sódio metálico sob fluxo de argônio. O Pd(dba)₂ (18), Pd[(PPh)₃](1,3-bis(2,6-di-*i*-propilfenil)-4,5-dihidroimidazol)(1₂) (19) e tetrafluoroborato de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio (20) foram sintetizados seguindo procedimentos da literatura.

Testes catalíticos

Em um ensaio catalítico típico foram adicionados 4,0x10⁻² mmol de Pd(OAc)₂, a quantidade apropriada de ligante, 180 mmol de metanol e 2,6 mmol de NaOMe sob fluxo de argônio em uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL. A mistura foi pré-agitada por 1 hora utilizando-se agitação magnética. Após este período, 60 mmol de isopreno foram adicionados e a mistura foi agitada magneticamente a 40°C por 21 horas. Ao final o reator foi resfriado em banho de gelo e aberto. Os produtos foram analisados rotineiramente por cromatografia gasosa em aparelho CG Shimadzu 17A equipado com coluna capilar Carbowax 20M e detector de ionização em chama utilizando tetralina ou dodecano como padrão interno.

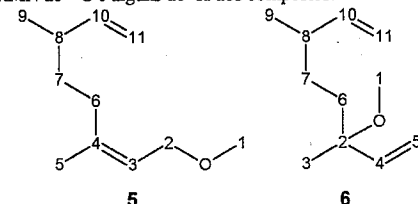
Caracterização dos produtos

Os produtos foram analisados qualitativamente por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas em um aparelho HP-MSD 5890/Series II operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV.

Os novos produtos principais foram isolados empregando-se destilação fracionada a pressão reduzida e analisados por espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C, DEPT 135 em um aparelho Bruker CXP-400, em CDCl₃.

Os telômeros 5 e 6 não puderam, até o momento, ser obtidos puros. Entretanto, empregando-se destilação fracionada a pressão reduzida, foram obtidas misturas cuja a análise de RMN permitiu sua caracterização.

Na Tabela 1 estão apresentados os deslocamentos no RMN de ¹³C e alguns de ¹H dos compostos.



O principal produto contendo três unidades de isopreno foi separado e caracterizado por RMN de ¹H e ¹³C e DEPT 135. Os resultados estão apresentados na Tabela 2. Os dados espectroscópicos estão coerentes com o composto 7, entretanto, experimentos bi-dimensionais e

de desacoplamento homonuclear estão sendo realizados para confirmar a estrutura proposta.

Tabela 1: Deslocamentos Químicos no RMN de ¹³C e ¹H de 5 e 6

Carbono	δ ¹³ C/ppm		δ ¹ H/ppm	
	5	6	5	6
1	57,6	49,8	3,28 (s)	3,1 (s)
2	68,9	77,4	3,88 (d, ² J _{CH} = 6,7 Hz)	-
3	120,7	21,4	5,3 (t, ² J _{CH 2} = 6,7 Hz)	1,18 (s)
4	140,3	114,5	-	-
5	20,1	142,6	1,63 (s)	-
6	37,2	30,3	-	-
7	35,5	35,6	-	-
8	37,99	38,2	-	-
9	16,3	21,3	0,97 (d, ² J _{CH} = 6,8 Hz)	0,98 (d, ² J _{CH} = 6,8 Hz)
10	144,3	144,5	-	-
11	112,6	112,7	-	-

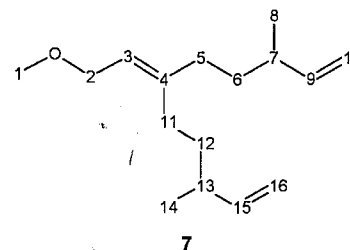


Tabela 2: Deslocamentos químicos no RMN de ¹H e ¹³C do metóxi trímico 7

Carbono	CH _n	δ ¹³ C/ppm	δ ¹ H/ppm
1	CH ₃	57,4	3,25 (s)
2	CH ₂	69,5	3,86 (d, ² J _{CH} = 6,76 Hz)

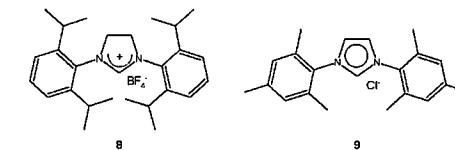
3	CH	120,8	5,27 (t, ² J _{CH 2} = 6,76 Hz)
4	C	144,3	-
5	CH ₂	34,2	1,94-2,08 (m)
6	CH ₂	34,7	1,30-1,39 (m)
7	CH	37,3	1,94-2,08 (m)
8	CH ₃	20,0	0,96 (d, ² J _{CH} = 4,08 Hz)
9	CH	144,1	5,60-5,68 (m)
10	CH ₂	112,7	4,86-4,95 (m)
11	CH ₂	28,1	1,94-2,08 (m)
12	CH ₂	35,4	1,30-1,39 (m)
13	CH	37,7	1,94-2,08 (m)
14	CH ₃	19,9	0,94 (d, ² J _{CH} = 4,08 Hz)
15	CH	143,9	5,60-5,68 (m)
16	CH ₂	112,6	4,86-4,95 (m)

Resultados e Discussão

Os estudos de telomerização do isopreno com metanol foram na maioria dos casos realizados com sistemas catalíticos gerados *in situ* pela adição dos ligantes estabilizantes ao acetato de paládio(II) ou a bis(dibenzilidenacetona)paládio(0). Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Podemos observar que utilizando um ligante clássico, a trifenilfosfina, é obtida uma alta seletividade para telômeros 1 e 2, teste 1. Este resultado é similar ao por nós observado em estudos anteriores (2). Com este ligante, os produtos contendo três unidades de isopreno são apenas observados em baixas proporções.

Motivados pela perspectiva de melhora na atividade dos sistemas catalíticos de telomerização, substituímos as fosfinas pelos sais de imidazólio comerciais 8 e 9 que atuam como precursores dos respectivos carbenos que são gerados *in situ* nessas condições de reação (21).



Quando 8 é empregado como precursor, na proporção de 2:1 (teste 2), a atividade não é significativamente alterada, mas resultados notáveis são observados na seletividade da reação. A proporção de dímeros não funcionalizados aumenta, os telômeros principais 5 e 6 diferem daqueles encontrados no teste 1 e são devidos ao acoplamento das duas moléculas de isopreno pelo lado do grupo metila, um acoplamento pouco comum, conhecido como acoplamento cabeça-cabeça. Além disto, a proporção de trimeros sobe consideravelmente, sendo que o produto 7 corresponde a maior parte desta fração. Até onde sabemos, este é um produto ainda não descrito na literatura.

No teste 3, o precursor 9 é empregado na geração do ligante estabilizante. A proporção de dímeros não funcionalizados diminui com relação ao teste 2 e os telômeros principais continuam a ser os produtos de acoplamento cabeça-cabeça com significativo aumento para o telômero 5. A proporção de trimeros diminui, o que sugere a elevada especificidade do sistema para a produção destes.

Nos testes 4 e 5 foi variada a proporção do ligante 8 em relação ao complexo de paládio. A uma proporção de 3:1, teste 4, a atividade catalítica é a mais elevada e a produção de trimeros é maximizada. Aumentando-se a proporção do ligante, teste 5, tanto a atividade quanto a seletividade para trimeros diminui, indicando que a razão

ótima ligante/paládio é em torno de três. Este decréscimo pode ser interpretado pela competição destes ligantes pelos sítios de coordenação do metal.

De fato, aumentando-se a proporção ligante/paládio para o sistema contendo 9 (compare teste 3 e 6), a atividade catalítica e a proporção de telômeros aumenta, sobretudo a do produto 8. Como o o íon cloreto sabidamente pode se coordenar ao centro metálico, modificando suas características, o sal de imidazólio equivalente contendo o íon tetrafluoroborato (**9.BF₄**) foi sintetizado e testado como ligante (teste 7). Os resultados foram bastante semelhantes aos do teste 6, indicando que o contra-íon não exerce influência significativa neste caso.

No teste 8 foi empregado um complexo de paládio(0) como precursor catalítico, sendo os resultados inferiores aos obtidos com um complexo de paládio(II), teste 4. Apesar de espécies de paládio(0) serem postuladas como o verdadeiro catalisador, não é incomum a obtenção de melhores resultados com precursores de paládio(II) sendo reduzidos *in situ* a Pd(0). Uma possível explicação é que a redução progressiva do Pd(II) a Pd(0) manteria a concentração do paládio(0) relativamente baixa, retardando a desativação do catalisador pela formação de cristallitos de paládio metálico inativos na telomerização.

Finalmente, foi testado um complexo de paládio contendo o ligante 8 pré-instalado, o [Pd((PPh₃)₂(I₂))], teste 9. Surpreendentemente, os resultados foram bastante semelhantes aos obtidos com a trifenilfosfina *in situ* na ausência de ligantes N-heterocíclicos (teste 1). Isto sugere que, nestas condições o ligante N-heterocíclico é mais lábil que a trifenilfosfina.

Na telomerização do isopreno com aminas, um produto com o mesmo esqueleto carbônico de 5, já foi descrito como produto principal utilizando uma fosfina básica e volumosa (11), embora a atividade catalítica tenha sido modesta. Os carbenos derivados de 8 e 9 são também básicos e volumosos e devem favorecer a formação de intermediários π -alílicos dissubstituídos na posição 3, o que resultará no acoplamento cabeça-cabeça da molécula de isopreno. O comportamento peculiar do sistema catalítico contendo 8 para a formação de trimeros está presente em estudos no nosso grupo.

Conclusões

Neste trabalho foram apresentados os resultados obtidos na telomerização do isopreno com metanol empregando-se carbenos N-heterocíclicos comerciais como ligantes, sendo que a espécie catalítica foi gerada *in situ*. Os carbenos N-heterocíclicos testados produziram diferenças notáveis na distribuição dos produtos com relação aos sistemas clássicos. Os telômeros principais são devidos ao acoplamento do tipo cabeça-cabeça das moléculas de isopreno. Além disto, pela escolha apropriada das condições de reação é possível obter-se compostos contendo três unidades de isopreno em rendimentos moderados, fato até então não descritos na literatura.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG.

Referências Bibliográficas

1. A. Zapf; M. Beller *Top. Catal.* **2002**, *19(1)*, 101.
2. R. C. Nunes, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.
3. C. Trölszsch; R. Berger *J. Chromatogr.* **1992**, *594*, 111.
4. S. Akutagawa, T. Taketomi, S. Otsuka *Chem Lett.* **1976**, 485.
5. (a) J. Tofts; E. Meerovitch *Int. J. Parasitol.* **1974**, *4(2)*, 211.
(b) G. B. Staas *Annu. Rev. Entomol.* **1975**, *20*, 417.
6. O Farnesil metil éter é comercializado pela Sigma Aldrich. O preço de 100 mg é \$530,40.
7. (a) P. W. Jolly; R. Mynott; B. Rasper; K. P. Schick; *Organometallics* **1986**, *5*, 473.
(b) R. Benn; P. W. Jolly; R. Mynott; G. Schenker *Organometallics* **1985**, *4(6)*, 1137.

- (c) R. Benn; P. W. Jolly; R. Mynott; B. Rasper; G. Schenker; K.-P. Schick; G. Schroth, *Organometallics* **1985**, *4(11)*, 1945.
8. N. Heldt; K. Heldt; H. Anderson; W. Gaube; *J. Therm. Anal.* **1993**, *20*, 1213.
9. F. Vollmüller; J. Kraus; S. Klein; W. Mägerlein; M. Beller *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1825.
10. A. Behr *Aspects of homogeneous catalysis*, D. Reidel Publishing Company, Holanda, **1984**, *5*, 3.
11. S. M. Maddock; M. G. Finn *Organometallics* **2000**, *19*, 2684.
12. R. Jackstell; S. Harkal; H. Jiao; A. Spannenberg; C. Borgmann; D. Röttger; F. Niechlich; M. Elliot; S. Niven; K. Cavell; O. Navarro; M. S. Viciu; S. P. Nolan; M. Beller *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3891.
13. A. J. Arduengo, III; R. L. Harlow; M. Kline *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
14. A. J. Arduengo; T. Bannenberg *The Strem Chemiker* **2002**, *XX(1)*.
15. (a) M. Scholl; S. Ding; C. W. Lee; R. H. Grubbs *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
(b) M. S. Sanford; J. A. Love; R. H. Grubbs *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
(c) T. J. Sciders; D. W. Williams; R. H. Grubbs *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225.
(d) J. A. Love; M. S. Sanford; M. W. Day; R. H. Grubbs *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103.
16. (a) L. Ackermann; A. Furstner; T. Weskamp; F. J. Kohl; W. A. Herrmann *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787.
(b) W. A. Herrmann; K. Öfele; D. v. Preysing; S. K. Schneider *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 229.
(c) W. A. Herrmann; C.-P. Reisinger; M. Spiegler; *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93.
17. C. M. Crudden; D. P. Allen *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247.
18. U. Toshinao; H. Kawazura; Y. Ishii *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 253.
19. W. A. Herrmann; L. J. Goßem; M. Spiegler *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 357.
20. J. Dupont; C. S. Consorti; P. A. Z. Suarez; R. F. Souza *Org. Synth. Coll.*, *79*, 236.
21. R. Jackstell; A. Frisch; M. Beller; D. Röttger; M. Malaun; B. Bildstein *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *185*, 105.

Tabela 3: Telomerização do isopreno com metanol utilizando NHC's como ligantes^a

Teste	Complexo	Ligante (L/Pd) ^b	Conversão (%)	Seletividade ^c (%)				Distribuição de telômeros (%) ^b			
				Dímeros	Telômeros	Trimeros	Outros	1	2	5	6
1	Pd(OAc) ₂	PPh ₃ (2:1)	66	7	88	5	0	72	13	-	-
2	Pd(OAc) ₂	8(2:1)	68	26	32	39	3	-	-	57	14
3	Pd(OAc) ₂	9(2:1)	80	14	61	16	9	-	-	75	12
4	Pd(OAc) ₂	8(3:1)	100	24	15	45	16	-	-	37	21
5	Pd(OAc) ₂	8(4:1)	71	28	35	34	3	-	-	62	16
6	Pd(OAc) ₂	9(3:1)	95	6	81	12	1	-	-	83	8
7	Pd(OAc) ₂	9.BF₄ (3:1)	92	9	71	15	5	-	-	80	10
8	Pd(dba) ₂	8(3:1)	87	22	29	38	11	-	-	55	37
9	[Pd(PPh ₃) ₂ (I ₂)]	-	63	8	86	6	2	65	14	-	-

^a Condições de reação: complexo de Pd (0,04 mmol), isopreno (60 mmol), álcool (180 mmol), NaOMe: Pd = 65:1, 21 h, 40°C.

^b Ligante adicionado (razão molar ligante/paládio)

^c A diferença para 100% corresponde à formação de produtos ainda não identificados.



Esterificação Heterogênea para Produção De Biodiesel: Estudo Cinético

Rafael T. P. Santos¹, Neyda de la Caridad Om Tapanes¹, Rafael R. João¹, Ivna O. da Cruz¹, Luciana Camacho¹, Robson S. Monteiro¹, Octávio A. C. Antunes², Donato A. G. Aranda¹,

¹Greenec - Laboratório de Tecnologias Verdes - Escola de Química - Centro de Tecnologia - UFRJ Cidade Universitária - CP 68542 - CEP 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil; Telefone: (0xx21) 2562-7657 - Telefone/Fax: (0xx21) 2562-7567 Email: donato@eq.ufrj.br

Resumo-Abstract

O biodiesel é uma alternativa ao diesel para se diminuir a emissão de gases poluentes, tais como CO₂, NO_x e SO_x. Um catalisador heterogêneo foi utilizado, e foi investigada a possibilidade de sua reutilização sem a perda de sua atividade. Neste trabalho, foram realizadas reações de esterificação com ácidos graxos de palma e metanol para a produção de biodiesel. Foram retiradas amostras da mistura reacional em intervalos de tempo pré-estabelecidos, para ser feita análise do rendimento da reação. O catalisador foi reutilizado sem nenhum tratamento anterior. Realizou-se um estudo de estimação de parâmetros cinéticos, de modo a se determinar a etapa controladora do processo. Obteve-se um bom rendimento do catalisador utilizado e, principalmente, a possibilidade de sua reutilização, levando à redução de gastos em um processo industrial.

Biodiesel is an alternative to diesel, for reducing polluting gases emission, such as CO₂, NO_x and SO_x. An heterogeneous catalyst was used, and the possibility of its reusing, without loss of activity, was investigated. In this work, esterification reactions were made with palm fatty acids and methanol, for biodiesel production. Samples of the reaction mixture were collected in established periods of time, for measurements of the reaction conversion. The catalyst was reused with no previous treatment. A kinetic study for parameters estimation was made, for the determination of the controlling step of the process. A good conversion was obtained and, mainly, the possibility of its reusing, leading to cost reduction in an industrial process.

Introdução

Com a possibilidade de escassez de petróleo a médio prazo e o crescente aumento dos níveis de poluição, há a necessidade da descoberta de fontes limpas de energia. O biodiesel é uma destas fontes, com produção bem estabelecida em diversos países, e em constante desenvolvimento e aperfeiçoamento das rotas de produção em outros, como o Brasil.

De acordo com decreto presidencial, biodiesel é definido como: "combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil".

Nos motores a diesel, a queima do biodiesel diminui as emissões de enxofre em 98%, e as de material particulado em 50% (1). Pode ser misturado ao diesel, ou utilizado puro, sem necessidade de alterações significativas nos motores.

O Brasil possui um grande potencial para a produção de biodiesel, devido à grande extensão territorial e à vasta diversidade climática.

O biodiesel também apresenta a vantagem social da fixação do homem no campo, uma vez que o cultivo de oleaginosas, gerando empregos, diminui a migração em massa para as grandes cidades.

O Governo Federal lançou, no final de 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Acredita-se que este será o primeiro grande passo para

que possam ser postas em prática idéias que, ao que tudo leva a crer, trará inestimáveis melhorias para o país, em diversas áreas, como um melhor aproveitamento do solo, a redução da emissão de poluentes e a geração de postos de trabalho.

A catálise básica homogênea é, atualmente, o processo mais utilizado para produção de biodiesel (2), com a geração de biodiesel (ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos) e glicerol a partir de óleo vegetal (triglicerídeo) e álcool (metanol ou etanol). Catalisadores de baixo custo e temperaturas próximas à ambiente podem ser utilizados. Entretanto, algumas desvantagens são apresentadas por este processo, tais como: (i) a separação do glicerol é uma etapa de custo e tempo significativos, e (ii) o triglicerídeo deve possuir baixo teor de ácidos graxos livres.

As vantagens da catálise homogênea são a cinética mais simples e a maior atividade catalítica. Por outro lado, suas desvantagens são o risco de contaminação do produto pelo catalisador, bem como a impossibilidade de sua reutilização.

O uso de catalisadores heterogêneos, pelos fatores acima mencionados, vem sendo intensamente estudado.

A empresa Agropalma S.A está inaugurando, em março/2005, uma fábrica de biodiesel com capacidade de 30 milhões de litros/ano. Trata-se da primeira fábrica de biodiesel do Brasil e a primeira no mundo a utilizar catalisador heterogêneo (3,4).

Catalisadores à base de acetatos (5) e sais metálicos de aminoácidos (6) também vêm sendo investigados para a produção de biodiesel.

Neste trabalho, foram realizados experimentos de modo a serem levantadas curvas cinéticas utilizando um catalisador heterogêneo na esterificação de ácidos graxos de palma com metanol. Foi estudada também a influência da reutilização do catalisador no rendimento da reação. Deseja-se, assim, otimizar um processo que possa vir a ser utilizado em escala industrial.

Experimental

Metodologia

Os experimentos foram realizados em um reator tipo autoclave PARR 4842 (Parr Instrument, Inc.), feito em aço inox, com volume útil de 600 ml e pressão máxima de trabalho de 10.000 psi. O reator possui agitação e manta externa para aquecimento. Também possui tubo para retirada de amostras.

A mistura de ácidos graxos, resíduo do processo de refino do óleo de palma, foi cedida pela Agropalma. Possui, aproximadamente, a seguinte composição: ácido láurico, 1,2%; ácido mirístico, 0,1%; ácido palmítico, 46,4%; ácido oleico, 41,2%; ácido linoleico, 11,1%. O metanol foi fornecido pela Tedia do Brasil, com pureza

mínima de 99,9%. Os catalisadores utilizados foram à base de nióbio (HY-340) e fornecidos pela CBMM S.A.

O catalisador foi utilizado, para efeitos comparativos, de 2 maneiras: com e sem calcinação. A calcinação foi realizada em forno tipo mufla, sob ar ambiente, com o catalisador permanecendo a 300°C por uma hora dentro do forno. A reação foi realizada imediatamente após a calcinação. Para a amostra calcinada, também foram feitas sucessivas reutilizações, de modo a verificar a manutenção da atividade catalítica.

O álcool é utilizado em excesso a fim de deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de éster. A razão molar metanol/ácido graxo utilizada foi igual a 3, e a quantidade de catalisador foi de 2% em massa, em relação ao ácido graxo. A agitação foi constante e igual a 500 rpm. Foram utilizados, em cada experimento, 307 g de ácido graxo (com peso molecular aproximado de 250 g/gmol), 149 ml de metanol e 6,14 g do catalisador.

A mistura reacional era introduzida no reator junto com o catalisador. O tempo de reação se iniciava quando a temperatura do reator atingia 130°C.

Em períodos determinados (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos), foram retiradas alíquotas para análise. Também foi feito um branco, equivalente aos reagentes não-reagidos. Foi realizada a análise de índice de acidez (7) de acordo com a norma ASTM, que indica o teor de ácidos livres. Com os valores desse índice, era possível determinar a conversão da reação.

Resultados e Discussão

Resultados Experimentais

As curvas cinéticas obtidas estão representadas nas Figuras 1 e 2. Na Figura 1, temos a comparação de rendimento quando foi utilizado o catalisador após calcinação e sem que tenha sido calcinado. Já a Figura 2 mostra a seqüência de reutilizações do catalisador.

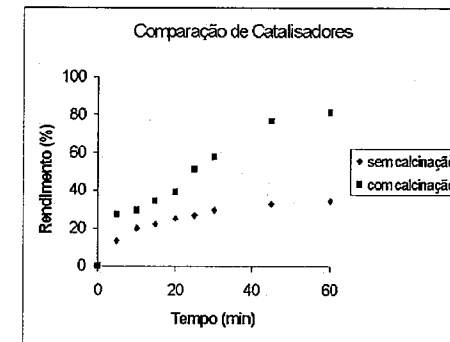


Figura 1. Comparação entre os catalisadores com e sem calcinação.

¹ Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - Córrego da Mata, s/n^o (Caixa Postal, 8) CEP 38183-970 - Araxá, MG - Brasil, Fone: (34) 3669-3000 - Fax: (34) 3669-3100

² Instituto de Química, Cidade Universitária - Ilha do Fundão, Centro de Tecnologia - Bloco A, CP 68563 CEP: 21945-970

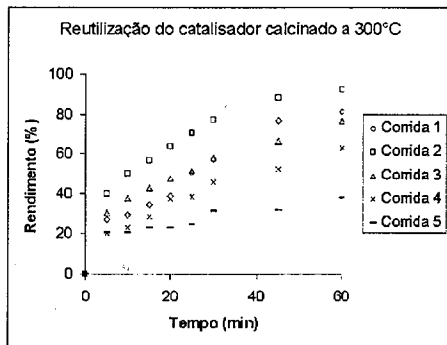


Figura 2. Resultados da seqüência de reutilizações do catalisador.

Analisando o gráfico da Figura 1, quando o catalisador não foi calcinado, a conversão foi muito mais baixa, atingindo o máximo de 35% após 60 minutos de reação. Por outro lado, a reação com o catalisador calcinado atingiu uma conversão de cerca de 80%. Isto se deve ao fato de a calcinação ter ativado os sítios ácidos da superfície do catalisador, com a eliminação de moléculas de água adsorvidas na sua superfície.

Analisando o gráfico da Figura 2, notou-se a possibilidade de reutilização do catalisador 2 vezes sem que haja desativação. Apenas a 5ª corrida (4ª reutilização) apresentou uma conversão muito baixa. Isto mostra uma perda natural de atividade do catalisador. Ao mesmo tempo, a possibilidade de reutilização do catalisador, ainda que por apenas 2 vezes, já é atrativa em casos de aumento de escala, devido ao alto custo deste item no processo.

Estudo cinético

A expressão da taxa global de reação das reações heterogêneas inclui termos que levam em conta a transferência de massa entre as fases, além do termo correspondente à cinética química em si. Preliminarmente, verificou-se que nenhuma alteração de atividade foi observada com agitação superior a 500 rpm. A utilização de catalisadores sob a forma de pó também favorece um estudo na ausência de efeitos difusivos. No caso em estudo, a formulação da equação da taxa deverá considerar, além da reação, os fenômenos de adsorção e dessorção, o que é frequentemente feito na catálise heterogênea com o conjunto de formulações do modelo Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW) (8).

Em 1950, Yang e Hougen, baseados no modelo LHHW, obtiveram expressões matemáticas para as equações de taxa de reação para catálise heterogênea,

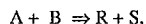
com a combinação de três termos: termo cinético, termo potencial e termo de adsorção:

$$(-r_A) = \frac{(fator\ cinético)(fator\ motriz)}{(termo\ de\ adsorção)^n} \dots \text{equação 1}$$

Na equação 1, n é o expoente de adsorção.

A resolução do problema pelas equações de Yang e Hougen pode ter várias dificuldades: estas equações são geralmente não-lineares e o número de constantes é grande. Por isso, utilizou-se o software STATISTICA (versões 5.0 e 5.5) para a otimização e resolução das equações.

Para o desenvolvimento do modelo cinético, a reação de esterificação de ácido graxo com metanol foi descrita da seguinte forma:



onde A, B, R e S correspondem, respectivamente, ao ácido graxo, ao metanol, ao éster e à água. Supôs-se que a etapa controladora era a reação química.

Para a obtenção da expressão da taxa de reação em relação ao tempo, foi utilizada a equação 1. Os termos cinético, potencial e de adsorção foram obtidos das tabelas de grupos das equações cinéticas para reações sobre catalisadores sólidos, segundo Yang e Hougen (9,10). Considerando que não existem produtos no início da reação, ou seja, que $C_{R0} = C_{S0} = 0$, que não ocorre dissociação de A, e fazendo as devidas simplificações, foi obtida a seguinte equação de taxa como função de conversão (equação 2), com diferentes constantes k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 e k_6 :

$$(-r_A) = \frac{k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2}{k_4 + k_5 X_A + k_6 X_A^2} \dots \text{equação 2}$$

Nesta equação, k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 e k_6 são funções das constantes de reação de cada componente e das concentrações iniciais de A e B (C_{A0} e C_{B0}).

Como $(-r_A) = dX_A/dt$, a equação 2 foi rearranjada da seguinte forma:

$$dt = \frac{(k_4 + k_2 X_A + k_6 X_A^2)}{(k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2)} dX_A \dots \text{equação 3}$$

Integrando-se analiticamente a equação 3 com a utilização do software MAPLE, foi encontrada a seguinte expressão, com as constantes $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6$ e K_7 :

$$t = K_1 X_A + K_2 \ln \left(\frac{K_3 + K_4 X_A + K_5 X_A^2}{K_7} \right) + \frac{K_6}{K_7} \arctan \left(\frac{k_4 + 2k_5 X_A}{K_7} \right) \dots \text{equação 4}$$

Os valores de K_1 e K_2 para a equação 3 estão a seguir:

$$K_1 = (K_R + K_S - K_A - K_B) / (1 - 1/K) \text{ k } K_A K_B$$

$$K_2 = (K_A + K_B - K_A - K_B) [1 + K_A C_{A0} + K_B C_{B0} + (C_{A0} + C_{B0})(K_R + K_S - K_A - K_B)/(2-2/K)] / (1 - 1/K)$$

$$K_3 = k K_A K_B C_{A0} C_{B0}$$

$$K_4 = k K_A K_B C_{A0} (C_{A0} + C_{B0})$$

$$K_5 = (1-1/K) k K_A K_B C_{A0}^2$$

$$K_6 = 2(1 + K_A C_{A0} + K_B C_{B0})^2 + 2(C_{A0} + C_{B0})(1 + K_A C_{A0} + K_B C_{B0})(K_R + K_S - K_A - K_B)/(1-1/K) - 2C_{A0} C_{B0} (C_{A0} + C_{B0})^2 (K_R + K_S - K_A - K_B)^2 / (1-1/K)^2$$

$$K_7 = k K_A K_B C_{A0} [4 C_{A0} C_{B0} (1-1/K) - (C_{A0} + C_{B0})^2]^{1/2}$$

Estimação de parâmetros

Os resultados experimentais obtidos, juntamente com a equação 4 (função com os parâmetros a serem estimados), foram introduzidos no software STATISTICA. Foram obtidas as constantes de K_1 até K_7 (parâmetros a serem estimados) para cada modelo de $t = f(X_A)$.

A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros estimados para a seqüência de reutilizações do catalisador. A Tabela 2 apresenta os parâmetros para a comparação entre o catalisador com e sem calcinação.

Tabela 1. Estimação dos parâmetros da equação 4 para as corridas 1 a 5 (seqüência de reutilizações).

	Corridas				
	1	2	3	4	5
K_1	15,5127	1,4704	2,6460	20,9007	0,5454
K_2	-817,81	-20,3405	-27,0173	-294,733	-34,8181
K_3	1567,99	3,1917	12,6371	-145,843	34492,88
K_4	-7,1289	-158,705	0,772	-39,573	347,246
K_5	0,5385	-1,3704	0,0214	0,1566	-8,6363
K_6	238,6074	0,0098	-75,716	-27,9541	-64,3229
K_7	-0,0638	0,0016	2,8850	0,754969	0,2844
R	0,9943	0,9971	0,9986	0,9960	0,9756
R ²	0,9888	0,9942	0,9972	0,9921	0,9518

R: Coeficiente de correlação R²:coeficiente de determinação

Tabela 2. Estimação dos parâmetros da equação 4 para as corridas com catalisador sem calcinação e calcinado.

Sem Calcinação		Calcinado	
K_1	10,9881	K_1	15,5127
K_2	-217,297	K_2	-817,818
K_3	-14,4485	K_3	1567,99
K_4	2,2154	K_4	-7,1289
K_5	0,3115	K_5	0,5385
K_6	6,7545	K_6	238,61
K_7	0,0303	K_7	-0,0638
R	0,9701	R	0,9944
R ²	0,9411	R ²	0,9888

Analisando-se os parâmetros estimados dos modelos obtidos para cada corrida, observou-se que as constantes K_3 e K_4 parecem acompanhar melhor o que ocorre na reação. Para a reação de produção de biodiesel, o melhor é que as constantes sejam pequenas. Analisando os resultados da Tabela 1, notou-se que os valores de K_3 e K_4 são muito pequenos para a corrida 2 (reação com rendimento mais alto, de acordo com a Figura 2), e são muito grandes para a corrida 5 (reação com rendimento mais baixo, de acordo com a Figura 2). O mesmo ocorre para a reação com catalisador calcinado, com uma alta conversão (cerca de 80%, de acordo com a Figura 1), ou seja, as constantes K_3 e K_4 são mais baixas quando foi utilizado o catalisador calcinado, em comparação o catalisador não-calcinado, como é mostrado na Tabela 2. Os valores de K_3 e K_4 , de acordo com a definição anterior, dependem da constante global de velocidade de reação (k), das constantes de reação dos reagentes e de suas concentrações iniciais.

Com o objetivo de validar os modelos (11), foram plotados os gráficos de tempo observado experimentalmente contra o tempo calculado (previsto) pelo modelo, chegando a valores muito próximos. Na Figura 3, estão mostrados alguns destes gráficos comparativos. Em cada gráfico da Figura 3 a seguir, está representada também a reta $y = x$. Assim, quanto mais próximo desta reta o ponto estiver, maior o valor de R e, conseqüentemente, melhor o ajuste dos dados experimentais ao modelo.

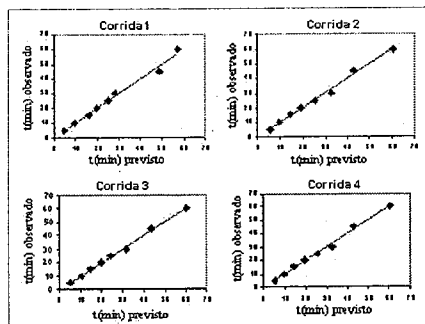


Figura 3. Gráficos dos valores observados experimentalmente contra os calculados pelo modelo.

O coeficiente de determinação R^2 , interpretado como a quantidade de variabilidade nos dados, é muito próximo a 1 em todas as corridas, o que caracteriza um bom ajuste do modelo. Isto confirma a hipótese inicial de que a etapa controladora seja a reação química. No entanto, seria necessário um estudo mais detalhado, considerando cada etapa como sendo a controladora da reação.

Conclusões

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que o catalisador à base de nióbio utilizado, além de possuir uma boa atividade catalítica, não desativa rapidamente, uma vez que com algumas reutilizações, manteve-se uma alta conversão. Além disso, podemos dizer que a calcinação aumenta consideravelmente a atividade catalítica.

Com o estudo cinético da reação, foram definidos os modelos que relacionam o tempo com a conversão de ácido graxo a biodiesel. Com a análise estatística, demonstrou-se a hipótese de que a reação química é a etapa controladora do processo, e um modelo bem representativo para a reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Agropalma S.A pela cessão da mistura de ácidos graxos de palma, e à CBMM S.A. pela cessão dos catalisadores utilizados.

Referências Bibliográficas

1. D. A. G. Aranda; L. P. Rosa; L. B. Oliveira; A. O. Costa; C. A. P. Pimenteira; L. B. R. Mattos; R. M. Henriques; J. R. Moreira in *Geração de Energia a partir de Resíduos do Lixo e Óleos Vegetais: Fontes Renováveis de Energia no Brasil*; Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2003.

2. F. Ma & M. A. Hanna *Biores. Technol.* 1999, 70, 1.
3. D. A. G. Aranda & O. A. C. Antunes; PI0301103-8, 2003.
4. D. A. G. Aranda & O. A. C. Antunes; WO2004096962, 2004.
5. H. N. Basu, M. E. Norris; U.S. Patent 5 525 126, 1996.
6. S. Peter *et al.*; U.S. Patent 6 359 157, 2002.
7. R. T. P. Santos, Projeto de Final de Curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
8. O. A. Hougen & K. M. Watson, *Chemical Process Principles Part Three Kinetics and Catalysis*. New York: Wiley, 1959.
9. K. H. Yang & O. A. Hougen, *Chem. Eng. Prog.*, 1950, 46, 146.
10. H. S. Fogler; *Elements of Chemical Reaction Engineering*; Second Edition, 1992.
11. D. C. Montgomery; *Estatística e probabilidade para Engenheiros*; Editora LTC, segunda edição, 2003.



Estimação de Parâmetros Cinéticos na Esterificação Homogênea para Produção de Biodiesel

Rafael T. P. Santos¹, Luciana Camacho¹, Leonard G. Carvalho¹, Patrícia P. Britto¹, Nélson C. Furtado¹, Carla Cristina P. Costa¹, Donato A. G. Aranda¹

¹Greentec – Laboratório de Tecnologias Verdes – Escola de Química – Centro de Tecnologia – UFRJ Cidade Universitária – CP 68542 – CEP 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ – Brasil; Telefone: (0xx21) 2562-7423 – Telefone/Fax: (0xx21) 2562-7424 – Email: donato@eq.ufrj.br

Resumo-Abstract

O biodiesel é uma alternativa ao diesel para se diminuir a emissão de gases poluentes, tais como CO₂, NO_x e SO_x. Neste trabalho, foram realizados experimentos com catalisadores homogêneos ácidos. A influência do teor de catalisador no rendimento da reação também foi investigada. Os experimentos para a produção de biodiesel foram realizados com ácidos graxos de palma e metanol. Amostras da mistura reacional foram retiradas em intervalos pré-determinados de tempo, para ser medido o rendimento da reação. Na sequência, foi realizado um estudo para determinação dos parâmetros cinéticos. Obteve-se um bom rendimento com os catalisadores utilizados. Houve um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto.

Biodiesel is an alternative to diesel for reducing emissions of polluting gases, such as amount of CO₂, NO_x and SO_x. In this work, experiments were made with homogeneous acid catalysts. The influence of the catalyst in the conversion of the reaction was also investigated. The experiments for biodiesel production were made with palm fatty acids and methanol. Samples of the reaction mixture were collected in established periods of time, for measurements of the reaction conversion. In addition, a study was made for the determination of the kinetic parameters. A good conversion was obtained with the catalysts used. A good correlation was observed between the experimental data and the proposed kinetic model.

Introdução

Os níveis de poluição estão sempre aumentando, levando a uma pressão, por parte da sociedade, de descoberta de novas fontes limpas de energia. Uma dessas fontes é o biodiesel. O biodiesel está em constante aperfeiçoamento de rotas de produção, e com produção já estabelecida em diversos países.

De acordo com o decreto presidencial, biodiesel é definido como: “combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”.

Devido à grande diversidade de climas e à extensão de terras agriculturáveis, o Brasil apresenta um grande potencial para a produção de biodiesel.

As emissões de particulados dos motores a diesel são reduzidas em 50% com uso de biodiesel. As emissões de óxidos de enxofre são reduzidas em até 98% (1).

Os óleos vegetais apresentam a grande vantagem de suas culturas serem sempre renováveis, ao contrário do petróleo.

O biodiesel também apresenta a vantagem social da fixação do homem no campo, uma vez que o cultivo de oleaginosas, gerando empregos, diminui a migração em massa para as grandes cidades.

Em dezembro de 2004, foi lançado pelo Governo Federal o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Acredita-se que este será o primeiro grande passo para que possam ser postas em prática idéias que, ao que tudo leva a crer, trará inestimáveis melhorias para o país, em diversas áreas, como redução de poluentes, geração de empregos e melhor aproveitamento do solo.

O processo mais utilizado atualmente para produção de biodiesel é a catálise básica homogênea (2), com a reação entre óleo vegetal (triglicerídeo) e álcool (metanol ou etanol), gerando biodiesel (ésteres de ácidos graxos) e glicerol. Podem ser utilizados catalisadores de baixo

¹ Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas / MCT, Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 Urca – Rio de Janeiro – RJ, CEP 22290-180

custo, e temperaturas próximas à temperatura ambiente. Há, entretanto, algumas desvantagens, tais como: (i) o triglicerídeo deve possuir baixo teor de ácidos graxos livres; (ii) a separação do glicerol é uma etapa de custo e tempo significativos.

A catálise homogênea possui como vantagens a cinética mais simples e a maior atividade catalítica. Porém, de modo geral, apresenta as desvantagens de risco de contaminação do produto pelo catalisador, bem como impossibilidade de sua reutilização.

Pode-se, também, fazer a transesterificação em meio supercrítico, sem necessidade de utilização de catalisadores (3). As vantagens deste processo são o tempo reduzido de reação e a maior simplicidade na purificação, uma vez que, sem a utilização de catalisadores, não há a etapa de neutralização.

Também vem sendo estudado o processo de esterificação, a partir de um resíduo (borra ácida da palma, uma mistura de ácidos graxos). A empresa Agropalma S.A está inaugurando, em março/2005, uma fábrica de biodiesel com capacidade de 30 milhões de litros/ano. Trata-se da primeira fábrica de biodiesel do Brasil e a primeira no mundo a utilizar catalisador heterogêneo (4, 5).

Neste trabalho, foram realizados experimentos de modo a serem levantadas curvas cinéticas utilizando catalisadores homogêneos ácidos na esterificação de ácido graxo de palma com metanol. Foi estudada também a influência do teor de catalisador no rendimento da reação.

Experimentos anteriores mostram que os melhores catalisadores homogêneos ácidos para a esterificação são o ácido sulfúrico e o ácido metanosulfônico (6). Assim, foram realizados testes variando-se o teor destes ácidos na reação. Também foi realizado um estudo, a fim de se determinar a energia de ativação da reação, variando-se o teor de catalisador na reação, no caso em que o catalisador foi o ácido sulfúrico.

Experimental

Reações realizadas

O reator PARR 4842 (Parr Instruments Inc.), utilizado nos experimentos, é do tipo autoclave, feito em aço inox, com volume útil de 600 ml e pressão máxima de trabalho de 10.000 psi. Possui tubo para retirada de amostras, bem como sistema de agitação e manta externa para aquecimento.

A mistura de ácidos graxos, resíduo do refino do óleo de palma, foi cedida pela Agropalma S.A. Possui a seguinte composição aproximada: ácido palmítico: 46,4%, ácido oléico: 41,2%, ácido linoleico: 11,1%, ácido láurico: 1,2%, ácido mirístico: 0,1%. O metanol foi fornecido pela Tedia do Brasil, com pureza mínima de 99,9%.

É utilizado um excesso de álcool a fim de deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de éster. A razão

molar metanol/ácido graxo utilizada foi igual a 3. A quantidade de catalisador variou para cada um dos catalisadores utilizados. No caso do ácido sulfúrico, variou de 0,01 a 0,1% em massa, em relação ao ácido graxo. Já para o ácido metanosulfônico, a variação foi entre 0,1 e 1%. Também foi realizado um experimento sem a presença de catalisador. A agitação foi constante e igual a 500 rpm. Foram utilizados, em cada experimento, 307 g de ácido graxo (de peso molecular aproximado 250 g/gmol), 149 ml de metanol e a quantidade de catalisador correspondente a cada teor acima mencionado.

A mistura reacional era introduzida no reator junto com o catalisador (quando presente). O tempo de reação se iniciava quando a temperatura do reator atingisse 130°C.

Em períodos determinados (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos), foram retiradas alíquotas para análise. Também foi feito um branco, equivalente aos reagentes não-reagidos. Foi realizada a análise de índice de acidez (6), de acordo com norma ASTM, que indica o teor de ácidos livres. Com os valores desse índice, era possível determinar a conversão da reação.

Para a determinação da energia de ativação da reação, foram utilizados dois teores diferentes de ácido sulfúrico como catalisador: 0,01% e 0,03%. Foram realizados experimentos a 3 temperaturas: 130°C, 145°C e 160°C.

Resultados e Discussão

Resultados Experimentais

A seguir, serão apresentadas as curvas cinéticas obtidas a partir dos experimentos realizados. A Figura 1 mostra os resultados de conversão em função do tempo para os experimentos realizados com o ácido metanosulfônico como catalisador. Já a Figura 2 apresenta estes resultados para o ácido sulfúrico.

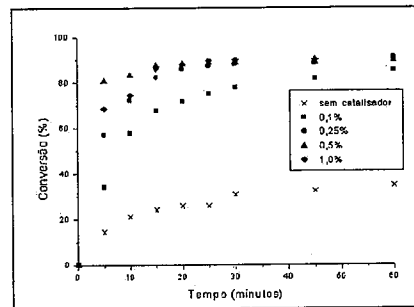


Figura 1. Gráfico de conversão contra tempo para reações com diferentes teores de ácido metanosulfônico.

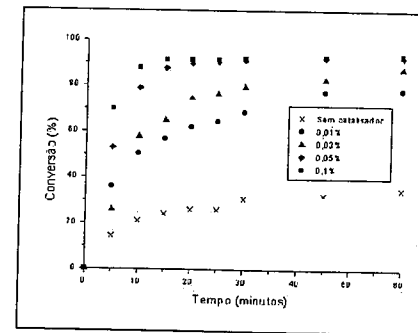


Figura 2. Gráfico de conversão contra tempo para reações com diferentes teores de ácido sulfúrico.

Pode-se observar, a partir destes gráficos, que o uso destes catalisadores resulta em uma melhora significativa no rendimento da reação, quando comparamos com o experimento na ausência de catalisador. Também pode ser observado, especialmente para o ácido metanosulfônico, que o aumento da quantidade de catalisador não aumenta significativamente a conversão após 60 minutos de reação. Além disso, deve ser ressaltado o fato de, em 30 minutos, a conversão ser praticamente igual à conversão final, podendo levar a um menor gasto energético na operação industrial.

Quando foi utilizado o ácido metanosulfônico como catalisador, na concentração de 0,1%, em 60 minutos de reação, foi obtido um rendimento de aproximadamente 80%, como visto na Figura 1. Como pode ser observado na Figura 2, foi obtido este mesmo rendimento (cerca de 80%), quando o ácido sulfúrico foi utilizado como catalisador, na concentração de 0,01%, também em 60 minutos de reação. Ou seja, foi obtido o mesmo rendimento, mesmo quando foi utilizada uma concentração de ácido sulfúrico 10 vezes menor que de ácido metanosulfônico. Isto mostra a maior eficiência do ácido sulfúrico como catalisador na esterificação.

Estimação de parâmetros cinéticos

Na Cinética Homogênea,

$$(-r_A) = k.C_A^\alpha.C_B^\beta = C_{A0} \cdot \frac{dX_A}{dt} \quad (\text{Equação 1})$$

Na Equação 1 acima, $(-r_A)$ representa a taxa de reação do ácido graxo, k é a constante de velocidade, α e β são, respectivamente, as ordens de reação em relação ao ácido graxo e ao metanol, C_A e C_B são as concentrações do ácido graxo e do metanol, respectivamente, C_{A0} é a concentração molar inicial do ácido graxo, e dX_A/dt é a derivada temporal da conversão.

Os valores de dX_A/dt podem ser obtidos a partir das curvas como as descritas nas Figuras 1 e 2.

Podemos calcular, a cada instante, as concentrações molares C_A e C_B pelas Equações 2 e 3 a seguir:

$$C_A = C_{A0} \cdot (1 - X_A) \quad (\text{Equação 2})$$

$$C_B = C_{B0} \cdot \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - \frac{b}{a} X_A \right) \quad (\text{Equação 3})$$

Na Equação 3 acima, a e b são os coeficientes estequiométricos do ácido graxo e do metanol, que são iguais a 1.

Foi desenvolvida, em linguagem FORTRAN, uma rotina (ESTIMA) para a obtenção simultânea dos parâmetros cinéticos k , α e β (7). Entrando com os valores de C_A , C_B e $(-r_A)$, os dados de saída são os parâmetros que desejamos estimar.

O ESTIMA também fornece, junto com os valores dos parâmetros cinéticos, a matriz dos coeficientes de correlação. Os valores dos termos desta matriz são, em geral, superiores a 0,97, indicando uma boa proximidade entre o modelo (Equação 1) e os dados experimentais.

Nas Tabelas 1 e 2 que seguem, temos apresentados os valores estimados dos parâmetros cinéticos.

Tabela 1. Valores dos parâmetros estimados para as reações com ácido metanosulfônico.

Teor de catalisador (%)	k	α	β
0	1,418	1,294	0,000470
0,1	1,372	1,193	0,000027
0,25	1,614	1,166	0,000100
0,5	1,237	1,403	0,000430
1	1,773	1,159	0,000200

Tabela 2. Valores dos parâmetros estimados para as reações com ácido sulfúrico.

Teor de catalisador (%)	k	α	β
0	1,4183	1,294	0,000470
0,01	0,7204	1,212	0,000050
0,03	0,8315	1,186	0,000022
0,05	0,9806	1,144	0,000229
0,1	1,5914	1,142	0,000586

Esperava-se que, com aumento do teor de catalisador, o valor de k também aumentasse. Entretanto, esse valor, para a reação realizada na ausência de catalisador, não foi o menor em nenhum dos 2 casos, de acordo com as Tabelas 1 e 2. Isto só deveria ocorrer caso os valores de β fossem exatamente idênticos (ou mais próximos entre si).

A partir destas tabelas, podemos notar que os valores de β são praticamente nulos. Este fato é condizente com a hipótese de haver excesso de metanol (o triplo em relação à quantidade estequiométrica), levando a uma aproximação de que a sua concentração, ao longo da reação, permaneça constante.

Os desvios-padrão não foram colocados nas tabelas. Seus valores são da mesma ordem de grandeza do valor estimado do respectivo parâmetro, o que não lhes daria significância estatística. Entretanto, as Figuras 3 e 4 mostram uma grande proximidade entre os valores previstos e os observados experimentalmente da taxa de reação. A reta representa a equação $y=x$. Quanto mais próximo da reta estiver o ponto, mais próximos estão os valores previstos dos observados.

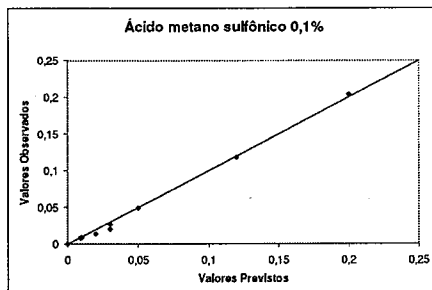


Figura 3. Comparação entre os valores previstos e observados, para uma das reações com ácido metanosulfônico.

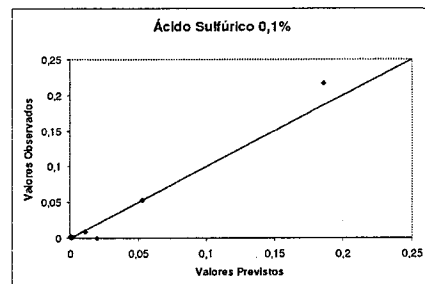


Figura 4. Comparação entre os valores previstos e observados, para uma das reações com ácido sulfúrico.

Os pontos nesta curva que estão praticamente no eixo vertical representam o instante inicial da reação ($t=0$). Neste ponto, a taxa de reação é nula, mas o modelo prevê um valor diferente. Por isso, estes são os pontos mais afastados da reta $y=x$.

Como a taxa de reação diminui significativamente ao longo do tempo, há uma dificuldade na visualização de alguns pontos, por estes estarem bastante próximos entre si.

O aumento da concentração de catalisador praticamente não alterou a ordem global da reação, afetando principalmente a constante de velocidade (k). Este resultado mostra que o teor de catalisador, e mesmo o ácido homogêneo empregado, não alteram o mecanismo da reação.

Sabemos que a unidade de k depende da ordem da reação. Entretanto, podemos admitir, a partir dos valores da tabela, que se trata de um modelo de primeira ordem em relação ao ácido graxo e de ordem zero em relação ao metanol, uma vez que os valores de α são bem próximos entre si, e bem próximos de 1.

Energia de Ativação

Para o cálculo da energia de ativação, é necessário que a reação seja feita a diferentes temperaturas. Com o aumento da temperatura, aumenta também a constante de velocidade (k) da reação. A partir desta variação, pode-se determinar, graficamente, a energia de ativação da reação.

Na Tabela 3 a seguir, são apresentados os valores de k obtidos nos experimentos com variação de temperatura e de teor de catalisador (ácido sulfúrico).

Vale ressaltar que, utilizando-se a aproximação de que a reação é de primeira ordem em relação ao ácido graxo, está sendo colocada a unidade de k como sendo de primeira ordem.

Tabela 3. Valores de k para diferentes temperaturas e concentrações de ácido sulfúrico.

0,01 %		0,03 %	
T (°C)	k (min ⁻¹)	T (°C)	k (min ⁻¹)
130	0,492	130	0,750
145	1,150	145	1,319
160	1,801	160	1,785

A equação de Arrhenius relaciona a temperatura da reação com a constante de velocidade. Linearizada, esta equação fica da seguinte forma:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 4})$$

Nesta equação, k_0 é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação (expressa em cal/gmol), R é a constante dos gases (expressa em cal/gmol.K), e T é a temperatura absoluta. Plotando-se os valores de $\ln k$ contra $1/T$, o valor do coeficiente angular da reta obtida é E/R. Deste valor, se obtém a energia de ativação.

Na Figura 5 que segue, estão plotados os valores de $\ln k$ contra $1/T$, junto com o ajuste linear das retas.

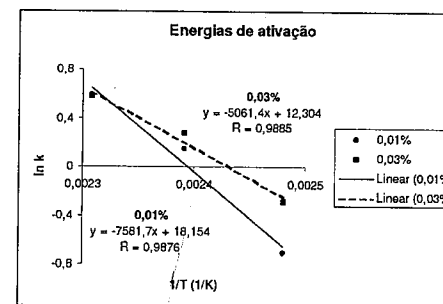


Figura 5. Ajuste linear de $\ln k$ contra $1/T$ para os dois teores de ácido sulfúrico estudados.

A partir do gráfico acima, podemos calcular as energias de ativação. Os valores estão na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4. Valores das energias de ativação.

Teor de H ₂ SO ₄ (%)	Energia de Ativação (kcal/mol)
0,01	15,07
0,03	10,06

Os resultados mostrados na Tabela 4 são coerentes, uma vez que o aumento do teor de catalisador requer uma menor energia para a reação.

Futuramente, será realizada uma etapa anterior de planejamento experimental, similar ao descrito em (8).

Conclusões

A partir dos resultados apresentados, pode-se dizer que o uso de catalisadores é importante na reação de esterificação da borra da palma, uma vez que os catalisadores ácidos utilizados aumentaram significativamente o rendimento da reação, quando comparados às reações sem catalisador.

Também podemos concluir que foi obtido um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de ordem praticamente zero para o álcool e praticamente 1 para o ácido graxo, embora os valores de β não estivessem exatamente iguais.

Os estudos de energia de ativação realizados também mostraram-se satisfatórios, uma vez que os resultados apresentados foram coerentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Agropalma S.A., pela cessão da mistura de ácidos graxos utilizada nos experimentos.

Referências Bibliográficas

- D. A. G. Aranda; L. P. Rosa; L. B. Oliveira; A. O. Costa; C. A. P. Pimenteira; L. B. R. Mattos; R. M. Henriques; J. R. Moreira in *Geração de Energia a partir de Resíduos do Lixo e Óleos Vegetais: Fontes Renováveis de Energia no Brasil*; Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2003.
- F. Ma & A. Hanna *Biores. Technol.* 1999, 70, 1.
- S. Saka & D. Kusdiana *Fuel* 2001, 80, 225.
- D. A. G. Aranda & O. A. C. Antunes; PI0301103-8, 2003.
- D. A. G. Aranda & O. A. C. Antunes; WO2004096962, 2004.
- R. T. P. Santos, Projeto de Final de Curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- J. C. Pinto; J. L. Monteiro; M. W. Lobão; F. B. Noronha; T. J. Santos, *ESTIMA: Um pacote computacional para estimação de parâmetros e planejamento de experimentos*; Relatório Técnico, COPPE/UFRJ, 1993.
- G. Vicente, A. Coteron, M. Martínez, J. Aracil *Industrial Crops and Products* 1998, 8, 29.



ESTUDO DA REMOÇÃO DO ENXOFRE DA GASOLINA UTILIZANDO ZEÓLITA BETA COMO ADSORVENTE

Cleide A. Melo^{1*}, Rucilana P. B. Cabral², Felipe Giovanni G. N. das Chagas³, Celmy Maria B. de Menezes Barbosa⁴, Maria Wilma N. C. Carvalho⁵

^{1*} Universidade Federal de Campina Grande, Mestranda em Engenharia Química, Bloco CM, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande/PB, CEP: 58108-970 – clalmeida@yahoo.com.br

² Universidade Federal de Campina Grande, Doutoranda em Engenharia de Processos, Bloco CL, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande/PB, CEP: 58108-970.

³ Universidade Federal de Pernambuco, Mestrando em Engenharia Química, Av. Professor Artur de Sá, S/N, Cidade Universitária, CEP: 52.050-280, Recife/PE.

⁴ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, Av. Professor Artur de Sá, S/N, Cidade Universitária, CEP: 52.050-280, Recife/PE.

⁵ Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Bloco CM, Bloco BC, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande/PB, CEP: 58108-970.

Resumo- Abstract

A presença de compostos de enxofre em frações de petróleo é altamente indesejável, pois resultam em corrosão e poluição ambiental. As tecnologias convencionais (hidrotratamentos) utilizadas atualmente para este fim envolvem custos altos, instalações complexas e uso de catalisadores sofisticados. Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Neste trabalho foi utilizada a zeólita Beta, como adsorvente, impregnada com 0,5% de zinco com a finalidade de remover o enxofre da gasolina. A zeólita Beta foi sintetizada e caracterizada através de DRX, MEV e ATG. Após a síntese esse material foi impregnado com zinco e em seguida realizado os testes cinéticos. Os resultados mostraram que adsorvente ZnBeta-0,5% adsorve significativamente o propanotiol da gasolina sintética constatando assim, que esse adsorvente é bastante promissor no processo de adsorção de enxofre da gasolina.

The presence of sulfur compounds in petroleum fractions is highly undesirable since they result in corrosion and environmental pollution. The conventional hydrotreating technologies used at present for this purpose involve high costs, complex facilities and uses sophisticated catalysts. Recently, proposals have appeared for the additional removal of sulfur contents in the gasoline through the processes of adsorption. In this work the zeolite Beta was used as adsorbent, impregnated with 0.5% of zinc with the purpose of removing the sulfur of the gasoline. The zeolite Beta was synthesized and characterized through DRX, SEM and TGA. After the synthesis that material was impregnated with zinc and soon after accomplished the kinetic tests. The results showed that adsorbent ZnBeta-0,5% adsorb significantly the mercaptan of the synthetic gasoline verifying like this, that that adsorbent is quite promising in the process of adsorption of sulfur of the gasoline.

Introdução

A qualidade do ar sempre foi uma preocupação da população e autoridades. No entanto, até cerca de poucos anos, a ausência de uma legislação precisa quanto aos limites de emissão e clara em relação à punição de infratores, aliado ao pouco desenvolvimento de técnicas de monitoramento, levaram a quadros alarmantes de poluição em algumas cidades (1).

Com a destilação ineficiente do petróleo, algumas impurezas como o enxofre ou nitrogênio pode se fazer presentes na gasolina em baixas concentrações. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e a formação de gases tóxicos como o dióxido de enxofre (SO₂) e o trióxido de enxofre (SO₃) (2).

Aparentemente, a redução de enxofre na gasolina se apresenta como a melhor opção para se obter um ar mais limpo (3). Os processos tradicionais de remoção de compostos sulfurosos utilizam hidrotratamentos, o que implica em grandes investimentos em instalações, para não mencionar o processo em si, que utiliza altas pressões e hidrogênio, além de catalisadores sofisticados de cobalto e molibidênio (4). Além disso, este processo apresenta outro inconveniente, pois quanto mais pesada for a carga a ser tratada, maior a concentração de enxofre a ser removido, e, portanto, mais adversa será a condição do processo e maior a saturação de olefinas (o que não é de interesse das refinarias, pois estas contribuem para o aumento da octanagem) (5).

Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Tais processos são mais simples e partem do princípio de que adsorventes específicos, como as zeólitas, são capazes de seletivamente capturar compostos como tiois (mercaptans), tiofenos e benzotiofenos, ainda presentes nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização.

A aplicação das zeólitas na indústria do controle ambiental está tornando-se cada vez mais importante, sobretudo devido ao maior conhecimento de suas propriedades e características. Por ser um material poroso as zeólitas possuem uma grande área superficial oferecendo ao processo de adsorção uma elevada área de transferência de massa (6).

Durante anos, a zeólita Beta (7) vem sendo a única zeólita conhecida que, contém um sistema tridimensional de canais de poros grandes, circunscrito por anéis de 12 tetraedros, que pode ser sintetizada diretamente com uma relação Si/Al consideravelmente alta.

Sabe-se que as características de elevada acidez, estabilidade térmica, hidrotérmica e facilidade de difusão de moléculas relativamente grandes, através de seus canais, fizeram desta zeólita um material bastante promissor do ponto de vista catalítico e adsorvivo.

Por outro lado o zinco apresenta uma grande afinidade pelo enxofre. Este metal possuindo configuração eletrônica d¹⁰ pode, através de orbitais externos, formar ligações com enxofre formando compostos complexos(6).

Assim, nosso desafio foi desenvolver um adsorvente resistente a compostos sulfurados.

Experimental

Preparação do suporte zeólita Beta.

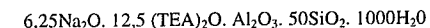
Todas as sínteses foram realizadas à temperatura de cristalização constante de 130°C.

Foram realizadas sínteses com relação molar TEA₂O/Al₂O₃=12,5, utilizando hidróxido de tetraetilamônio, como direcionador, com 4 dias de cristalização.

A síntese, na forma sódica da zeólita Beta, foi realizada baseada no procedimento utilizado por CARVALHO, 1996 (8).

Foram utilizados os seguintes reagentes: Sílica amorfa marca AEROSIL 200 (Degussa); Aluminato de sódio, 54% Al₂O₃, 41% Na₂O em peso, fórmula: NaAlO₂ 0,125 Na₂O 0,025H₂O (Riedel-de-Haen); Hidróxido tetraetilamônio (TEAOH) 20% aquoso (Sigma). As quantidades de reagentes foram adicionadas de tal forma a se obter, após a síntese, cristais de zeólita com a relação molar TEA₂O/Al₂O₃ e Na⁺/SiO₂ de 12,5 e 3,1 respectivamente.

A composição molar da mistura reacional utilizada na síntese da zeólita Beta está representada na seguinte equação:



O gel reacional foi preparado a partir de quantidades determinadas dos reagentes: 8,4702g de H₂O, 1,5144g de NaCl, 0,4884g de NaAlO₂, 47,7428g de TEOH, 7,7844g de SiO₂, obedecendo-se à seguinte metodologia: inicialmente, dissolveu-se o cloreto de sódio em toda a água empregada, na mistura reacional. Em seguida, foi dissolvido o aluminato de sódio na solução anterior. Posteriormente, adicionou-se o direcionador (TEAOH) e, por último, foi adicionada, lentamente, a sílica sob agitação cuidadosa com um bastão de vidro, obtendo-se ao final aproximadamente 66g de gel. Este gel foi dividido para duas autoclaves e foram colocados em estufa para a cristalização a 130°C.

Ao término do tempo de cristalização, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriados em água corrente. As amostras foram centrifugadas com uma solução saturada de NaNO₃ para auxiliar a precipitação. Em seguida os sólidos foram lavados com álcool e água e centrifugados até obter-se o pH da solução sobrenadante em torno de 8,0. Os sólidos foram secos em estufa a 110°C por um período de, aproximadamente, 3 horas. Após secagem a zeólita encontrava-se na sua forma sódica com o direcionador oculto em seus poros. O rendimento de zeólita Beta foi de 6,0g/100g de gel aproximadamente.

Difração de raios-X (DRX)

O equipamento utilizado para análises quantitativas foi o difratômetro RIGAKU – Rotaflex RU – 200 B, com radiação CuK (λ=1,5418nm) gerada a 40KV e 40mA.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura - PHILIPS, modelo XL. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador.

Estimativa do volume poroso

Foi estimado o volume poroso aparente das amostras de zeólita Beta, com o objetivo de determinar o volume de poro disponível a ser utilizado nos cálculos de volume máximo de solução para ser utilizado na impregnação. O volume poroso foi calculado da seguinte maneira:

1. Pesou-se a amostra calcinada.
2. Gotejou-se através de uma bureta água deionizada até atingir o ponto úmido.
3. Determinou-se o volume poroso através do volume de água utilizado para atingir o ponto úmido.

Impregnação

Os catalisadores Zn β foi preparado por impregnação ao ponto úmido da zeólita Beta pura e calcinada, na forma de pó. O volume aparente de poros da zeólita foi da ordem de 0,8mL.g⁻¹. As soluções precursoras do metal Zn foi cloreto de zinco. A composição desejada foi de 0,5 % p/p de ZnO.

Após a etapa de impregnação, o catalisador foi seco em estufa a 50°C por uma noite, seguida de calcinação em forno mufla a 500°C, por 6h.

Estudo Cinético de Adsorção

A técnica adotada foi o método de imersão em banho finito de líquido, como mostra a Figura 1, utilizando-se 50mL de uma solução de 1000ppm de enxofre em ciclohexeno num erlenmeyer de 50 mL com tampa de teflon contendo 5g de adsorvente. O conteúdo do erlenmeyer foi mantido em agitação constante por 24 horas a temperatura ambiente (28°C). Foram retiradas alíquotas de 1mL para análise no cromatógrafo a gás nos intervalos de tempo de 1, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 360, 1080 e 1440 minutos, para que fosse obtida a curva da quantidade adsorvida de enxofre em função do tempo a fim de se avaliar o tempo de saturação. Além disso, foi retirada uma amostra da solução de 1000ppm antes do estudo cinético (branco). As amostras foram filtradas com filtro Micropore. As alíquotas obtidas após estudo cinético foram analisadas em um cromatógrafo a gás modelo CG-Master (Ciola & Gregori LTDA) com detector de chama nas seguintes condições: temperatura do detector=140°C, temperatura do vaporizador=120°C, temperatura do forno=32°C e vazão da fase móvel (N₂)=30mL/min.

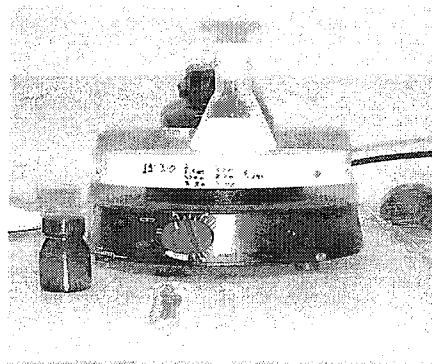


Figura 1. Sistema utilizado no estudo cinético de remoção de enxofre.

Resultados e Discussão

Zeólita Beta (BEA)

Difração de raios-X (DRX)

Após várias sínteses foram obtidas 100g de material, onde este foi submetida à análise de DRX. A Figura II apresenta o difratograma da zeólita beta em sua forma sódica. A amostra submetida à análise de DRX estava com direcionador ocluído em seus poros. Este por sua vez foi comparado com o difratograma da amostra, onde foi possível verificar que o material apresenta uma única fase cristalina correspondente a zeólita Beta.

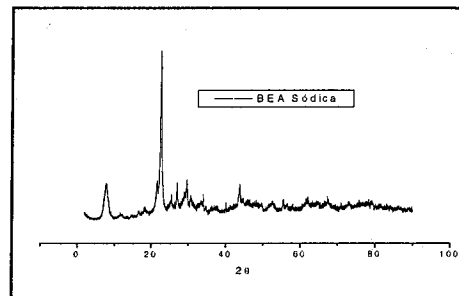


Figura II. DRX da zeólita Beta sódica

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da micrografia das zeólita Beta sódica (BEA) (Figura III) obtida a partir da análise de MEV foi observado que esta zeólita é formada por partículas, com tamanhos médios da ordem de 0,6µm aproximadamente.

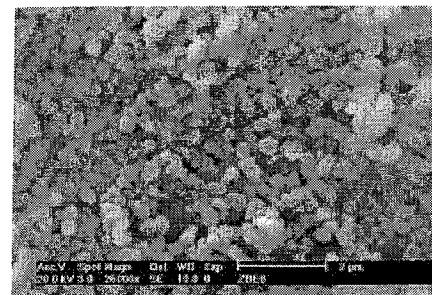


Figura III. MEV da BEA original

BET

A área de BET da zeólita Beta sódica foi de 306 m²/g. De acordo com a literatura (9) o valor encontrado para H β foi de 558m²/g. O valor de BET determinado foi menor do que o encontrado na literatura (9). Tal fato pode ser aplicado à presença de direcionador e sódio no interior da estrutura da zeólita.

Volume Poroso

O volume poroso da Na β estimado pela metodologia, descrita anteriormente, foi de 0,8mL/g. O volume poroso apresentado na literatura (9) foi de 0,59cm³/g. Este resultado apresenta-se na mesma ordem de grandeza encontrada pelo autor.

Análise Termogravimétrica (ATG)

Com o objetivo de confirmar se direcionador foi removido durante a calcinação, efetuou-se a Análise Termogravimétrica - ATG das amostras calcinadas e de uma não calcinada. O resultado dessa análise pode ser observado no gráfico da Figura IV, onde se percebeu que apenas a mostra Na/BEA (com direcionador) apresentou significativa perda de massa atribuída à saída de direcionador.

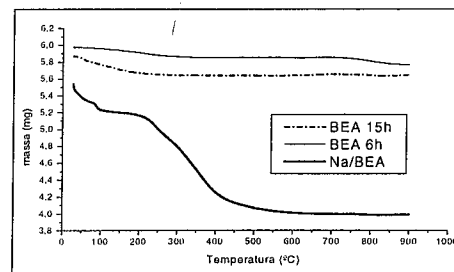


Figura IV - ATG da BEA Sódica

Estudo Cinético de Adsorção

A Tabela I representa o resultado do experimento da cinética de adsorção em banho finito do adsorvente Zn β -0,5%, utilizando-se para isto uma solução com 1000ppm de enxofre em ciclohexeno a temperatura de 28°C e 5g do adsorvente. Foram retiradas 10 alíquotas em tempos diferentes de adsorção para a realização do estudo cinético. Através desse estudo foi possível observar que com o passar do tempo ocorreu uma significativa redução do teor de enxofre na mistura de ciclohexeno com propanotiol, de 1000ppm para 289,6ppm, evidenciando uma promissora utilização desse material no processo de adsorção de enxofre da gasolina.

Tabela I. Cinética de Adsorção utilizando ZnBeta-0,5%

t (min)	Conc. (ppm)	q (mg de S/g adsv)
0	1000,00	0,00
1	719,64	2,27
5	746,95	2,05
10	664,91	2,71
15	685,44	2,55
30	438,14	4,55
60	520,82	3,88
120	526,57	3,83
360	464,46	4,34
1080	398,43	4,87
1440	289,60	5,75

Nota-se através da Figura V, que nesta experiência, o equilíbrio de adsorção é atingido aproximadamente acima de 200 minutos de contato fluido-sólido.

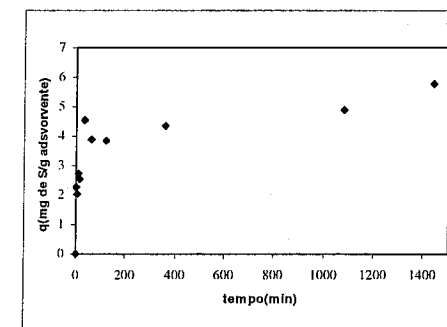


Figura V - Evolução Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando ZnBeta-0,5%

Conclusões

Após a análise por difração de raios-X (DRX), observou-se que o material apresentou uma única fase cristalina correspondente a zeólita Beta.

Através da análise de MEV foi observado que esta zeólita é formada por partículas ovaladas, com tamanhos médios da ordem de 0.6µm aproximadamente.

A área superficial da zeólita Beta, calculado pela técnica de BET apresentou-se baixa, porém deve-se considerar que o direcionador ainda estava ocluído nos poros da zeólita.

Observando-se a análise de ATG, percebeu-se que houve perda de massa, correspondendo à saída do direcionador dos poros da zeólita.

O adsorvente ZnBeta-0.5%, reduziu a quantidade de enxofre contido na mistura ciclohexeno/propanotiol, de 1000ppm para 289,6 ppm, comportando-se portanto como um adsorvente promissor no processo de adsorção de enxofre da gasolina.

Agradecimentos

Ao CNPq, a Coordenação do Mestrado em Engenharia de Química-UFCEG, a UFPE, a professora Dulce Maria de Araújo Melo da UFRN pelas análises de BET.

Referências Bibliográficas

1. RAMOS, A.L.D.; BOAVENTURA, J. S.; JESUS, N. S.; EGUES, S. M. S.; e FIGUEIREDO, R. T. . Caracterização de Catalisadores para Remoção de Compostos Orgânicos Voláteis, Anais do 5º Encontro Norte-Nordeste de Catálise- ENCAT, 14 - 15. Recife, 2004.
2. SNYDER, C. H.. The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things, 2nd edition, John Wiley e Sons, New York, 1995, disponível no site: <http://www.proquimica.iqm.unicamp.br/catalisador.html>
3. PROCONVE Website. Comentários sobre o teor de enxofre no diesel, outubro de 2000. http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/procon05.htm
4. IRVINE, et al. - Consider Latest Low Cost Breakthrough For Low Sulfur Gasoline, LA, publication of the HartEnergy Group, p. 18-19, Summer 1999.
5. SHOREY, S. W. et al. - Improve Refinery Margins and Produce Low-Sulfur Fuels, IL, publication of the Hart Energy Group, p. 41-42, Summer 1999.
6. LIMA, E. C.; BARBOSA, C. M. B. M.; AGUIAR, E. F. S.; BARROS, A. L. M, Preparação de Adsorventes Zeolíticos Contendo Zinco Para Remoção de Enxofre da Gasolina, 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, 2003.
7. WADLINGER, R. L.; KERR AND ROSINSKI, G. T. Catalytic Composition of a crystalline zeolite, US

Pat. 3308069, 1967; and reissued US Pat. Re 28 341' 1975.

8. CARVALHO, M. W. N. C.. Efeito do teor de direcionador TEA+ nas propriedades da zeólita Beta. Tese de doutorado, São Carlos, UFSCar, 1996.
9. OLIVEIRA, E. C.; VAZ de CAMPOS, M. C.; LOPES, A. S.; RODRIGUES, M. G.; CAMARÃO, E. B.; Ion-exchange resins in the of nitrogen compounds from petroleum residues, Journal of Chromatography A, 1027, 171-177, 2004.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Hidrogenación de ácido oleico sobre superficies de paladio: estudio teórico.

María B. Fernández, Gabriela M. Tonetto, María L. Ferreira*, Daniel E. Damiani.

PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7, CC 717, CP 8000, Bahía Blanca, Argentina. e-mail: mjferreira@plapiqui.edu.ar.

Resumen-Abstract

El presente trabajo plantea el estudio de la hidrogenación de ácido oleico (cis C18:1) sobre paladio. Con este fin, se modelaron tres planos de Pd, y cis-4-deceno fue usado para representar la molécula de cis C18:1. Además, fueron estudiados tres diferentes mecanismos para las reacciones de hidrogenación e isomerización cis/trans: Horiuti-Polanyi, la adsorción de un intermediario monoino y la formación de una especie pentacoordinada. La molécula de cis-4-deceno y las subsecuentes estructuras fueron estudiadas conformacionalmente usando mecánica molecular (MM2 de Chem3D). Las mejores conformaciones fueron seleccionadas y utilizadas como input para los cálculos realizados con Extended Hückel. Los resultados demostraron los mecanismos Horiuti-Polanyi y monoino adsorbido son posibles para la formación del isómero trans sobre Pd. Pero el mecanismo que involucra el intermediario monoino es energéticamente preferido. El mecanismo de reacción a través de una especie pentacoordinada puede ser descartado.

This work presents the study of the hydrogenation of oleic acid (cis C18:1) on Pd surfaces. Thus, three planes of metallic Pd were modeled and cis-4-decene was used in the modeling of cis C18:1 molecule. Besides, three different mechanisms were studied for the cis/trans isomerization and full hydrogenation: Horiuti-Polanyi, a monoynic adsorbed intermediate, and a pentacoordinated species. The cis-4-decene model and all the subsequent structures were conformationally studied using molecular mechanics (MM2 in Chem3D). The best conformations on a Pd plane model were selected as the input structures for Extended Hückel calculations. The results show that Horiuti-Polanyi and the monoynic adsorbed intermediate mechanisms are possible on the Pd planes. But the monoynic-mediated mechanism is always thermodynamically more exothermic. The mechanism through a pentacoordinated species can be ruled out.

Introducción

La hidrogenación de aceites vegetales es un proceso de gran importancia en la industria alimenticia. Es usado para aumentar su resistencia a la oxidación, y para convertir aceites líquidos en formas semisólidas.

Simultáneamente a la saturación del doble enlace, ocurren reacciones de isomerización cis/trans y la migración de dobles enlaces, resultando en un incremento del contenido de los ácidos grasos trans y en el endurecimiento del aceite.

Los ácidos grasos trans ha demostrado tener implicaciones adversas para la salud (1,2). Esto ha originado una demanda por menores contenidos en los niveles de isómeros trans en los aceites comestibles parcialmente hidrogenados.

En ese sentido, se han realizado importantes avances en el diseño de nuevos catalizadores para hidrogenación (3). Hay reportes del uso de catalizadores de paladio en la hidrogenación de aceites comestibles (4). Dado que estos catalizadores presentan mayor actividad que sus predecesores basados en Ni, la reacción puede llevarse a cabo bajo condiciones de operación más suaves. Basados en estos antecedentes, nosotros estudiamos la hidrogenación de aceite de girasol sobre catalizadores soportados de Pd (5,6). Nuestros resultados mostraron que la reacción no presenta sensibilidad a la estructura. Para todos los soportes y tamaños de partículas usados, se encontró linealidad entre el índice de yodo y la formación de isómeros trans.

A fin de ganar una mejor comprensión de este tema, se seleccionó la molécula cis-4 deceno para representar el

ácido oleico, con el objetivo de estudiar la isomerización cis/trans y la hidrogenación completa sobre diferentes clusters de Pd, usando aproximaciones de Mecánica Molecular y Orbitales Moleculares del tipo de Hückel Extendido.

Consideraciones teóricas:

Se usó el método MM2 (Chem 3D 5.0 Ultra Package de Cambridge Soft) para evaluar las energías estéricas.

Una versión modificada de ICONC fue utilizada para calcular la energía de las diferentes especies adsorbidas. Este programa considera los términos repulsivos que no son tenidos en cuenta originalmente en EHMO.

La energía total de las especies adsorbidas se calculó como la diferencia entre la energía electrónica del sistema cuando la molécula es adsorbida a una distancia finita desde la superficie y cuando la molécula está lejos de la superficie. La optimización geométrica fue realizada trabajando con intervalos de 0.1 Å.

En este trabajo, la longitud del enlace y la conformación para las moléculas adsorbidas se calcularon usando MM2 con un modelo de una superficie de metales de transición interactuando con la especie. Luego, la configuración seleccionada permaneció fija en todos los cálculos utilizando EHMO.

Tres planos de Pd fueron modelados: (001), (111) y (110). Pd presenta una estructura fcc con un parámetro de celda igual a 3.891 Å. Este valor conduce a un arreglo hcp con una distancia Pd-Pd de 2.70 Å. Se utilizaron entre 91 a 113 átomos para representar cada superficies. Para evitar el efecto conocido como "dangling bonds" se usaron átomos de hidrógenos para completar la coordinación interna del paladio.

La molécula de ácido oleico fue representada por cis-4-deceno.

Resultados y discusión

Cinética de la hidrogenación de monoeno sobre Pd.

La hidrogenación de monoenos involucra la producción de compuestos saturados y productos resultantes de la isomerización cis/trans, entre otras reacciones. Todavía es tema de debate el mecanismo a través del cual se desarrolla la reacción.

En este trabajo se analizan tres posibles mecanismos:

1. Horiuti-Polanyi: ampliamente aplicado a catalizadores de Ni. Involucra un intermediario semi-hidrogenado (complejo σ -alquilo) en presencia de hidrógeno, el cual genera trans-monoeno con la posibilidad de producir el ácido graso saturado (Figura 1).

2. El segundo posible mecanismo de reacción involucra un monoeno adsorbido (en presencia o ausencia de hidrógeno) para dar trans-monoeno (Figura 1). En este caso, la formación de trans-monoeno se relaciona con la estabilidad del monoeno adsorbido sobre la superficie. Si

esta especie fuera demasiado estable, no procedería la isomerización cis/trans.

Si la superficie tuviera sitios básicos de Lewis / ácidos de Lewis para abstraer H^+ y H^- (próximos al monoeno adsorbido), la re-hidrogenación sería probablemente dificultosa. Es este caso, para originar especies trans, el hidrógeno debe venir de lados diferentes del monoeno adsorbido. Para que ocurra esto, debe haber suficiente hidrógeno sobre la superficie para superar la tendencia a formar la misma molécula cis.

3. El tercer camino de reacción analizado implica una especie pentacoordinada con dos hidrógenos sobre el átomo de carbono coordinado con Pd, para dar el trans-monoeno o el ácido graso saturado. Las especies pentacoordinadas han sido propuestas en el caso de varias reacciones de hidrogenación, especialmente involucrando carbocationes (7).

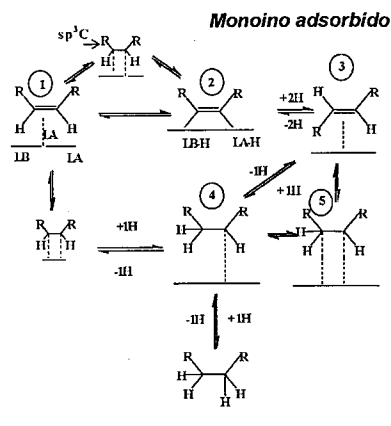
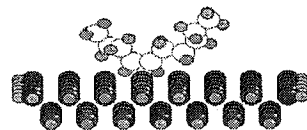


Figura 1. Mecanismos estudiados para las reacciones de isomerización/hidrogenación.

Adsorción y reacción de cis-4-deceno sobre los planos Pd(110), Pd(111) y Pd(001).

La interacción de cis-4-deceno con todos los planos estudiados sigue la misma tendencia. Primero, la adsorción de cis-4-deceno en una configuración π . En este caso, el enlace C=C es paralelo a la superficie, mientras que la molécula junto con C=C se hallan en un plano perpendicular a la superficie de Pd (ver Figura 2)

Figura 2. Cis-4-deceno adsorbido sobre Pd(110).



Luego, los átomos de C adsorbidos se hibridizan a un estado próximo a sp^3 , moviéndose a una posición di- σ .

La adsorción de cis-4-deceno con los carbonos del doble enlace en sp^3 , está estéricamente menos obstaculizada cuando los átomos de hidrógeno están situados en posición trans que en cis (25 vs 26 kcal/mol respectivamente). Este hecho fue comprobado con un modelo de deceno adsorbido sobre dos átomos de paladio, utilizando MM2.

Con respecto al mecanismo de Horiuti-Polanyi, fue estudiado la formación del intermediario semi-hidrogenado (Figura 3).

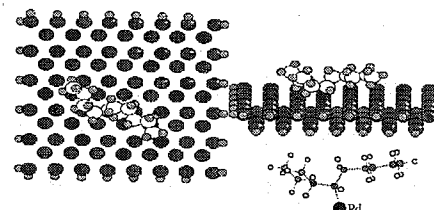


Figura 3. Intermediario semi-hidrogenado sobre Pd(110). Vista superior y frontal.

Luego, se analizó la sustracción de un H del intermediario semi-hidrogenado y su rotación para generar trans-4-deceno. También fueron considerados la adsorción de los productos (deceno y trans-4-deceno) y la adsorción y disociación de H_2 .

Las Tablas 1 a 3 presentan las distancias molécula (C4)-superficie y las energías totales para las especies antes mencionadas. Las energías se presentan como energías absolutas porque es muy difícil fijar un punto de comparación.

Con respecto al mecanismo de reacción que implica una especie pentacoordinada (Figura 4), la adición de un hidrógeno no se vio favorecida presentando una energía total de -8001.8 eV para el sistema Pd(001) + especie pentacoordinada + H_{ads} .

En relación con camino de reacción que involucra el monoeno adsorbido, la Tabla 4 muestra la energía de adsorción para esta especie en los tres planos estudiados.

En el caso de Pd(111), la molécula cis-4-deceno es π -adsorbida (-1.91 eV) y luego los C del doble enlace cambian a una configuración sp^3 en una posición di- σ (-6.31 eV).

Tabla 1. Distancias molécula-superficie (Å) y energías totales (eV) para la adsorción y reacción de cis-4-deceno sobre Pd(111).

Especie	Z (Å)	E total (eV)	Comentarios
cis-4-deceno	2.6	-10225.7	Ads- π + 2 H_{ads}
cis-4-deceno hibridizado sp^3	1.5	-10231.4	Ads- σ + 2 H_{ads}
Adsorción de H_2	3.5	-9211.6	
Disociación de H_2	1.2	-9213.3	
Intermediario semi-hidrogenado	3.5	-10224.3	+1 H_{ads} (ads.2- fold bridged site)
trans-4-deceno (ad)	1.8	-10228.9	+ 2 H_{ads}
Adsorción de trans-4-deceno	2.7	-10227.3	+ 2 H_{ads}
Adsorción de deceno	3	-10222	

Z: distancia molécula(C4)-superficie.
trans-4-deceno (ad) presenta la molécula de deceno con dos C en configuración sp^3 .
Adsorción de trans-4-deceno es la molécula en fase gas, con los átomos de C del C=C en sp^3 .



Figura 4. Especie pentacoordinada.

Se encontró una energía de activación para la formación del intermediario semi-hidrogenado, con un cambio en la energía total de +7.1 eV. Luego, fue analizada la sustracción de un H del intermediario semi-hidrogenado y su rotación para generar el trans-4-deceno adsorbido. Este paso fue energéticamente favorecido (-4.1 eV) comparándolo con la hidrogenación del mismo intermediario (+2.3 eV). A propósito de la adsorción de los productos, se observó que la secuencia de desorción es la siguiente: deceno > cis-4-deceno (-3.7 eV) > trans-

4-deceno (-6.9 eV), estando las energías referidas a decano. Estos valores indican que se prefiere la adsorción de trans-deceno. Se puede concluir que una vez que se agrega el segundo H, el decano desorbe fácilmente.

Referente a la adsorción y disociación de H₂, como era esperable, fueron energéticamente favorables (-0.41 y -3.79 eV respectivamente).

Como se desprende de las Tablas 2 y 3, se encontraron resultados cualitativamente similares para los planos para Pd(110) y Pd(001).

Tabla 2. Distancia molécula-superficie (Å) y energías totales (eV) para la adsorción y reacción de cis-4-deceno sobre Pd(110).

Especie	Z (Å)	E total (eV)	Comentarios
cis-4-deceno	2.7	10037.8	Ads- π + 2 H _{ads}
cis-4-deceno hibridizado sp ³	1.7	10040.6	Ads- σ + 2 H _{ads}
Adsorción de H ₂	2.3	9025.9	
Disociación de H ₂	1.4	9029.0	
Intermediario semihidrogenado	2.4	10036.1	+1 H _{ads} (ads.2- fold bridged site)
trans-4-deceno (ad)	1.9	10039.4	+ 2 H _{ads}
Adsorción de trans-4-deceno	2.4	10040.0	+ 2 H _{ads}
Adsorción de decano	3.1	10035.4	

Experimentalmente se encontró que no se obtiene ácido elaidico sin presencia de hidrógeno (8). La formación del monoeno adsorbido en los tres planos mostró una diferencia en la energía comparando con el intermediario semi-hidrogenado de -7.7eV para Pd(001), -14.4eV para Pd(111) y -12.2eV para Pd(110). Las distancias C4-superficie estuvieron entre 0.8 a 1.7 Å (Tabla 4). Estos valores son una indicación de la fuerte adsorción del monoeno sobre los tres planos de paladio, y explican la razón por la que no hay productos de isomerización en ausencia de hidrógeno.

Tabla 3. Distancia molécula-superficie (Å) y energías totales (eV) para la adsorción y reacción de cis-4-deceno sobre Pd(001).

Especie	Z (Å)	E total (eV)	Comentarios
cis-4-deceno	2.4	8008.1	Ads- π + 2 H _{ads}
cis-4-deceno hibridizado sp ³	1.6	8012.1	Ads- σ + 2 H _{ads}
Adsorción de H ₂	3.5	6991.3	
Disociación de H ₂	1.3	6995.8	
Intermediario semihidrogenado	2.2	8004.5	+1 H _{ads} (ads.2- fold bridged site)
trans-4-deceno (ad)	1.5	8005.4	+ 2 H _{ads}
Adsorción de trans-4-deceno	2.2	8005.0	+ 2 H _{ads}
Adsorción de decano	3.1	8001.9	

Tabla 4. Distancia molécula-superficie (Å) y energías totales (eV) para la especie monoeno sobre Pd(001), Pd(111) y Pd(110) (más 4H_{ads} a fin de compararlo con la especie semi-hidrogenada).

Plano	Z (Å)	E total (eV)
Pd(001)	1.7	-8012.2
Pd(111)	1.5	-10238.5
Pd(110)	0.8	-10048.3

El monoeno adsorbido es muy estable para ser hidrogenado con átomos de hidrógeno originados de su propia deshidrogenación. Necesitará hidrógeno lábil. Aún más, la deshidrogenación es demasiado exotérmica como para luego regenerar la molécula en conformación cis. El isómero trans está más cerca en energía a este intermedio que el cis.

La transición desde la molécula 4-cis-deceno con dos átomos de C en sp³ hacia el intermediario semi-

hidrogenado implica un cambio en la conformación. Desde el semi-hidrogenado, se pierde un H, que se ubica cerca, sobre la superficie (indicado por una flecha en la Figura 5). Los cálculos indican que la estructura del trans-monoeno es la más probable: +26.7kcal/mol para el isómero cis y +25.37kcal/mol para el isómero trans. La distancia de estas especies a la superficie (aunque próximas a longitudes de enlace) es suficientemente larga para hacer las reacciones insensibles a la estructura para los tres planos del paladio evaluados. El enlace entre los átomos de paladio y los átomos de carbono tiene una distancia tal como para hacer que el efecto del vecino sea menos importante que la fuerza del enlace en sí mismo, por lo menos en estos tres planos. Si el plano introduce restricciones estéricas a través de la presencia de escalones, terrazas o defectos, es probable que los resultados cambien si la adsorción ocurre sobre esos defectos.

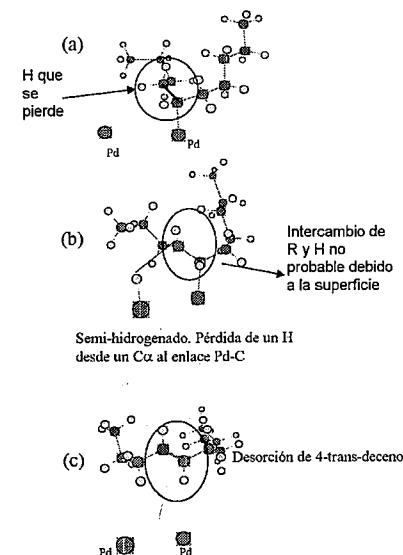


Figura 5. Formación del isómero trans a partir del intermediario semi-hidrogenado.

La combinación de resultados experimentales (5,6) y teóricos indican que la reacción de cis-4-deceno implica la formación de dos posibles intermediarios. Ambas especies pueden producir el isómero trans, y sólo el semi-hidrogenado producirá el ácido graso saturado. La ruta principal para la formación de trans-monoeno parece ser, desde el punto de vista termodinámico, el mecanismo que

involucra el monoeno adsorbido, siendo secundario el mecanismo de Horiuti-Polanyi (al menos en los planos de Pd estudiados).

Conclusiones

Los estudios EHMO demostraron que ambos mecanismos (Horiuti-Polanyi y monoeno adsorbido) son posibles para la formación del isómero trans sobre Pd. Pero el mecanismo que involucra el monoeno es energéticamente preferido.

El mecanismo de reacción a través de una especie pentacoordinada puede ser descartado.

La formación de trans-monoeno está condicionada por el mecanismo de reacción en sí mismo, y resultó ser insensible a la estructura de la superficie del catalizador, al menos para los planos estudiados en este trabajo. La combinación de los métodos MM2 y EHMO originó resultados útiles que se pueden relacionar con datos experimentales.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur (UNS) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el soporte financiero.

Referencias

- R. Mensink, M. Katan, *N. Engl. J. Med.* **1990**, *323* 439.
- A. Ascherio, M. Katan, P. Zock, M. Stampfer, W. Willett, *N. Engl. J. Med.* **1999**, *340*, 1994.
- D. Jovanovic, R. Radovic, L. Mares, M. Stankovic, B. Markovic, *Catal. Today* **1998**, *43*, 21.
- E. Santacesaria, P. Parrella, M. Di Sergio, G. Borrelli, *Appl. Catal. A* **1994**, *116*, 269.
- M. Fernández, C. Piqueras, G. Tonetto, G. Crapiste, D. Damiani, Hydrogenation of edible oil over Pd-Mc/Al₂O₃ catalysts (Me = Mo, V and Pb), *J. Mol. Catal. A*, **2005**, aceptado para publicación (Editorial reference number: 313/04/12/22)
- M. Fernández, C. Piqueras, G. Tonetto, G. Crapiste, D. Damiani, Actas del Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Córdoba, 2004, 32.
- B. Gates, J. Katzer, G. Schuit, *Chemistry of catalytic process*, McGraw Hill, New York, 1975.
- M. Fernández, D. Damiani, G. Crapiste, Actas del IV Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos, Valparaiso, Chile, 2003, 124.



KINETIC STUDY OF VITAMIN K3 SYNTHESIS OVER Ti-MCM-41

Andrea R. Beltramone^{1,2} and Oscar A. Anunziata^{1*}

¹ Grupo de Fisicoquímica de Nuevos Materiales- CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional (5016)- Córdoba-Argentina. Tel-FAX: 54-351-4690585 - email: aanunziata@scdt.fr.utn.edu.ar

² Present address, School of Chemical Engineering and Materials Science, University of Oklahoma, 100 East Boyd St, Room T-131, Norman OK 73019. e-mail: abeltramone@ou.edu

Resumo-Abstract

Titano silicato mesoporoso (Ti-MCM-41), se empleó como catalizadores para la oxidación selectiva de 2-metil naftaleno a 2-metil-1,4-naftoquinona o vitamina K3, usando Peroxido de Hidrógeno y acetonitrilo como solvente. Se realizó el estudio cinético de la reacción variando los diferentes parámetros que la afectan: cantidad de catalizador; concentración del oxidante; efecto de la temperatura de reacción. Informamos también, la influencia de varios solventes sobre la performance del catalizador hacia la síntesis de VK3 sobre el catalizador Ti-MCM-41.

Mesoporous titanium silicate Ti-MCM-41 is investigated as catalyst for the selective oxidation of 2-methyl naphthalene to 2-methyl-1,4-naphthoquinone or vitamin K3 using hydrogen peroxide with acetonitrile as solvent. For the kinetic study, different parameters affecting the oxidation of 2-methyl naphthalene are described. The influences of the amount of the catalyst, as well as the concentration of hydrogen peroxide and the effect of the reaction temperature on the reaction rate have been studied. We hereby reported the influence of various solvents on the catalytic activity performance and selectivity of Ti-MCM-41 in this reaction.

Introduction

The oxidation of organic compounds with H₂O₂ over Ti-containing zeolites has received much attention in recent years (1-3). In this context, a high activity and selectivity of the catalytic system H₂O₂ / TS-1 for mild oxidation of olefins (4), amines(5), alcohols (6), paraffin (7), hydroxylation of aromatics (8) and phenol (9) have been demonstrated. However, the use of TS-1 is restricted to reactions of relatively small molecules due to diffusion limitations which result from active sites are situated in a channel system of about 0.55 nm average diameters (7-10). The catalytic applications have been expanded to the oxidation of bulkier substrates by synthesizing large-pore Ti-containing molecular sieves, i.e. Ti-Beta (11), Ti-ZSM-12 (12), TAPSO-5 (13) or mesoporous titanium silicates Ti-MCM-41(14). Ti-MCM-41 gives a larger activity in the oxidation of bulky thioethers (15), and bulky alkenes as cyclododecene (16) using H₂O₂ and t-butyl hydroperoxide as oxidants. As compared to other reactions, only a limited number of reports deal with the oxidation of 2-methyl naphthalene in the presence of titanium silicates and H₂O₂. 2-methyl-

1,4-naphthoquinone, used therapeutically under the name of Menadione or vitamin K3, was found to have more anti bleeding activity of the natural vitamin K1 or K2.

In a recent paper Dowd et al., (17) working with 2-methyl-3-phytyl-1,4-naphthoquinone, the blood clotting vitamin K1, demonstrated that the oxygenation (to form vitamin K-oxide) takes place adjacent to the methyl group. Accordingly, this position can be designated the active site of vitamin K1. Taking into account these new results, the synthesis of vitamin K3 is attracting great interest because it has about three times more anti bleeding activity than vitamin K1.

As a well known process, 2-methyl naphthalene has been oxidized with a sulfuric acid solution of chromic acid to give the vitamin in 38 to 42% yields (18). Chocron et al. synthesized 2-methyl-1,4-naphthoquinone by electrooxidation of 2-methyl naphthalene with RuCl₃.3H₂O as co-catalyst (19). Vitamin K3 is the starting reagent in the synthesis of all vitamins of the K-group (20). Heteropoly acids were found to be efficient catalysts for 2-methyl-1-naphthol oxidation by dioxygen to 2-methyl-1,4-naphthoquinone (21). In this process,

many efforts are played for the treatment of waste water; therefore, some reaction systems using hydrogen peroxide in the presence of acid catalysts have been claimed in patents (22-24). In previous papers we reported the selective synthesis of 2-methyl naphthalene by alkylation of naphthalene with methanol (25) and by transalkylation of naphthalene with mesitylene (26) over MEL zeolites with protons as active centers. Recently we reported the selective synthesis of 2-methyl-1,4-naphthoquinone by oxidation of 2-methyl naphthalene with hydrogen peroxide over Fe-Beta zeolite (27). In a recent work, S. Narayanan et al (28), claims that, for the first time, a very highly selective synthesis VK3 in comparison with H₂SO₄/CrO₃ (11), rhenium catalysts, metalloporphyrin (29), or potassium monosulphate (30) indicating in detail studies of the oxidation of 2MN reaction using Glacial Acetic acid without solid catalysts.

Moreover arguments that the economics associated with the use of all these solid catalysts and the present day's stringent environmental concerns on the disposal of catalysts make it difficult to proceed with them any more.

The use of solids catalysts as Zeotypes that could be activated and employed for a long time are not included in their comments. Economics and environmental friendly process can be carrying out using MCM-41 material with Fe as active specie (31). We report recently (32), the synthesis of Vitamin K3 by selective oxidation of 2-methyl naphthalene over Ti-MCM-41. We studied the relationship between the catalytic activity and the structural characteristics and the coordination number of Ti of the catalyst, and the experiment design - response surface methodology was used to optimize the selective oxidation of 2-methyl naphthalene to vitamin K3. In this work we analyzed certainly in detail the kinetics parameters of 2MN selective oxidation into VK3 using Ti-MCM41 such as: catalyst mass, H₂O₂ concentration, reaction temperature and the effect of the solvent.

Experimental

Ti-MCM-41 catalyst, was synthesized in our laboratory and characterized following our previous report (32).

The molar composition of the as-made gel obtained by hydrothermal procedure was the following: Si/Ti = 20, TMAOH/Si = 0,3-0,55, HDTMABr/Si = 0,2-0,4, water/Si = 60-90. The reactions of oxidation of 2-methyl naphthalene (2MN) (Aldrich 98.9%) were performed in a 150 ml teflon shacked batch reactor using the followings conditions: Catalyst = 100mg, T = 120°C, H₂O₂=6ml, 2MN=1g, t= 4h. Acetonitrile (Cicarelli 99%) was used as solvent and hydrogen peroxide 30% as oxidant. Blank reactions were performed in the same way as the above cited conditions, with the exception that no catalyst was added. The products were filtered and analyzed by high-

performance liquid chromatography (HPLC) in a JASCO PU 980 chromatograph, using the standard internal method; with a M and S Pack (C18) column using MeOH-H₂O (Optima Fisher HPLC grade)(100:15) as an eluent. HPLC conditions: flow rate: 1 ml/min, Pmax: 350 kg/cm², Pmin=0 kg/cm², detector ultraviolet at 245 nm, ultraviolet spectroscopy in a JASCO UV-VIS 78000 and GC-Mass spectroscopy using GCMS-730 b. H₂O₂ present in the solution at the end of the reaction was determined by iodometric titration.

Results and discussion

The results of the characterization of the sample used in the kinetic study indicate that the sample has 1633 m²/g by nitrogen adsorption at -196°C (BET); 2θ (100) 2.50; a₀= 4.08 nm by XRD synchrotron.. Preliminary catalyst-screening test revealed in standard conditions that the 2MN conversion was 34 mol%; H₂O₂ conversion/selectivity =41/78 mol%. The selectivity to 1OH-2MN= 31; 1,4-DOH-2MN=15 and 2M-1,4NQ=54 mol%. The results of blank reactions indicated that only 0.5% of 2-methyl naphthalene is converted, with 10% of selectivity to 2-methyl-1,4-naphthoquinone even in the presence of excess of H₂O₂. It is well known that leaching Fe³⁺ and Ti⁴⁺ cations out of zeolites or amorphous silica depends strongly on the pH (33, 34). Moreover, the influence of the polarity of the solvent on Ti leaching is substantiated by experiments with different solvents. When a less polar solvent like dichloromethane or aprotic ones as acetonitrile were used with H₂O₂, the Ti leaching was less serious. No titanium leaching has been observed under our reaction conditions when H₂O₂ is used as oxidant, in contrast with the reports of some authors (35, 36). The catalyst maintained its activity and selectivity even after several reactions, and the experiments carry out only with the liquid, after the catalyst was extracted, the conversion and selectivity to VK3 was similar to the blank reaction. After verifying the Ti⁴⁺ ions location into the framework of the mesoporous material, and the absence of titanium leaching, we evaluate the activity and selectivity of the catalyst and the kinetic parameters of the reaction.

To obtain mechanistic information about the oxidation of 2-methyl naphthalene (2MN) to 2-methyl-1,4-naphthoquinone with hydrogen peroxide, we took into account the effect of amount of catalyst, hydrogen peroxide concentration and the reaction temperature at different times in presence of acetonitrile as solvent.

Influence of the amount of catalyst

The oxidation of 2-methyl naphthalene was studied under standard conditions with the exception that the amount of catalyst was changed from 50 to 100 and 200 mg in each reaction. The results of these experiments (Figure 1) showed that the initial reaction rate increases

almost linearly with increasing amount of catalyst, suggesting a first order dependence.

Influence of hydrogen peroxide concentration

The experiments were performed as described in the experimental section. Only the amount of the hydrogen peroxide added was changed: 3, 6 and 12 ml in each test. Figure 2, where the conversion of 2MN vs time is displayed for the three different hydrogen peroxide concentrations, shows a linear increase of the initial reaction rate with increasing hydrogen peroxide content, suggesting that the 2MN oxidation is a first order function in oxidant concentration. The maximum conversion was proportional to the hydrogen peroxide concentration.

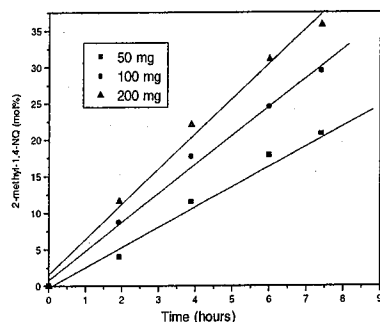
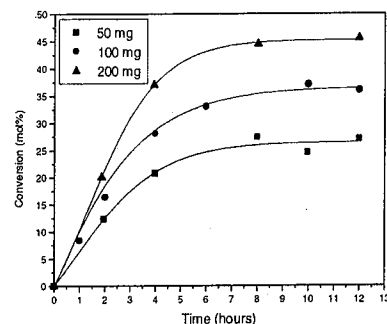


Figure 1: Influence of the amount of catalyst Ti-MCM-41 on the oxidation of 2-methyl naphthalene: (a) Conversion vs. time (b) Yield vs. time. T=120°C, H₂O₂= 6 ml, 2MN= 1 g

Thus the overall reaction rate for the oxidation of 2MN can be described by the following equation:

$$r = k \cdot [\text{cat}]^1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^1 \quad [1]$$

which, for a constant amount of catalyst, can be simplified to the following first order rate equation:

$$r = k' \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^1 \quad [2]$$

Thus, the following relation between the relative conversion X and the reaction time t, can be derived:

$$\ln(1-X) = -k' \cdot t \quad [3]$$

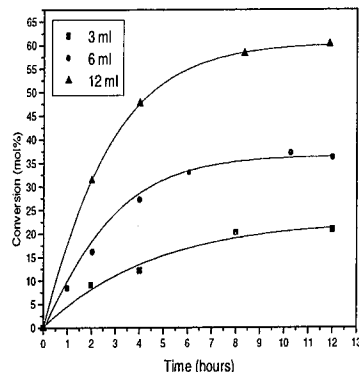


Figure 2: Influence of the hydrogen peroxide concentration on the oxidation of 2-methyl naphthalene over Ti-MCM-41. Cat = 100mg, T=120°C, 2MN= 1 g.

Plotting $\ln(1-X)$ versus time, from the slope of this curve can be obtained the value of the first order rate constant k' , which can be used to characterize the catalyst activity.

The first-order dependence on H₂O₂ concentration is consistent with the participation of titanyl groups, on which H₂O₂ is activated by formation of titanium peroxy complexes, which is a prerequisite for oxygenation activity. Ti-MCM-41 is assumed to contain isolated titanium atoms, which would be responsible for its catalytic activity in the selective oxidation of organic substrates with aqueous hydrogen peroxide. The oxidation occurs via formation of titanium peroxy-species facilitating the direct insertion of oxygen into the aromatic ring.

The effect of water on the oxidation reaction depends on the used oxidant. It competes with tertbutyl hydroperoxide for active sites resulting in a decrease of epoxidation activity with increasing water content. The presence of water plays only a minor role when H₂O₂ is used because the oxidant itself interacts already strongly with the Ti-MCM-41 and radical reaction pathways prevail. Consequently, a hydrophobization of the Ti-

MCM-41 surface influences only the epoxidation with t-butyl hydroperoxide (37).

Influence of reaction temperature

The influence of reaction temperature on the oxidation of 2MN is shown in Figure 3. In this figure, the conversion versus reaction time is plotted for reactions conducted at 100-150°C. As we can see in figure 3, about 25% of the 2MN is converted at a temperature of 100°C, while the conversion increases with a further elevation of temperature. It led us to examine the temperature dependency of the reaction. As Figure 4 shows, relatively good linear relationships were obtained for each temperature, suggesting the validity of the first-order approximation.

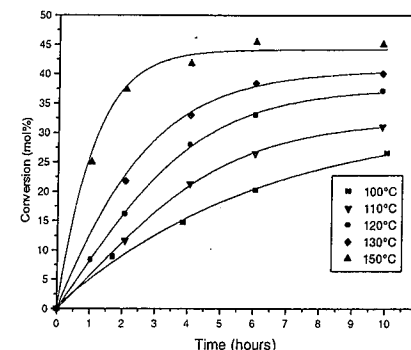


Figure 3: Influence of reaction temperature on the conversion of 2-methyl naphthalene. Catalyst = 100mg, H₂O₂= 6 ml, 2MN= 1 g.

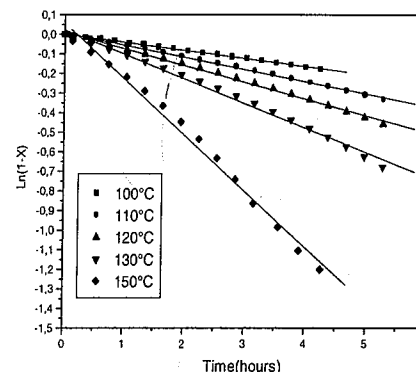


Figure 4: First order relation between relative conversion X and reaction time.

From this curves, the k' value for each temperature can be obtained by application of equation [3], where k' is the slope of each plot (Figure 4). An Arrhenius plot of the first order reaction rate constant obtained from this conversion curves is shown in Figure 5. According to the Arrhenius equation: $\ln k' = -E/RT + \ln A_0$, the slope of the curve gives the value of E/R , which leads to an apparent activation energy for this reaction of 50 KJ mol⁻¹.

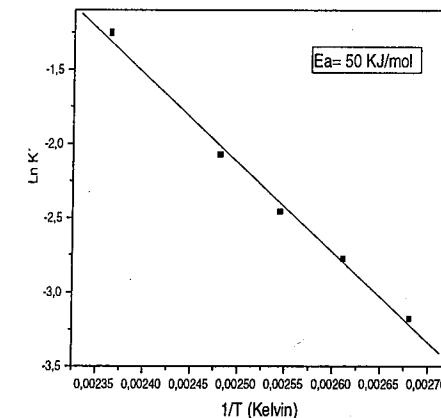


Figure 5: Arrhenius plot of the first-order rate constant for the oxidation of 2-methyl naphthalene.

Influence of the nature of the solvent

The standard reaction was carried out with the following solvents: acetonitrile, acetone, methanol, ethanol and water and the results are shown in Table 1. It can be observed that better yield of VK3 is obtained with polar aprotic solvent as acetonitrile. This can be explained on the basis of their hydrophilic interior (the internal surface of Ti-MCM-41 consists mainly of Si-OH group). Water, methanol and hydrogen peroxide are strongly adsorbed by these materials and the inner 2MN concentration will be very low, thus hindering the catalytic performance. Largely improved selectivity towards 2-methyl-1,4-naphthoquinone could be obtained when acetonitrile is used as solvent. It is known for zeolites that the choice of the solvent, have a crucial effect on the activity and selectivity (38, 39). In general, alcohols are the preferred solvents for epoxidation of olefins using aqueous hydrogen peroxide and TS-1 as catalyst, which is either interpreted in terms of hindrance of adsorbed solvent molecules in the zeolite channels (40, 41) or by electronic effects of the adsorbed solvent molecule on the catalytic active center (42, 43).

Table 1: 2MN conversion, selectivity and yield towards 2M-1,4NQ, using different solvents. Cat=100mg, T = 100°C, H₂O₂=6ml, 2MN=1g, t= 4 h. Catalyst: Ti-MCM-41

solvent	Dipolar Mom. (Debye)	Conv. Mol %	Select. Mol%	Yield Mol %
acetonitrile	3.92	45	54	24.5
acetone	2.88	26.0	39.5	10.6
methanol	1.70	13.5	19.5	2.6
ethanol	1.68	11.0	28.5	3.0
water	1.87	9.0	15.5	1.5

Since the materials were essentially free of aluminum, we assume that the acidity is generated by the titanium-site itself. As was reported by Van Bekkum et al. (49), the Bronsted acidity has its origin in the adsorption of an alcohol or a protic molecule to the Lewis-acidic titanium site, which generates Bronsted acidity.

Two possible explanations for the decreases of activity are (i) additional adsorbed alcohol or water could become a barrier hindering the diffusion of substrates and products while also decreasing the amount of adsorbed substrate thereby decreasing the intrinsic reaction rate; (ii) the additional alcohol or water molecule is now also competing with hydrogen peroxide for the coordination at the titanium site, thus reducing the amount of the catalytic species. When alcoholic solvents are employed, the acidity gives rise to a strong deactivation, caused by acid catalyzed by-product formation.

We have found that the use of the non-protic and slightly basic acetonitrile effectively reduces the by-product formation and Ti leaching from MCM material.

Selectivity of Ti-MCM-41 Catalyst

The product selectivity of Ti-MCM-41 as a function of 2MN conversion is shown in Figure 6. There it can be seen that the selectivity for VK3 increase with the conversion. As the formation of quinone occurs through consecutive (but very fast) steps, its yield increases as the 2-methyl naphthalene conversion increases.

Very fast decreasing of naphthol derivatives selectivity was achieved, reaching to 14% when the 2-methyl naphthalene conversion was 45%, whereas VK3 selectivity reach 86%. In Figure 7 we can see the benefit effect of the reaction temperature on VK3 selectivity, showing the higher activation energy in its synthesis.

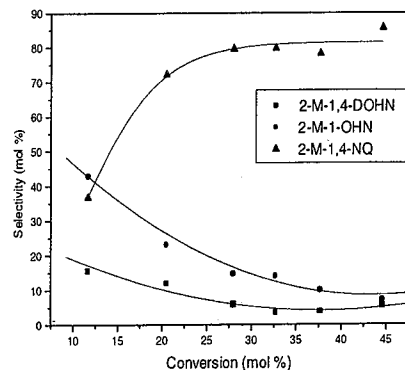


Figure 6: Product selectivity as a function of 2-methyl naphthalene conversion. Cat.= 50, 100, 200 mg, T=120°C, H₂O₂ = 6 ml, 2MN= 1 g.

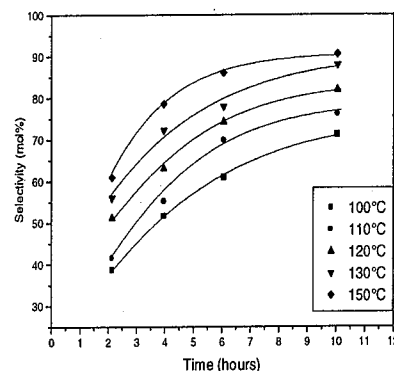


Figure 7: Product selectivity as a function of reaction time at different reaction temperature. Catalyst= 100 mg, H₂O₂= 6 ml, 2MN= 1 g.

Conclusions

Mesoporous material Ti-MCM-41 synthesized by hydrothermal procedure, with Si/Ti = 23 is active and selective for the synthesis of vitamin K3 with acetonitrile as solvent. According to the kinetics data, the 2MN conversion is nearly proportional to the concentration of hydrogen peroxide and the amount of catalyst. The apparent activation energy obtained is 50 KJ mol⁻¹.

Better activity and selectivity to VK3 were obtained using acetonitrile as solvent and the main function of acetonitrile seems to be to reduce the acidity of the catalytic species by its slightly basic character.

Acknowledgement

A.R.B and O.A.A. are grateful to CONICET of Argentina for financial support of their research. The Research was also partially supported by Agencia Córdoba Ciencia grant. PID/2001-2003, Tri-annual Project N° 161/01 and CONICET Argentina, PIP N° 02889, 2003-2005

Bibliographical References

- G. Bellussi, M. Rigutto, in: *Advanced Zeolite Science and Applications*, ed. J. C. Jansen, M. Stocker, H. Karge, J. Weitkamp, Elsevier Amsterdam, **1994**, 177.
- U. Romano, A. Esposito, F. Maspero, C. Neri, M. Clerici, *Chim. Indust.*, **1990**, 72, 610.
- P. Kumar, R. Kumar, B. Pandey, *J. Indian Inst. Sci.* **1994**, 74, 293.
- C. Neri, A. Esposito, B. Anfossi, F. Buonomo, *Eur. Pat.* **1984**, N° 100119.
- S. Tonti, P. Roffia, A. Cesana, M. Mantegazza, M. Padovan, *Eur. Pat.* **1988**, N° 3141475.
- A. Esposito, C. Neri, F. Buonomo, *U.S. Pat.* **1984**, N° 4480135.
- D. Huybrechts, L. De Bruycker, P. Jacobs, *Nature* **1990**, 240.
- A. Esposito, M. Taramasso, C. Neri, F. Buonomo, *U.S. Pat.* **1984**, N° 2116974.
- B. Notari, in: *Innovation in Zeolite Material Science*, ed. P.J. Grobet, W. Mortier, E. Vansant, G. Schultz-Ekloff, Elsevier, Amsterdam, **1998**, 413.
- T. Tatsumi, M. Nakamura, K. Yuasa, H. Tominaga, *Catal. Lett.* **1991**, 10, 259.
- M. Cambor, A. Corma, A. Martinez, J. Perez Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 589.
- A. Tuel, *Zeolites*, **1995**, 15, 236.
- A. Tuel, *Zeolites*, **1995**, 15, 228.
- A. Corma, M. Navarro, J. Perez Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 147.
- V. Hulea, P. Moreau, F. Di Renzo, *J. of Molec. Catal.* **1996**, 111, 325.
- K. Koyano, T. Tatsumi, *Microporous Materials*, **1997**, 10, 259.
- P. Dowd, R. Hershline, S.W. Ham and S. Naganathan, *Science*, **1995**, 269, 1684.
- L.F. Fieser, *J. Biol. Chem.*, **1940**, 133, 39.1
- S. Chocron, M. Michman, *J. of Molec. Catal.*, **1993**, 83, 251.
- V. Berezovskii, K. Vitaminov, 2nd Ed. (*Pishehevaya promyshlennost*), Moscow, **1973**, 286.
- K. Matveev, V. Odyakov, E. Zhizhina, *J. of Molec. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 151.

- J. Sugano, Y. Kuriyama, Y. Ishiuchi, and Y. Minamikawa, *Ger. Offen DE 2341468* **1974**; *Chem. Abstr.* 81,3694n.
- E. Takanobu, R. Baba, Y. Saito, and S. Yokoyama, *Japanese Kokai*, **1977**, 77, 108959.
- R. Baba, E. Takanobu, Y. Saito, and K. Sakuma, *Japanese Kokai*, **1976**, 7650147.
- O.A. Anunziata and L.B. Pierella, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, 94, 574.
- O.A. Anunziata and L.B. Pierella, *Catal. Lett.*, **1977**, 44, 259.
- O.A. Anunziata and L.B. Pierella, A.R. Beltramone, *J. of Molec. Catal. A: Chem.*, **1999**, 149, 255.
- L. Gilbert, C. Mercier, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 78, 51.
- W. Adam, W.A. Herrmann, J. Lin, C.R. Saha-Moller, *J. Org. Chem.*, **1984**, 59, 8281.
- R. Song, A. Sorokin, J. Bernadou, B. Meunier, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 673.
- O.A. Anunziata, L.B. Pierella and A.R. Beltramone, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **1999**, 149, 255.
- O.A. Anunziata, L.B. Pierella and A. R. Beltramone, *Appl. Catal. A. General*, **2004**, 1-2, 270, 77.
- F. Requejo, E. Lede, L. Adrini, O.A. Anunziata, A. Beltramone, *Microp. and Mesop. Mat.*, under revision, **2005**
- H.R. Eisenhauer, *JWPCF*, **1964**, 36, 9, 1116.
- A. Corma, *Topics in Catal.*, **1997**, 4, 249.
- L.Y. Chen, J.A. Chuah, S. Jaenicke, *Catal. Lett.*, **1998**, 50, 107.
- M. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, *J. of Catal.*, **1991**, 129, 159
- T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Nigishi, H. Tominaga, *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 476.
- D. Huybrechts, L. Buskens, P. Jacobs, *J. Mol. Catal.* **1992**, 71, 129.
- B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 69, 79.
- M. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, *J. Catal.*, **1991**, 129, 159.
- T. Sato, J. Dakka, R. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 1853.
- J. Van der Waal, P. Lin, M. Rigutto, H. Van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 105, 1093.



Modelización cinética y simulación de reacciones de Claisen-Schmidt catalizadas por hidrotalcitas.

Aduna Enrique^{1*}, Schweich Daniel² y Figueras François³

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo #180 CP. 02200 México D.F. México; email: ee@correo.azc.uam.mx. ² Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques UMR CNRS 2214. 43, bd du 11 novembre 1918 BP 2077 69616 Villeurbanne CEDEX. ³ Institut de Recherches sur la Catalyse. 2 Av Albert Einstein 69626 Villeurbanne CEDEX, France

Resumo-Abstract

Nuestro interés primordial es la modelización y la simulación de mecanismos de reacción. En el presente trabajo presentamos un modelo cinético coherente basado en mecanismos clásicos de la química orgánica en fase homogénea y en el enfoque de Langmuir-Hinshelwood. En el modelo obtenido hemos identificado los sitios catalíticos propuestos en dicho enfoque. En relación con la reacción, no existen más los sitios catalíticos libres; sin embargo estos pueden subsistir en término de la adsorción física previa a la activación/reacción. En el presente trabajo estaremos interesados en la reacción de aldolización entre un aldehído aromático y una cetona y a la posterior reacción de deshidratación del producto para obtener una cetona α - β -insaturada y una molécula de agua, catalizadas por un sólido básico. En particular vamos a trabajar sobre la reacción de Claisen-Schmidt entre la acetona y el benzaldehído catalizada por hidrotalcitas.

We were interested in modeling and simulation of reaction mechanisms. We present coherent kinetic models based on traditional mechanisms of the organic chemistry in homogeneous phase and on the approach of Langmuir-Hinshelwood. In the models obtained, we identified the catalytic sites suggested by Langmuir-Hinshelwood. Relative with the reaction, there are no more free sites. On the other hand, those can remain in terms of physical adsorption preliminary to the activation/reaction. We will be interested in the reaction of aldolization between an aromatic aldehyde and a ketone and in the posterior reaction of dehydration of the product to obtain an α - β -unsaturated ketone and a water molecule, catalyzed by bases. In particular we will work on the reaction of Claisen-Schmidt between acetone and benzaldehyde catalyzed by hydrotalcites.

Introducción

En ciencias, los modelos constituyen elementos de referencia, elaborados a partir de conocimientos previamente establecidos, y están destinados a interpretar los fenómenos observados (físicos, químicos, biológicos, etc.), y eventualmente a encontrar o prever sus comportamientos pasados o futuros. El rápido avance de la tecnología informática y el desarrollo de programas para cálculo numérico, en conjunto con la acumulación continua de datos físico-químicos fundamentales, hacen factible el modelado de sistemas dinámicos complejos. Para un químico esto significa la capacidad de poder considerar un gran número de reacciones químicas y de especies para obtener una descripción detallada de la cinética química del proceso (1). Es claro que la complejidad del modelo no es el objetivo de la investigación, por el contrario, una descripción concisa pero fecunda de las principales características es el

objetivo de la curiosidad científica y la condición para aplicaciones prácticas. El conocimiento del mecanismo de reacción es de gran valor extendiendo los datos de velocidad de reacción más allá de las experiencias originales y generalizando y sistematizando la cinética de las reacciones. Determinar el mecanismo de una reacción es una tarea muy difícil y ella puede exigir el trabajo de muchos investigadores durante muchos años (2). El conocimiento de la cinética de la reacción catalítica da la base para la concepción del reactor y puede contribuir a la comprensión de los mecanismos de reacción y en consecuencia dar ideas para formular nuevos catalizadores y explorar nuevos caminos de reacción (3). La cinética química es importante para el escalamiento de procesos catalíticos y requiere de trabajo experimental cuidadoso bajo condiciones muy bien controladas. Obtener datos experimentales confiables, exige que los efectos de transferencia de calor y de masa

estén completamente controlados, lo que significa que hace falta trabajar en condiciones que minimicen las resistencias debidas a éstos.

La identificación de la cinética de reacción responde a una metodología rigurosa y no es solamente un ejercicio estadístico. Para esto es importante poner más esfuerzo sobre el estudio de la reacción catalítica que sobre la caracterización del sólido empleado como catalizador (4).

La interpretación de las velocidades de reacción en función del mecanismo, es un reto científico. Puede ser que no sea esencial para el escalamiento de procesos (2, 4), pero nos da una aproximación más profunda de la química. Así, nuestra intención será de profundizar la aplicación cinética de mecanismos de reacción en colaboración con químicos que trabajan en el dominio experimental. Esto nos permitirá de proponer mecanismos de reacción rigurosos que describan una reacción dada y establecer los parámetros cinéticos tales como constantes de adsorción y constantes de velocidad de reacción, que caractericen bien el sistema. En este contexto, estaremos interesados en la reacción de aldolización entre un aldehído aromático (benzaldehído) y una cetona (acetona) y la reacción de deshidratación posterior del producto para obtener una cetona α - β -insaturada (benzilidenacetona) y una molécula de agua, catalizadas por un sólido básico (hidrotalcita), la cual se conoce como reacción de Claisen-Schmidt y a sido ampliamente estudiada experimentalmente (5-11).

Experimental

Modelo Matemático.

En 1999 Lopez (11), estudió la reacción de Claisen-Schmidt entre la acetona y el benzaldehído catalizada por hidrotalcitas, en el marco de su tesis doctoral. Su objetivo fue comparar entre ellas, diferentes hidrotalcitas rehidratadas con el fin de establecer los parámetros de síntesis determinantes en la actividad catalítica y la obtención del aldol. Él estudió igualmente el efecto de varios parámetros de la reacción como lo son la naturaleza del solvente y el cociente molar benzaldehído/acetona, sobre la velocidad inicial de la reacción. Nuestro estudio se basa en los resultados experimentales obtenidos en dicha tesis.

Podemos remarcar que al inicio de la reacción, los únicos productos observados fueron el aldol (4-hidroxi, 4-fenilbutan-2-ona) y la benzilidenacetona (4-fenilbut-3-en-2ona). Sin embargo, en el curso de la reacción aparece el producto de la reacción paralela de auto condensación de la acetona (4-hidroxi, 4-metilpentan-2-ona), debido a que se trabaja con un exceso de acetona en relación con el benzaldehído. En la Figura 1 se muestra de manera esquemática el conjunto de reacciones involucradas.

Lopez hizo un estudio cinético de la reacción, midiendo experimentalmente la variación de la velocidad

inicial en función de la concentración de benzaldehído y en función de la concentración de la acetona. De dichos análisis podemos observar que no hay inhibición de la velocidad de reacción inicial con respecto a la acetona, caso contrario con respecto al benzaldehído. Con esta información en mente es que planteamos el mecanismo de reacción descrito a continuación y su correspondiente modelo matemático.

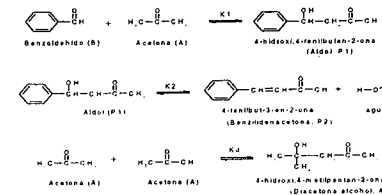
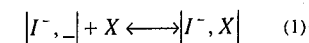
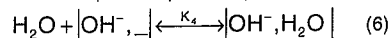
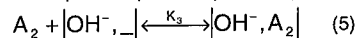
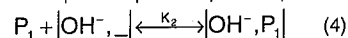
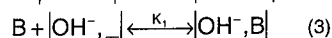
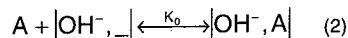


Figura 1. Reacción de Claisen-Schmidt entre la acetona y el benzaldehído con la reacción de auto condensación de la acetona.

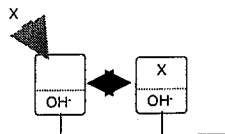
Con un estudio cinético, disponemos de resultados experimentales y de un entorno teórico más o menos elaborado, lo cual permite construir el modelo. En este punto, disponemos de las teorías usuales de la catálisis heterogénea como el modelo de Langmuir-Hinshelwood y de mecanismos de la química orgánica en fase homogénea. Mostraremos a continuación que apoyándonos en estas dos "doctrinas" podemos desarrollar un modelo cinético coherente. El modelo toma en consideración las características fundamentales de la catálisis heterogénea: la adsorción y desorción de reactivos y de productos, su activación y la reacción en la superficie del catalizador. Proponemos un modelo cuya característica es que los sitios catalíticos permiten la simple fisiorción de la mayoría de las especies mientras que solamente algunas de estas se pueden activar (quimisorción). Siendo rigurosos, tomando en cuenta que se trabaja en fase líquida, debemos proponer un modelo en el cual, a priori, todas las especies presentes en la mezcla pueden adsorberse físicamente sobre todos los sitios activos del catalizador. Esto quiere decir que tomamos en cuenta todas las especies sobre el sólido del tipo $|I^-, X|$ donde I es una especie catalítica sobre el sólido (OH^-, A^-, P_1^-, A_2^-) y X es una especie del líquido (a priori A, B, H_2O , P_1 , P_2 , A_2 , solvente). El modelo presentado se inspira del enfoque de Langmuir-Hinshelwood, suponiendo la existencia de sitios de fisiorción libres, representados por $|I^-, _ |$. La fisiorción se representa entonces por la etapa elemental genérica:



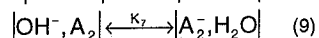
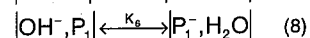
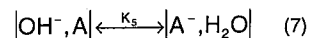
La entrada de las especies dentro del ciclo catalítico esta dada por las ecuaciones 2 a 6. Inicialmente tenemos intermediarios de reacción saturados de agua sobre el catalizador (OH⁻,H₂O) y a través del equilibrio 6 producimos los intermediarios libres (OH⁻,_) los cuales permiten entonces la adsorción física de las otras presentes en el medio (etapas 2 a 5) produciendo las especies fisisorbidas (IOH⁻,A), (IOH⁻,B), (IOH⁻,P₁), (IOH⁻,A₂). Es necesario remarcar aquí, que estamos suponiendo que el solvente y el producto final P₂ no se adsorben físicamente.



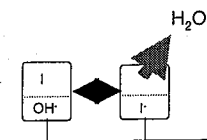
Esquemáticamente esto se puede representar de manera general como:



Enseguida tenemos la activación de las especies susceptibles de serlo (A, P₁, y A₂) para formar de nuevo intermediarios saturados de agua (IA⁻,H₂O), (IP₁⁻,H₂O), (IA₂⁻,H₂O). Estas etapas (7 a 9) pueden ser consideradas como de activación o desactivación de estas especies.

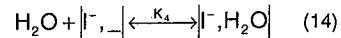
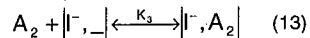
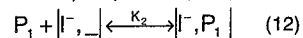
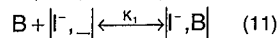
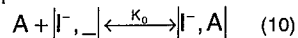


esto se puede ver en el siguiente esquema:

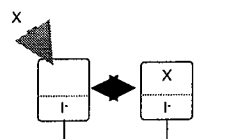


Con estos nuevos intermediarios activos y saturados de agua mostramos la generación de intermediarios libres de cada tipo (IA⁻,_), (IP₁⁻,_), (IA₂⁻,_) (ecuación 14) y la adsorción física correspondiente a las especies

presentes en el medio sobre estos intermediarios (10 a 13), de manera análoga a lo presentado para los intermediarios del tipo OH⁻.



Debemos notar aquí que I puede ser A, P₁ o A₂. Estas etapas se muestran en el siguiente diagrama:



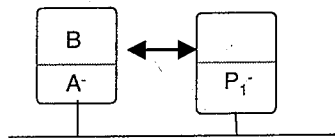
Hasta aquí hemos tomado en cuenta dos fenómenos en el mecanismo: la activación de las especies (7 a 9) y la adsorción/desorción de especies sobre los intermediarios activos (2 a 6 y 10 a 14).

Es conveniente mencionar que ciertas simplificaciones han sido propuestas con el fin de disminuir el número de parámetros cinéticos y termodinámicos en el sistema. Podemos remarcar por ejemplo que cuando la acetona (A) se adsorbe sobre un sitio activo, el valor de la constante de equilibrio de fisisorción correspondiente es siempre K₀ sin importar sobre que tipo de sitio se adsorbe la acetona (ver 2 y 10). La misma simplificación se aplica para cada especie adsorbida. En consecuencia la constante de equilibrio no depende más que de la especie adsorbida.

Finalmente las etapas determinantes son:



Por ejemplo podemos ver en el siguiente diagrama como se lleva a cabo la etapa 15:



En resumen tenemos en total veinte etapas de fisisorción, tres etapas de activación y tres etapas determinantes. Cabe remarcar que en este modelo las etapas determinantes 15 y 17 son monomoleculares al contrario de lo predicho por Langmuir-Hinshelwood. Las velocidades de reacción para las etapas determinantes están dadas por:

$$r_a = \frac{k_8}{K_4} \frac{[OH^-, _ |]}{[H_2O]} \left[K_0 K_1 K_5 [A][B] - K_2 K_6 \frac{[P_1]}{K_8} \right] \quad (18)$$

$$r_p = k_9 \left[[P_1] - \frac{[P_2][H_2O]}{K_9} \right] \quad (19)$$

$$r_{10} = \frac{k_{10}}{K_4} \frac{[OH^-, _ |]}{[H_2O]} \left[K_0^2 K_5 [A^2] - K_3 K_7 \frac{[A_2]}{K_{10}} \right] \quad (20)$$

Finalmente el mecanismo de reacción presentado contiene 30 especies entre las cuales 6 están en la fase líquida (A, B, P₁, P₂, A₂ y H₂O) y 24 "a nivel" del catalizador. Tenemos 26 etapas de las cuales tres son determinantes y 23 están al equilibrio. A partir de estos datos podemos encontrar cuatro invariantes estequiométricos los cuales representan el número de intermediarios activos sobre el catalizador, la conservación de ciclos aromáticos, la conservación del grupo cetona y el balance de OH en el sistema.

Como nosotros debemos de ser capaces de representar 30 especies en el sistema, debemos tener en consecuencia 30 ecuaciones independientes para el modelo matemático. Tenemos 23 relaciones de equilibrio y cuatro invariantes estequiométricos, lo cual da un total de 27 expresiones algebraicas. Nos falta entonces tomar en cuenta tres balances de materia independientes para completar el modelo (ecuaciones diferenciales).

Resultados y Discusión

Algunos parámetros utilizados en el modelo, pueden ser calculados directamente. Por ejemplo, un parámetro que aparece varias veces en el modelo es la concentración de sitios activos del catalizador. La isomerización de isofoforona ha sido estudiada como reacción modelo característica de sitios básicos (12). El valor de la concentración de sitios activos reportado para la hidrotalcita utilizada en las experiencias es de 0.0004 mol/g (12). Por medio de las curvas experimentales, podemos estimar las constantes de equilibrio de la aldolización y de la deshidratación interpretando las mesetas de concentración en tiempos largos. Así obtenemos que para nuestro modelo la constante de

aldolización es de 0.51 L/mol y corresponde al cociente K₀K₁K₅K₈/K₂K₆ y la constante de deshidratación es de A mol/L y corresponde a K₉. La constante de equilibrio de la reacción de autocondensación de la acetona es tomada de la literatura (13), tiene un valor de 0.17L/mol y corresponde en nuestro modelo al cociente K₀K₀K₅K₁₀/K₃K₇.

A partir del modelo matemático presentado podemos estimar los parámetros necesarios que caractericen bien el sistema, los cuales son presentados en la Tabla 1. Dicha estimación se llevó a cabo utilizando un programa llamado ReactOp 1.3. Podemos notar que la constante de adsorción del benzaldehído es muchas veces más grande que la de la acetona, lo cual se traduce en una fuerte fisisorción de benzaldehído en el sólido. Podemos notar también que la influencia del agua en el sistema es muy importante, lo cual constatamos al ver que la constante de adsorción del agua es 42 veces más grande que la de la acetona.

Tabla 1. de Parámetros del Modelo Propuesto. Intervalo de confianza del 95%

Signification	Modelo con sitios "libres"
Número de parámetros	11
Adsorción de A	K ₀ =0.02081 L/mol ±1.3474x10 ⁻³
Activación de A	K ₅ =0.009817 adim ±1.791x10 ⁻³
Adsorción de B	K ₁ =71.26 L/mol ±5.790
Prod. de aldol	k ₈ =392.60 1/s ±49.758
Activación de P ₁	K ₆ =0.502 adim ±0.0682
Deshidratación	k ₉ =0.007186 adim ±3.869x10 ⁻⁴
Prod. Diacetona	k ₁₀ =487.1 1/s ±58.627
Activación de A ₂	K ₇ =0.00059 adim ±9.205x10 ⁻⁵
Adsorción de P ₁	K ₂ =0.04883 L/mol ±7.053x10 ⁻³
Adsorción de A ₂	K ₃ =0.2967 L/mol ±3.257x10 ⁻²
Adsorción de agua	K ₄ =0.8865 L/mol ±5.340x10 ⁻²

A continuación se muestran varios ejemplos de la simulación del modelo matemático. En cada gráfica, los puntos representan los datos experimentales y las curvas los resultados de la simulación.

Podemos observar en la Figura 2 que en los diferentes casos presentados existe un adecuado comportamiento cualitativo y cuantitativo del modelo para representar correctamente los datos experimentales. En cada grafica de la Figura 2 se muestran las condiciones iniciales utilizadas y los parámetros estimados del modelo.

A partir de los datos calculados en la simulación podemos obtener las curvas que muestran la evolución de la velocidad inicial en función de la concentración de acetona.

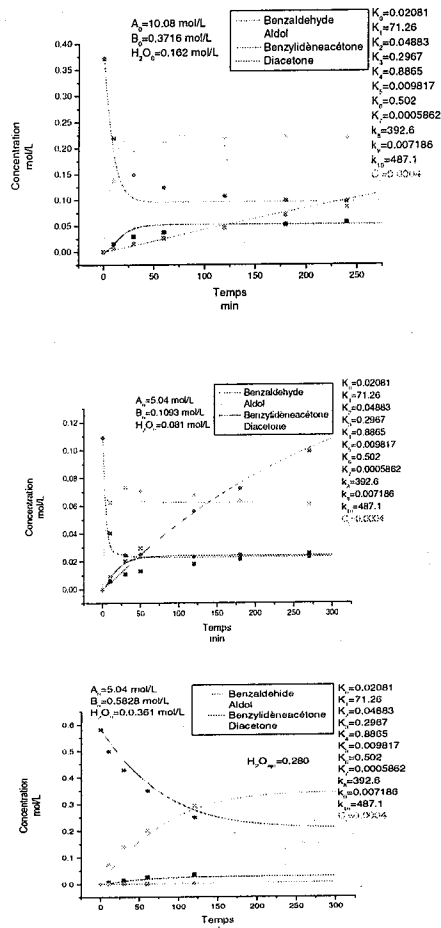


Figura 2. Resultados obtenidos con el modelo propuesto para varios juegos de condiciones iniciales de reacción.

En la Figura 3 se muestran dos casos del cálculo de la velocidad inicial en función de la concentración de acetona y de la concentración de agua. Cabe mencionar que dichas curvas fueron calculadas a partir de los resultados de la simulación a 10 minutos, es decir se calcula la velocidad promedio a 10 minutos, para comparar con los cálculos experimentales en los cuales la primera medición se tomaba precisamente a los diez minutos. Podemos ver que el modelo describe cualitativamente bien los datos experimentales, con un margen de error posiblemente debido a incertidumbres de las medidas experimentales.

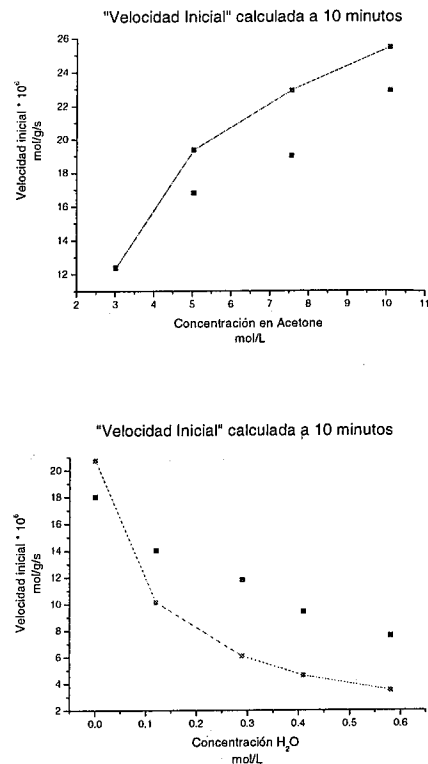


Figura 3. Velocidad inicial calculada a 10 minutos a) Variación en función de la concentración de acetona; b) en función de la concentración de agua.

Conclusiones

Podemos decir que el modelo presentado reproduce correctamente los datos experimentales. La tabla 1 muestra que los parámetros del modelo son todos significativos en el sentido de que la incertidumbre del intervalo de confianza de 95 % es de alrededor del 10%. Podemos decir que ciertos parámetros están fuertemente acoplados. Por ejemplo la constante de adsorción de la acetona esta fuertemente ligada a la constante de adsorción del benzaldehído y la constante de activación de la acetona esta acoplada con las constantes de velocidad de reacción de producción de aldol y de diacetona alcohol. Podemos notar también que las constantes de activación del aldol y de la diacetona alcohol están fuertemente acopladas con sus constantes de activación correspondientes.

Debemos proponer experiencias complementarias a hacer para poder determinar independientemente otros parámetros.

En el modelo presentado, hemos identificado los sitios catalíticos propuestos por Langmuir-Hinshelwood: estos son los OH⁻ o las especies activadas A⁻, P₁⁻, A₂⁻. En relación a la reacción no existen sitios libres, sin embargo podemos hacerlos subsistir en términos de la fisiorción previa a la activación/reacción.

La similitud química necesaria entre las reacciones A+B y A+A nos da la estructura del mecanismo el cual, en todo caso, hace jugar un rol importantísimo al agua.

El número de parámetros utilizados es grande (11 parámetros) lo que nos deja pensar que con ese número de parámetros podemos reproducir cualquier cosa, sin embargo, hemos tenido muchas dificultades para llegar a representar correctamente los datos experimentales, lo cual es un reflejo de la complejidad del sistema estudiado. Los resultados obtenidos y la metodología propuesta permitirán mejorar la comprensión del modo de acción del catalizador y posiblemente su concepción.

Hemos constatado así mismo la gran influencia del agua dentro del sistema. No controlar la presencia de agua nos lleva a errores difíciles de apreciar.

Finalmente podemos decir que este tipo de modelos son herramientas de previsión y de "simplificación" de la vida al nivel del proceso. Los resultados obtenidos de este tipo de modelos puede ser muy útil también para determinar el tipo de reactor a usar.

Referencias Bibliográficas

1. Frenklach M. in Complex Chemical Reaction Systems ed. by J. Warnatz and W. Jäger, Springer Series in Chemical Physics, Vol 47, 2, 1986
2. Smith J. M., Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw Hill, 1981

3. Rostrup-Nielsen J.R., Catal. Today, 22, 295, 1994.
4. Rostrup-Nielsen J.R., J. Mol. Catal. A: , 163, 157, 2000
5. T. W. G. Solomons, *Organic Chemistry*, 6th ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1996
6. Climent M. J., Corma A., Iborra S. and Primo J., J. Catal., 151, 60, 1995
7. Guida A., Lhouty M., Tichit D., Figueras F. and Geneste P., Appl. Catal. A, 164, 251, 1997
8. Rao K.K., Gravelle M., Sánchez-Valente J., Figueras F. J. Catal., 173, 115, 1998
9. Tichit D., Lhouty M.H., Guida A., Chiche B.H., Figueras F., Auroux A., Bartalini D., Garrone E., J. Catal., 157, 50, 1995.
10. Lopez J., Jacquot R. and Figueras F. in Stud. Surf. Sci. Catal. 130, edited by Corma A., Elsevier Science, 2000
11. Lopez J., Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, Lyon, Francia, 1999.
12. (95) Figueras F., Lopez J., Sánchez-Valente J., Vu T., Clacens J. and Palomeque J., J. Catal., 211, 144, 2002.
13. (102) Craven E., J. Appl. Chem., 13, 71, 1963.



Modelos Termodinâmicos Aplicados à Catálise: Modelagem da Adsorção de Fenol em Carvão Ativo – Ambiente Salino

Marcela de Souza Leite, Alexandre Rodrigues Tôrres¹, Elaine Ferreira Tôrres²

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Química e Ambiental
Estrada Resende – Riachuelo s/n – Morada da Colina, Resende - RJ, CEP 27523-000
1. artorres@fat.uerj.br - 2. elainetorres@fat.uerj.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho foram estudadas isotermas de fenol utilizando carvão ativo de utilização industrial na sua apresentação comercial. As isotermas foram determinadas adotando os modelos de Freundlich, de Langmuir e de Redlich-Peterson. Para avaliação dos coeficientes de atividade foram usados: o Modelo UNIFAC e o Modelo UNIQUAC. Estes parâmetros foram estimados, utilizando os dados de ELV (equilíbrio líquido-vapor) para o sistema binário água-fenol e em meios mais complexos contendo sal dissolvido. Na estimativa destes parâmetros foi utilizado o programa ESTIMA. Também foi feito o cálculo do Equilíbrio de Adsorção, utilizando o mesmo modelo. Os parâmetros estimados foram utilizados para o cálculo das constantes de adsorção do fenol em água e solução salina. Foi elaborado, então, um modelo para adsorção que relaciona a atividade da espécie adsorvida e do solvente. Os resultados obtidos mostram que o modelo proposto é tão questionável como os demais, quanto a sua representação e aos erros de estimação. O ponto favorável do modelo proposto é que, apesar da diversidade das fontes de dados utilizadas na estimação dos parâmetros, sua representação é satisfatória e coerente.

In this work, phenol isotherms were studied using an activated carbon commercially available. The isotherms were determined by adopting the Freundlich, Langmuir and Redlich-Peterson Models. The activity coefficients were calculated by the UNIFAC and UNIQUAC. These parameters were estimated from LVE (Liquid-Vapour Equilibrium) data of the binary water-phenol system and in saline solution. The ESTIMA software was used to estimate those parameters. The adsorption equilibrium calculations were performed with the same software. The estimated parameters were used to calculate the phenol adsorption constant in water and in saline solutions. A model was created in which the adsorbed species activity and the solvent are related to each other. The obtained results showed that the proposed model is just questionable as the others regarding its representation and estimative errors. One advantage is that, despite of the several different data sources used, its representation is satisfactory and coherent.

Introdução

O carvão ativo é amplamente utilizado para processos de descontaminação de efluentes devido a sua elevada área específica, porosidade, capacidade de adsorção e reatividade superficial (1). A remoção de fenóis, em meio aquoso, representa um bom exemplo (2). Por sua vez, na catálise o carvão ativo é usado, principalmente, como co-adsorvente inerte (3). A aplicação em fotocatalise é especialmente interessante para o nosso grupo de pesquisa.

O estudo do fenômeno de adsorção de moléculas em carvão ativo pode ser feito a partir de estimação preditiva, utilizando aproximações termodinâmicas para mecanismos de adsorção. Em sistemas em fase gasosa, leva-se em consideração a estrutura microporosa do sólido, interações dispersivas de baixa energia de London-Van der Waals e forças específicas de grande energia, associada às interações dipolares ácido-base (4). Em sistemas em fase líquida pode ser utilizado o modelo de Dubinin-Radushvich, modificado pela incorporação da contribuição de repulsão do potencial de poro através do modelo de Lennard-Jones. Neste caso, a não idealidade

da fase líquida é calculada a partir do modelo de coeficiente de atividade UNIFAC (5).

O modelo UNIFAC para o coeficiente de atividade utiliza parâmetros que caracterizam as interações entre pares de grupos estruturais em sistemas de não-eletrólitos, sendo largamente utilizados para prever os coeficientes de atividade em sistema que ainda não foram estudados experimentalmente, ou dos quais não se disponha de dados (6). Para sistemas envolvendo eletrólitos utiliza-se o modelo UNIQUAC adaptado, o qual foi desenvolvido para o cálculo da energia livre molar de Gibbs em excesso, g^E . Calcula interações de curto alcance entre as espécies a partir dos os conceitos de composição local, de área de interação e coordenação espacial. As interações de longo alcance são calculadas por um termo Debye-Hückel (7).

O objetivo deste trabalho é estudar a interação do fenol em carvão ativo e propor um modelo que relacione as contribuições das espécies presentes, na fase líquida, no processo de adsorção. Para tal, foram determinadas isotermas, adotando, inicialmente, o modelo de Freundlich. Para avaliação dos coeficientes de atividade foram usados: o modelo UNIFAC e o modelo UNIQUAC. Estes parâmetros foram estimados, valendo-nos de dados de ELV (equilíbrio líquido-vapor) para o sistema binário água-fenol e em meios mais complexos contendo sal dissolvido (8). Na estimativa destes parâmetros foi utilizado o programa ESTIMA (9). As isotermas de Langmuir e Redlich-Peterson também foram testadas.

Experimental

Isotermas de adsorção

Para a determinação das isotermas de adsorção foram utilizadas soluções de fenol da marca MERCK, PA. e carvão ativo tipo CKA da marca Brasilac, com área específica de 630-650 $m^2 \cdot g^{-1}$.

Cerca de 100 g de solução de fenol 250 $mg \cdot kg^{-1}$, preparada com água destilada, foi colocada em contato com 0,100g a 1,00g de carvão ativo (previamente lavado com água destilada) por 24 horas, com agitação eventual, em banho à temperatura de 20 ± 1 °C. Para o estudo em ambiente salino foi feita uma solução de fenol de mesma concentração a partir de uma solução de NaCl de 50,0 $g \cdot L^{-1}$. O processo de adsorção foi efetuado utilizando o procedimento anterior.

As análises, feitas para determinar a concentração de fenol no equilíbrio de adsorção, foram realizadas em espectrofotômetro Shimadzu UV-160 em $\lambda = 270$ nm.

Resultados e Discussão

Os dados obtidos das isotermas foram estudados com os modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson. As expressões correspondentes a estes modelos foram utilizadas conforme as Equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$q = \frac{m_{ad}^A}{m_{ab}} = k_F \cdot (C_{eq}^A)^n \quad \text{Equação 1}$$

$$q = \frac{m_{ad}^A}{m_{ab}} = k_L \cdot \frac{C_{eq}^A \cdot K_{ad,L}}{1 + C_{eq}^A \cdot K_{ad,L}} \quad \text{Equação 2}$$

$$q = \frac{m_{ad}^A}{m_{ab}} = \frac{k_1 \cdot C_{eq}^A}{1 + k_2 \cdot (C_{eq}^A)^m} \quad \text{Equação 3}$$

Nestas equações a simbologia adotada é:
- q – razão entre a massa da espécie A adsorvida e a massa de adsorvente utilizada;
- m_{ad}^A - massa da espécie A adsorvida;
- m_{ab} - massa de adsorvente utilizada;
- k_F – constante de Freundlich;
- n – expoente do modelo de Freundlich;
- C_{eq}^A - concentração da espécie A no equilíbrio;
- k_L – constante de Langmuir
- $K_{ad,L}$ – constante de equilíbrio de adsorção do modelo de Langmuir;
- k_1 , k_2 e m – constantes e parâmetro do modelo de Redlich-Peterson.

As constantes destes modelos foram estimadas utilizando o estimador de máxima verossimilhança do programa ESTIMA (fornece os valores dos parâmetros estimados e o desvio padrão da estimativa - σ). Os resultados estão reunidos na Tabela 1. Nesta tabela encontram-se os valores referentes ao erro de cada parâmetro ($1.96 \times \sigma$), considerando um intervalo de confiança de 95% e também o coeficiente de correlação (CC) entre os valores experimentais e os fornecidos pelo modelo, calculados com as constantes estimadas.

A Figura 1 mostra o comportamento típico dos sistemas estudados com os erros experimentais para as variáveis utilizadas, q e C_{eq}^A . Nesta figura apresenta-se a isoterma de Freundlich para o sistema sem sal incluindo: os pontos experimentais (com seus erros); a representação do modelo e as curvas dos limites mínimo e máximo para os valores dos parâmetros dentro do intervalo de confiança estabelecido em 95%, ou seja, os parâmetros tiveram seus valores máximos (valor estimado + $1.96 \times \sigma$) e mínimos (valor estimado - $1.96 \times \sigma$) substituídos no modelo.

As Figuras 2, 3 e 4 mostram os resultados para a adsorção de fenol no sistema água fenol sem sal, para os modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson, respectivamente.

Outro aspecto relevante deste trabalho diz respeito à estratégia de estimação de parâmetros. Os modelos utilizados para o cálculo dos coeficientes de atividade, para as espécies presentes na fase líquida, têm como variável independente, a concentração das próprias espécies. Caracteriza-se, também, por possuir um

elevado número de parâmetros, como a maioria dos modelos semi-empíricos. Desta forma, uma estratégia incremental de estimação foi utilizada. Partindo-se do sistema H₂O-HCl, para o qual se dispunha de mais pontos as interações entre as espécies H₂O/H₂O, H⁺/Cl⁻, H₂O/H⁺ e H₂O/Cl⁻ foram estimadas. A seguir foram utilizados os dados do sistema H₂O-NaCl para estimar as interações H₂O/Na⁺ e Na⁺/Cl⁻. Os experimentos isopiésticos e as medidas de atividade estão relacionados em Lobo & Quaresma (10). Neste ponto, todas as interações iônicas já estavam disponíveis. A avaliação dos resultados obtidos pode ser apreciada na Tabela 2.

Os resultados para o mesmo sistema com sal (NaCl) são apresentados na mesma ordem nas Figuras 5, 6, e 7.

Tabela 1: Resultados da estimação dos parâmetros dos modelos

Sem sal				
Modelo	Par.	Valor	Erro	CC
Freundlich	k _F	8.93E+00	2.89E-01	0.958
	n	4.77E-01	9.63E-03	
Langmuir	k _L	1.07E+02	8.03E+00	0.959
	K _{sat L}	3.14E-02	3.88E-03	
Redlich Peterson	k ₁	3.26E+00	2.10E-01	0.957
	k ₂	2.57E-02	1.07E-02	
	m	1.04E+00	7.21E-02	
Modelo Proposto	K _{sat}	7.61E+35	1.86E+32	0.948
	K _{FA}	1.07E-03	5.46E-04	
Com sal				
Freundlich	k _F	1.01E+01	3.56E-01	0.979
	n	4.66E-01	9.47E-03	
Langmuir	k _L	1.03E+02	2.12E+00	0.977
	K _{sat L}	3.97E-02	1.68E-03	
Redlich Peterson	k ₁	3.28E+00	1.41E-01	0.927
	k ₂	4.85E-03	2.91E-03	
	m	1.41E+00	1.23E-01	
Modelo Proposto	K _{sat}	3.82E+35	9.31E+31	0.978
	K _{FA}	1.44E-03	7.33E-04	

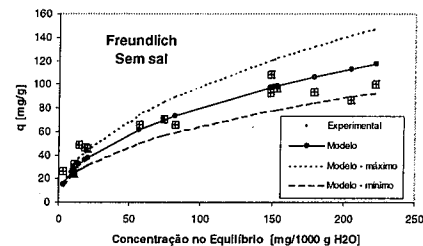


Figura 1. Adsorção de fenol em carvão ativo no sistema água/fenol sem sal – erros experimentais.

Devido à falta de dados de sistemas que contenham água, o composto orgânico e mais os eletrólitos a estimação dos parâmetros das interações entre o fenol e os eletrólitos não foi possível.

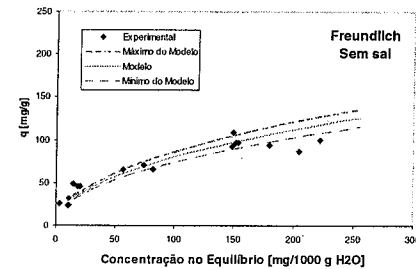


Figura 2. Adsorção de fenol em carvão ativo no sistema água/fenol sem sal, Modelo de Freundlich.

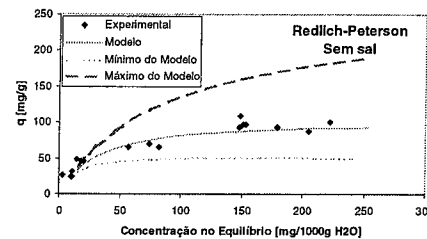


Figura 3. Adsorção de fenol em carvão ativo no sistema água/fenol sem sal - Modelo de Langmuir.

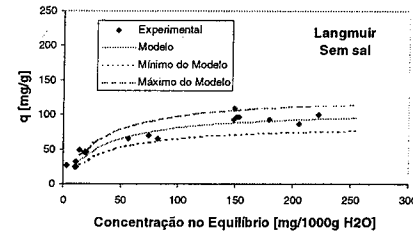


Figura 4. Adsorção de fenol em carvão ativo no sistema água/fenol sem sal - Modelo de Redlich-Peterson.

Tabela 2 Avaliação da estimação dos parâmetros de interação das espécies iônicas com a água

Sistema	cc	sdq	np
H ₂ O HCl	0.98636	3.60·10 ⁻²	144
H ₂ O NaCl	0.99881	8.28·10 ⁻⁴	38

(cc = coeficiente de correlação entre os valores estimados e os valores experimentais; sdq = soma dos desvios quadrados; np = número de pontos experimentais utilizados)

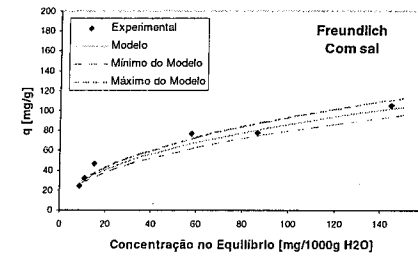


Figura 5. Adsorção de fenol em carvão ativo no sistema água/fenol com sal. Modelo de Freundlich.

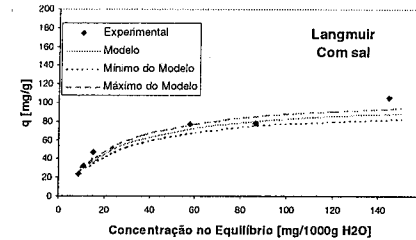


Figura 6. Adsorção de fenol em carvão ativo no sistema água/fenol com sal - Modelo de Langmuir.

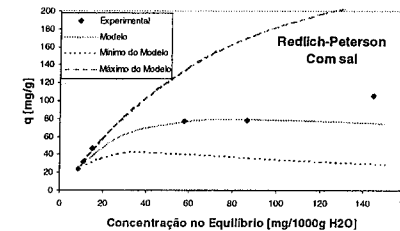


Figura 7. Adsorção de fenol em carvão ativo no sistema água/fenol com sal - Modelo de Redlich-Peterson.

Um estudo de sensibilidade demonstrou que estes parâmetros, em conjunto com o de interação água/fenol, são muito importantes na descrição do comportamento do sistema. Assim sendo, foi feita uma avaliação preliminar das interações da água com o fenol utilizando-se apenas o modelo UNIFAC.

Tabela 3: Parâmetros UNIQUAC estimados para utilização nos cálculos da atividade

Espécies	H ₂ O	Na ⁺	Cl ⁻	fenol	R	Q	z
H ₂ O	-17.585	-440,120	-2.938	-975.321	0,920	1,400	10
Na ⁺	-	7937.500	-547.870	0,0	11,040	5,573	10
Cl ⁻	-	-	17800,000	0,0	0,968	0,990	10
fenol	-	-	-	473.815	3,552	2,680	10

De posse destes, os parâmetros UNIQUAC para o sistema água/fenol também foram estimados. A atividade da água e do fenol nos sistemas estudados foi avaliada como se os efeitos fossem independentes. O conjunto de parâmetros obtidos por estimação, pode ser apreciado na Tabela 3.

A formulação adotada neste trabalho para o modelo UNIQUAC estendido para eletrólitos e a mesma proposta por Cardoso (11).

Os parâmetros referentes às interações com o H⁺ estão reservados para uma futura utilização, onde a dissociação dos ácidos a serem estudados será considerada. Ainda estão sendo realizados esforços de pesquisa bibliográficas na busca de dados de sistemas que contenham o fenol em solução em conjunto com os eletrólitos em questão.

A estratégia de estimação, como um todo, pode ser mais bem visualizada na Figura 8.

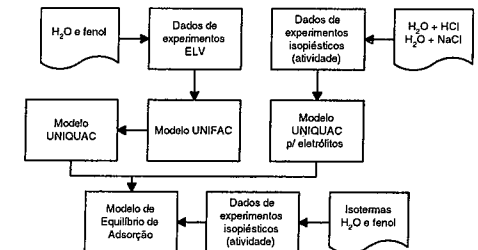


Figura 8: Estratégia de estimação dos parâmetros.

O resultado principal deste trabalho será apresentado a seguir junto com o modelo desenvolvido para a adsorção levando em consideração a atividade das espécies em solução em vez de considerar as concentrações.

O modelo desenvolvido e proposto neste trabalho foi obtido por aplicação de conceitos básicos de adsorção, resultando na expressão matemática mostrada na Equação 4.

$$q = \frac{M_A \cdot S \cdot \gamma}{N_{Av} \cdot A_p \cdot (a_{H_2O})^{nh} + a_A \cdot K_{ad}} \quad \text{Equação 4}$$

- Onde:
- M_A – massa molar da espécie que está sendo adsorvida, g·mol⁻¹;
 - S – superfície específica do adsorvente, m²/g;
 - N_{Av} – número de Avogadro, mol⁻¹;
 - A_p – área projetada da molécula do ácido que está sendo adsorvido, m²;
 - a_A – atividade do ácido carboxílico na solução no equilíbrio;
 - a_{H₂O} – atividade da água no equilíbrio;
 - nh – número de molécula de água envolvidas no equilíbrio de solvatação de A;

- η - fator para os sítios disponíveis em relação à área;
 - K_{ad} - a constante de equilíbrio de adsorção, para as escalas de atividade em fração molar.

A Equação 4 pode ser manipulada para tornar-se a Equação 5 onde alguns parâmetros foram reunidos na constante K_{EA} , segundo a Equação 6, e a função foi linearizada.

$$\frac{(a_{H_2O})^{th}}{a_A} = K_{EA} \cdot K_{ad} \cdot \frac{1}{q} - K_{ad} \quad \text{Equação 5}$$

$$K_{EA} = \frac{M_A \cdot S \cdot \eta}{N_{H_2O} \cdot A_p} \quad \text{Equação 6}$$

Resumindo as etapas de cálculos, realizados para o modelo proposto, tem-se:

- estimativa dos parâmetros para o modelo UNIQUAC;
- avaliação das atividades das espécies utilizando o modelo UNIQUAC;
- estimativa das constantes K_{EA} e K_{ad} , utilizando as atividades calculadas;
- avaliação da representação em relação às isotermas experimentais;
- comparação do valor de K_{EA} estimado com aquele calculado a priori.

Para este trabalho o número de moléculas de água envolvidas no equilíbrio de solvatação do fenol foi considerado igual 1. Todavia não se descarta a necessidade de trabalhos futuros para a determinação mais adequada deste parâmetro. Os valores das constantes do modelo proposto neste trabalho, que foram obtidos por estimativa, estão incluídos na Tabela 1.

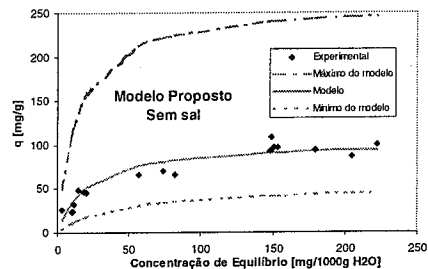


Figura 9. Adsorção de fenol em carvão ativo no sistema água/fenol com sal - Modelo de proposto.

Nas Figuras 9 e 10 são apresentados os resultados obtidos com o modelo proposto na adsorção do fenol no carvão ativo estudado.

Um aspecto positivo e útil do modelo proposto é a possibilidade de observar a mudança de comportamento na adsorção segundo a faixa de concentração. Para um modelo como Freundlich a adsorção foi sempre maior no sistema com sal, indicando claramente um comportamento de deslocamento da fase líquida (*salting*

out) pela concentração salina em toda a faixa estudada. Este comportamento pode ser observado na Figura 11.

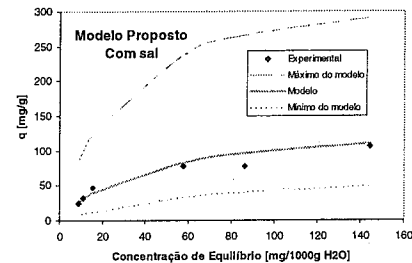


Figura 10. Adsorção de fenol em carvão ativo no sistema água/fenol com sal - Modelo de proposto.

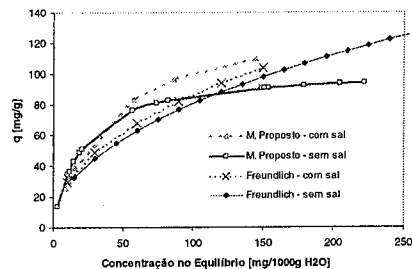


Figura 11. Comparação do comportamento dos modelos Freundlich e Proposto nos sistemas água/fenol sem e com sal.

Em contrapartida o modelo proposto indica uma mudança na preponderância dos efeitos, como observado também na Figura 11.

A comparação dos resultados de todos os modelos para o sistema água/fenol sem e com sal, respectivamente mostrados nas Figuras 12 e 13, indica que o modelo proposto é tão questionável como os demais quanto a sua representação e quanto aos erros de estimativa devidos, principalmente, à correlação de estimativa existente entre os parâmetros.

O que pesa a favor do modelo proposto é que: apesar da diversidade das fontes de dados utilizadas na estimativa dos parâmetros sua representação é satisfatória e coerente.

Portanto, a estratégia de estimativa de parâmetros funcionou a contento e possibilitou a utilização de um modelo com muitos parâmetros dentro de uma faixa conhecida de erros.

Alguns esforços adicionais são ainda necessários para minimizar estes impactos e ampliar sua utilização de uma forma mais exata. A sua capacidade de predição qualitativa deverá ser testada de forma mais abrangente.

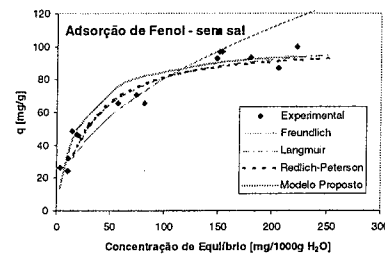


Figura 12. Comparação entre todos os modelos estudados no sistema água/fenol sem sal.

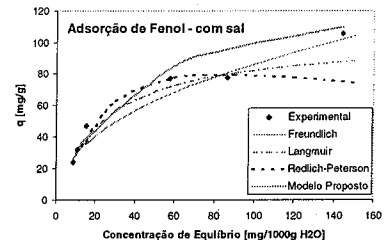


Figura 13. Comparação entre todos os modelos estudados no sistema água/fenol com sal.

A partir do momento que se disponha dos coeficientes binários de interação será possível verificar a capacidade preditiva do UNIQUAC avaliando sistemas com moléculas mais complexas. Esta possibilidade constitui uma formidável ferramenta para a avaliação do comportamento de certos poluentes e de seus estudos de tratabilidade por adsorção e por processos oxidativos avançados (Fenton, fotocatálise etc.).

A comparação dos resultados obtidos com dados de outros trabalhos, que também fizeram experimentos de adsorção de fenol em carvão ativo, é muito difícil, pois as propriedades do carvão utilizado e as faixas de concentração não são as mesmas. Na Tabela 4 os resultados estão comparados com os de Matos et al.(3), nas unidades adequadas, para o modelo de Langmuir. Na Tabela 5 os resultados são comparados aos de Roostaei & Tezel (12). Ambas comparações são para os sistemas sem sal.

Tabela 4: Comparação com os resultados de Matos et al.(3)

Área específica	m ² /g	Este trabalho	Matos et al.(3)
K_{ad}	L/mol	1,20E+04	1,42E+05
n_T	mol	7,55E-01	1,94E-05

Tabela 5: Comparação com os resultados de Roostaei & Tezel (12)

Área específica	m ² /g	Este trabalho	Roostaei & Tezel (12)	
Freundlich	k_F	(mg/g)/(L/mg) ⁿ	8,93E+00	3,70E+01
	n		4,77E-01	4,20E-01
Langmuir	k_L	mg/g	1,07E+02	3,09E+02
	$K_{sat,L}$	L/mg	3,14E-02	5,33E-02

Conclusões

O modelo proposto consegue representar bem o sistema estudado. A estratégia de estimativa de parâmetros funcionou bem, apesar dos erros acumulados na estimativa. A qualidade da representação é comparável com a dos modelos já estabelecidos. Existe a necessidade de realização de mais experimentos para a consolidação da abordagem proposta.

Agradecimentos

Agradecemos a UERJ pela bolsa de iniciação científica da aluna Marcela de Souza Leite. Agradecemos também a Direção da Faculdade de Tecnologia da UERJ pelo apoio logístico e financeiro.

Referências Bibliográficas

1. M. M. Dubinini, V.V. Serpoink *Carbon*, **1981**, *19*, 402.
2. S. Barton, m. J. B. Holland, J. E. Koresk *Carbon*, **1984**, *22*, 265.
3. J. Matos, J. Laine, J.M., Herrmann *Ap.Catal. B* **1998**, *18*, 281.
4. C. Herry, M. Baudu, D. Raveau *Carbon*, **2001**, *39*, 1879.
5. S. Ismadji, S. K. Bhadia *Carbon*, **2001**, *39*, 1237.
6. S. I. Sandler. *Chemical and Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, **1989**.
7. D. S. Abrams, J.M. Prausnitz *AIChE Journal*. **1975**, *21*, 116.
8. B. F.Poling., J. M.Prausnitz, P. O'Connell., *The Properties of Gases and Liquides*, McGraw-Hill, New York, **2000**.
9. F. B. Noronha, J. C. Pinto, J. L.Monteiro, M. W. Lobão, T. J. Santos, *ESTIMA - Pacote Computacional para Estimativa de Parâmetros e Projeto de Experimentos*, Relatório Interno PEQ - COPPE, UFRJ, **1993**.
10. V.M.M. Lobo e J.L. Quaresma, *Handbook of Electrolyte Solutions, Parts A and B*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, **1989**.
11. M.J.E. de M. Cardoso, *Fluid Phase Equilibria*; **1987**, *33*; 315.
12. N. Roostaei, F.H. Tezel, *J. Environ. Manag.*, **2004**, *157*, 164.



Optimización por Diseño de Experimentos, de la funcionalización de Metano empleando Etano como co-reactante

Oscar A. Anunziata* y Jorgelina Cussa

¹Grupo Físicoquímica de Nuevos Materiales, Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ), Facultad Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, CC36 – Suc16 (5016) – Córdoba-Argentina - Te I-FAX: 54-351-4690585

*email: oanunziata@scdt.frc.utn.edu.ar

Resumen-Abstract

La Metodología Diseño de Experimento - Superficie de Respuesta – se utiliza en este trabajo para modelar y optimizar la reacción de transformación catalítica de Metano (C1) activado con Etano (C2) en hidrocarburos superiores sobre zeolita del tipo Zn-ZSM. La aplicación de esta metodología nos permitió un mejor entendimiento de la influencia de los distintos factores (tiempo de reacción (TOS), velocidad espacial de C2 - (GHSV-C2), fracción molar de C1, C1/C1+C2: (XC1) y Temperatura de reacción) en la Conversión de C1, reduciendo los costos operativos; logrando eficiencia y eficacia deseada en toda investigación y proceso. El Diseños Box-Behnken fue desarrollado a fin de obtener una respuesta, definiendo las Superficies de Respuestas, encontrando la mejor combinación de los distintos parámetros para optimizar el proceso. Los resultados indicaron que la Temperatura de reacción, la XC1 y la interacción TOS-Temperatura tienen la mayor influencia sobre la conversión de C1, lo que esta de acuerdo con los resultados experimentales reportados con anterioridad por nosotros

Experiment Design – Response Surface is used to model and to optimize the catalytic reaction of Methane (C1) activation with Ethane (C2) into higherr hydrocarbons over Zn-containing zeolite material. The application of this methodology allowed us to a better understanding of the influence of the different factors (time on stream (TOS), spatial velocity -Gas Hour space velocity of C2- (GHSV-C2), molar fraction of C1/C1+C2: (XC1) and reaction time) on the C1 Conversion, reducing the operation costs, achieving efficiency and effectiveness wanted in all investigation and process. Box-Behnken Design was development to obtain a response; the Responses Surfaces were defined, finding the best combination in the reaction parameters in order to optimize the process. The results indicated that the reaction time, the XC1 and the TOS-Temperature interactions have the great influence on C1 conversion in agree with the experimental results reported by us.

Introducción

El gas natural constituye una gran fuente de energía, considerado como fuente alternativa de combustible y de otros productos petroquímicos. El metano (C1) es el compuesto principal del gas natural (> 90%), siendo un compuesto muy estable por lo que la activación y la conversión directa del C1 es un gran desafío en la ciencia de la catálisis. La conversión del metano bajo condiciones no-oxidantes es termodinámicamente desfavorable, sin embargo se ha obtenido una alta selectividad bajo estas condiciones. Pierella y col. (1),

reportaron una conversión a hidrocarburos aromáticos (HA) de 10-40 mol% C1. Anunziata y col. (2), reportaron que en la activación de C1 con LPG, los principales productos obtenidos eran HA en todo el rango de XC1 estudiado (0,4-0,85), alcanzando excelentes niveles de conversión de C1 (10-45%).

El Diseño Estadístico de Experimentos es el proceso de planear un experimento para obtener datos apropiados que puedan ser analizados mediante métodos estadísticos, con objeto de producir conclusiones válidas y objetivas. El propósito de todo experimento incluye la

descripción de la respuesta y el tratamiento de los factores.

La metodología superficie de respuesta (RSM) fue formulada originalmente por Box y Wilson (3). RSM (4) es un modelo útil para estudiar con pocas experiencias el efecto de varios factores que influyen sobre la respuesta. La RSM es clasificada como un método simultáneo, siendo utilizado en la etapa de optimización propiamente dicha. Su aplicación permite seleccionar la combinación de niveles óptimos hacia la obtención de la mejor respuesta para una situación dada.

Una de las ventajas más útiles de la curva de respuesta es visualizar la respuesta para todos los niveles de los factores experimentales (4). En la RSM se realizan planeamientos factoriales y se ajustan los resultados usando modelos matemáticos. Estas etapas se conocen como etapa de diseño y de desplazamiento, respectivamente; éstas se repiten varias veces, explorando la superficie de respuesta obtenida en la dirección de la región del punto óptimo deseado.

La optimización de la reacción de transformación catalítica de Metano (C1) activado con Etano (C2) en hidrocarburos aromáticos sobre zeolita del tipo Zn-ZSM, estudiando el efecto de 3 parámetros de reacción han sido informados recientemente por nosotros (5). En el citado estudio se determinaron las mejores condiciones de reacción para los parámetros y niveles estudiados. Se lograron conversiones de C1 mayores al 40%, sin alcanzar el valor óptimo de reacción. A fin de mejorar la optimización, investigamos la influencia de un cuarto parámetro, la Temperatura de reacción, a partir de nuevos datos experimentales.

De este modo, en el presente trabajo aplicamos RSM para optimizar la reacción de transformación catalítica de Metano (C1) activado con Etano (C2) en hidrocarburos aromáticos sobre zeolita del tipo Zn-ZSM. El diseño contiene 4 factores variados simultáneamente a distintos niveles con el objetivo de obtener su respuesta. La optimización es función de los siguientes factores: tiempo de reacción (TOS), velocidad espacial de C2 - (GHSV-C2), fracción molar de C1, C1/C1+C2: (XC1) y Temperatura de reacción, trabajado a una Presión Total de 1 atm. Los mismos fueron cuidadosamente seleccionados basados, teniendo en cuenta la influencia de la variación de los citados parámetros de reacción y los resultados informados previamente (5). El principal objetivo es definir las superficies de respuestas, encontrando la mejor combinación de los parámetros de reacción para optimizar el proceso, recurriendo a la aplicación de la metodología diseño de experimentos.

Experimental

Materiales y Métodos

1. Condiciones de Reacción

Metano + Etano: Las reacciones fueron realizadas sobre un catalizador Zn-ZSM-11, en un reactor de cuarzo

de flujo continuo con un diámetro interno de 10 milímetros, a presión atmosférica y a distintas temperatura sobre Zn-ZSM-11 (Si/Al = 17; 2,5 % en peso de Zn²⁺ como contra ión). Los productos fueron retirados periódicamente del reactor y analizados on-line en un equipo de cromatografía gaseosa equipado de un detector FID. Los siguientes reactivo fueron utilizados como alimentación: metano de alta pureza (99,97%) y etano (99,997%) provisto por AGA. Los productos de reacción fueron analizados usando una columna de 2 m Porapak Q de 2 m [1].

2. Factores

Las variables estudiadas fueron: TOS, GHSV del etano, fracción molar de C1/C2+C1 y temperatura de reacción. Las razones de los niveles elegidos son:

TOS: Los valores de la TOS fueron tomados teniendo en cuenta la conversión de C1 alcanzada. Con un mínimo de 5% de conversión y con una conversión máxima en la cuál no se muestra la desactivación del catalizador. Así, 20, 40 y 60 minutos se seleccionan como TOS.

GHSV-C2: Los valores de velocidad espacial de C2 fueron elegidos de acuerdo a informes anteriores (6), donde el C2 solamente genera las especie reactiva (etil-carbenio, eteno, etc., y productos aromáticos livianos) que pueden interactuar con el C1 para activarlo. Así, los límites son: 810; 1525; 2240 (ml/g h).

Fracción Molar de C1: La fracción molar C1/C1+C2 fue seleccionada en función de la conversión C1. Por encima de 0,8, el C1 no es activado, alrededor 0,4, la conversión C1 es alta pero la conversión más alta es cerca de 0,8.

Temperatura de Reacción: De acuerdo a resultados anteriores mostrados por nosotros (6-7), el límite superior seleccionado es 580°C dado que a 600°C el etano se convierte en fase gaseosa homogénea. El límite más bajo es 520°C según la conversión C1, que es insignificante incluso en presencia del C2 como co-reactivo.

3. Diseño de Experimento – Superficie de Respuesta

Con el fin de realizar una exploración de la zona de condiciones de operación óptima, se efectuó un análisis estadístico previo utilizando los datos existentes y ya publicados por este grupo (5). El análisis de este primer estudio nos genero superficies de respuestas precursoras que fueron usadas como punto de partida.

Los niveles de TOS, GHSV_C2, XC1 y temperatura de la reacción se muestran en la tabla 1. Los factores fueron codificados para un mejor tratamiento de los datos. (el valor mas alto toma el valor +1, el valor central toma el valor 0 y el valor bajo toma el valor -1). En este estudio, fue aplicado un diseño de Box-Behnken; ver tabla 2. Este diseño, con los 27 datos experimentales, fue analizado con los soft estadísticos: Statgraphics y Statistica.

Tabla 1. Niveles codificados y decodificados de los factores.

Niveles codif.	TOS (minutos)	GHVS-C2 (m/g h)	XC1	Temp. de reacc. (°C)
(-1)	20	810	0.4	520
(+1)	60	2240	0.8	580
(0)	40	1525	0.6	550

Tabla 2. Diseño Box-Behnken completo.

Exp.	Factores Codificados				Resp. C1 Conv.
	X1	X2	X3	X4	
1	-1	1	0	0	16.25
2	0	0	1	1	11
3	0	0	1	-1	1.4
4	1	-1	0	0	26.67
5	0	0	0	0	21.78
6	-1	-1	0	0	17.64
7	0	0	-1	1	29.1
8	0	0	-1	-1	13.4
9	1	1	0	0	16.6
10	1	0	0	1	30.2
11	0	0	0	0	20.3
12	0	-1	1	0	11.77
13	-1	0	0	1	44.5
14	0	1	-1	0	31.78
15	0	1	1	0	1.7
16	-1	0	0	-1	3.2
17	1	0	0	-1	26.8
18	0	-1	-1	0	41.8
19	0	-1	0	-1	19
20	0	-1	0	1	35.6
21	1	0	1	0	6.6
22	0	1	0	1	37.9
23	1	0	-1	0	36.68
24	0	0	0	0	21
25	-1	0	1	0	6.78
26	-1	0	-1	0	36.84
27	0	1	0	-1	18
28	0	0	0	0	22.1
29	0.02	-0.05	-0.25	0.18	25.0
30	-0.01	-0.09	-0.5	0.36	29.4
31	-0.05	-0.13	-0.75	0.55	35.2
32	-0.13	-0.16	-1	0.75	42.1
33	-0.24	-0.19	-1.25	0.97	40.2

Resultados y Discusión

Diseño:

El Diseño Box-Behnken completo es mostrado en la tabla 2. El análisis de la varianza (ANOVA) (4) investiga simultáneamente las diferencias existentes entre las medias de varias poblaciones y se puede considerar como un procedimiento para comparar si el tratamiento aplicado a las unidades experimentales ha modificado a la población de la cual se extrajo la muestra, de tal manera que ya no se tiene una, sino varias poblaciones (3). El ANOVA sub-divide la variabilidad de la conversión de C1 para cada efecto. Luego examina la significancia estadística para cada efecto comparando la media de cuadrados contra una estimación del error experimental. El resultado obtenido por el análisis ANOVA se muestra en la Tabla 3.

TABLA 3. Análisis de la varianza (ANOVA)

Source of variation	Sum Of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A: Factor A	28.0296	1	28.0296	0.58	0.4570
B: Factor B	76.2558	1	76.2552	1.58	0.2267
C: Factor C	1883.76	1	1883.76	39.06	0.0000
D: factor D	945.188	1	945.188	19.60	0.0004
AB	18.8356	1	18.8356	0.39	0.5408
AC	0.0001	1	0.0001	0.00	0.9989
AD	359.103	1	359.103	7.45	0.0149
BC	0.0006	1	0.0006	0.00	0.9972
BD	2.7225	1	2.7225	0.06	0.8152
CD	9.3025	1	9.3025	0.19	0.6664
Total error	771.729	16	48.233		
Total (corr.)	4094.93	26			

En este caso, 3 efectos son significativamente diferentes de cero al 95.0% de nivel de confianza. (Este valor p-value se muestra en negrita, ver Tabla 3). Estos factores son: el factor C (XC1), el factor D (temperatura) y la interacción entre los factores A-D (TOS y temperatura). El valor estadístico R-Squared (3) indica que el modelo ajustado explica el 81.15% de la variabilidad en la conversión de C1. En este caso, este valor indica que el modelo explica el 81% de la variación total. El estadístico R-Squared ajustado, el cual es más apropiado para comparar modelos con distinta cantidad de variables independientes, es 69.37%. El valor del R-Squared ajustado es también muy elevado, lo que indica una alta significación del modelo.

Como podemos ver en la tabla 4, los parámetros que producen los efectos más elevados son: el factor C (XC1 = -25), el factor D (Temperatura = 18) y la interacción AD (TOS-Temperatura = -19). El signo positivo en el

efecto significa que el cambio desde el nivel inferior al superior implica un crecimiento en la conversión de C1, mientras que el signo negativo significa que el cambio desde el nivel inferior al superior implica un decremento en la respuesta.

Tabla 4. Efecto estimado para la Conversión de C1.

Factor	Efecto
A: Factor A	3.06
B: Factor B	-5.04
C: Factor C	-25.06
D: Factor D	17.75
AB	-4.34
AC	-0.01
AD	-18.95
BC	-0.025
BD	1.7
CD	-3.05

Según los primeros resultados experimentales y los datos obtenidos por el diseño aquí presentado, fue necesario realizar seis nuevas reacciones catalíticas (Ascenso), con el propósito de encontrar un área óptima de operación para aumentar la conversión de C1.

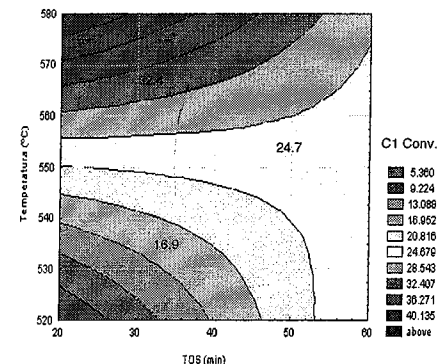


Figura 1. Superficie de Respuesta ajustada para el diseño. Conversión de C1 como función de las variables TOS y Temperatura.

Los experimentos se llevaron a cabo a lo largo de la trayectoria de máximo ascenso para la conversión (desde el centro de la región experimental), a lo largo de la cual la respuesta estimada cambia lo más rápidamente posible para cambios más pequeños del factor experimental. Los contornos de las superficies de respuestas estimadas, obtenidas en este diseño, se presentan en las Figuras 1 a 5. A fin de una mejor interpretación de las superficies se presentan con los valores decodificados y en forma bidimensional, en donde cada banda representa la misma conversión (iso-conversión) lo que permite una fácil detección del punto óptimo.

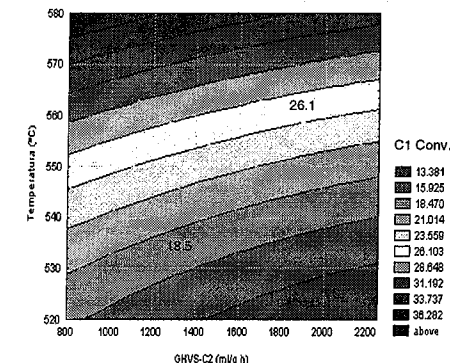


Figura 2. Superficie de Respuesta ajustada para el diseño. Conversión de C1 como función de las variables GHVS_C2 y Temperatura.

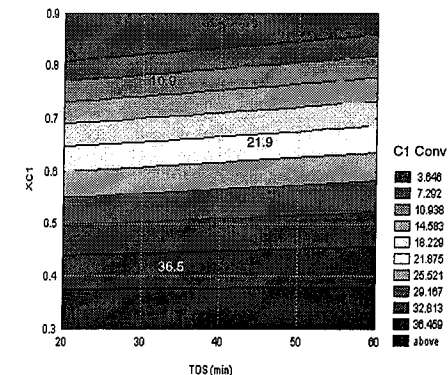


Figura 3. Superficie de Respuesta ajustada para el diseño. Conversión de C1 como función de las variables TOS y XC1.

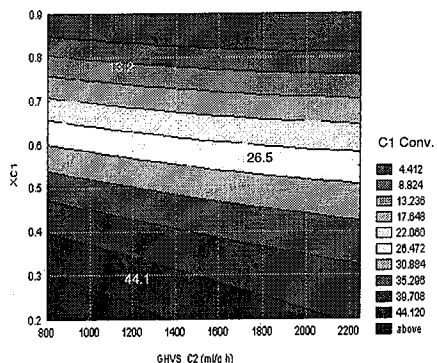


Figura 4. Superficie de Respuesta ajustada para el diseño. Conversión de C1 como función de las variables GHVS_C2 y XCI.

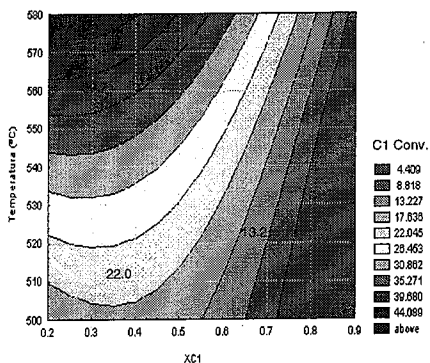


Figura 5. Superficie de Respuesta ajustada para el diseño. Conversión de C1 como función de las variables XCI y Temperatura

La metodología estadística aplicada en este trabajo y el análisis de los factores, permiten sugerir las mejores condiciones de operación para esta reacción. Proponemos como valores óptimos de las variables, los siguientes:

- Factor A = TOS: 20-40 min
- Factor B = GHVS-C2: 810 - 1200 ml/g h
- Factor C = XCI: 0.2-0.4
- Factor D = Temperatura de reacción: 550-580 °C

Con el fin de corroborar los resultados estadísticos realizamos nuevas evaluaciones catalíticas y los resultados experimentales se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Conversión de C1 en las condiciones óptimas de reacción.

Exp.	TOS (min)	GHVS_C2 (ml/g h)	XCI	Temp. (°C)	C1 Conv. (mol % C)
1	20	810	0.2	550	48.6
2	40	1200	0.2	580	50.5
3	40	810	0.4	550	50.0
4	20	810	0.4	580	50.4

Como puede verse, los resultados mostrados en la Tabla 5 permiten obtener los valores óptimos de las condiciones de reacción, basados en el análisis estadístico. Con estos datos alcanzamos una conversión de C1 elevada. Es interesante marcar que llegamos a estas conclusiones considerando la influencia de las variables por separado y sus principales interacciones.

Además de acuerdo a los datos indicados en la tabla 5 la conversión de C1 aumenta con la temperatura y el TOS. Sin embargo, en función de resultados previos (6,7), a temperaturas más altas de reacción tales como 700°C, el C2 se transforma solamente en fase gas. Al mismo tiempo cuando el TOS aumenta por encima de los niveles de los factores seleccionados por nosotros (por ejemplo 100 minutos), el catalizador comienza a desactivarse más rápidamente, disminuyendo la conversión C1 y C2.

Conclusiones

Se empleó un diseño de experimento con el fin de optimizar la conversión de C1. El modelo estadístico aplicado en este trabajo es una herramienta de gran alcance para interpretar el proceso total desde parámetros multivariados.

Según la metodología estadística aplicada en este trabajo, se identificaron las mejores condiciones de operación. La conversión de C1 (mol % C) mas alta fue alcanzada trabajando en estas condiciones. De la misma manera, la metodología estadística indica que, los efectos más elevados son producidos por los factores XCI, temperatura de reacción y la interacción TOS-Temperatura.

Desde punto de vista catalítico, y según resultados anteriores mostrados por nosotros sobre la activación de C1 con C2 (6, 7), el mecanismo de la reacción parece ser del tipo Rideal. El etano es adsorbido sobre la superficie del catalizador generando especies adsorbidas activas, las cuales son impactadas por el C1 desde la fase gas.

Como el transcurso de la reacción modelada por un tipo Rideal ocurre con una especie adsorbida y otra fisiorbida o en fase gas, la velocidad de reacción aumenta con la presión parcial de la especie de la fase gas y con el número de especies quimisorbidas.

Teniendo en cuenta que la presión total es de 1 atm., los resultados estadísticos sugieren que a XCI entre 0.4 - 0.6 permite la existencia de suficientes cantidades de especies adsorbidas de C2's y óptimas presiones parciales de C1 para la reacción. Recordando que trabajamos a una presión total igual a 1 atmósfera, cuando la XCI aumenta a 0.8 esto influye negativamente haciendo que la cantidad de especies adsorbidas provenientes de C2 disminuyan.

Agradecimientos

A la Agencia Córdoba Ciencia de Argentina, por el soporte económico PID/2001-2005. Al CONICET Argentina, por el soporte económico PIP 02889/2003-2005. O.A.A. Investigador Independiente de CONICET J.C. Becaria Doctoral de CONICET

Referencias Bibliográficas

1. L.B. Pierella, L. Wang, O.A. Anunziata. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1997, 60 (1), 101.
2. O.A. Anunziata, G.A. Eimer, L.B. Pierella. *Catalysis Letters* 58 (1999) 235-239.
3. G.E.P. Box and K.B. Wilson, *On the experimental attainment of optimum conditions.* Journal Royal Statistical Society, Series B, 13, 1-45 (1951)
4. R.O. Kuehl. *Desing of experiments.* 2nd ed. Duxbury. (2000).
5. O.A. Anunziata, J. Cussa. Actas 2° Congreso MERCOSUR de Catálisis 2° MERCOCAT CONACA-CITEQ UTN, Argentina, (2003). 44.
6. O.A. Anunziata, G.A. Eimer, L.B. Pierella, *Applied Catalysis A: General*, 182 (1999) 267.
7. O.A. Anunziata, G.A. Eimer and L.B. Pierella. *Applied Catalysis A:General*, 190(2000)169-176.



OXIDAÇÃO TOTAL DO METANO: ESTUDO TEÓRICO ATRAVÉS DA CONSERVAÇÃO DA ORDEM DE LIGAÇÃO

Danieli Cristine Anversa¹ e Gustavo Paim Valença¹

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Processos Químicos, Cidade Universitária Zeferino Vaz- Distrito de Barão Geraldo, Campinas- SP, Brasil, CEP 13083-970 Fax (19) 3788-3965, e-mail: anversa@feq.unicamp.br, gustavo@feq.unicamp.br

Resumo-Abstract

RESUMO – O objetivo deste trabalho é estudar uma das seqüências de etapas elementares envolvida na reação de oxidação total do metano, sendo o entendimento destas etapas necessário para projetar catalisadores novos e mais eficientes para esta reação. Este trabalho está baseado no formalismo teórico denominado BOC-MP (conservação da ordem de ligação-potencial de Morse), desenvolvido por Shustorovich na década de 80. As equações deste formalismo estimam a entalpia adsorção (Q) das moléculas na superfície do catalisador, e também a energia de ativação (E) de etapas elementares da reação. Os valores calculados aproximam-se satisfatoriamente com os dados experimentais. Com os valores de entalpia de adsorção e energia de ativação é possível analisar todas as etapas elementares envolvidas na reação de oxidação total de metano, e sugerir a etapa determinante. Os resultados sugerem regiões ou domínios da entalpia de adsorção do átomo de carbono onde é possível encontrar o catalisador mais eficiente para esta reação.

ABSTRACT – The objective of the present work is to study the sequence of elementary steps involved in the total oxidation of methane. The understanding of elementary steps is necessary to design new and more efficient catalysts for this reaction. This work is based on the theoretical formalism called BOC-MP (bond order conservation-Morse potential), developed by Shustorovich in 80's decade. The formalism's equations estimate the enthalpy of adsorption (Q) of molecules on the catalyst surface, and also the activation energy (E) for elementary steps for the reaction. The calculated values agree satisfactorily with the experimental data. With the values of enthalpy of adsorption and activation energy it is possible to fully analyze the elementary step for the total oxidation of methane, and suggests the rate-determining step. This result suggests regions or domains of enthalpy of adsorption of carbon where it is possible to search for the most efficient catalyst for this reaction.

Introdução

O gás natural, que consiste em aproximadamente 80% de metano, tem recebido atenção especial devido ao seu potencial técnico, econômico e às inúmeras vantagens ambientais relacionadas à sua utilização. Um benefício ambiental do uso do gás natural consiste na emissão reduzida de CO na atmosfera. Porém, o CH₄ contribui cerca de vinte vezes mais do que o CO₂ para o efeito estufa, o que provavelmente será uma das grandes preocupações para o futuro (1). Uma possível solução para evitar o lançamento na atmosfera do metano não queimado é a combustão catalítica, que consiste na reação de oxidação na superfície do catalisador, sendo a importância desse processo relacionada à minimização da

poluição e na geração de energia (2-3). De acordo com a literatura, os catalisadores metálicos suportados, especialmente paládio, são muito eficientes para esta reação (4), sendo de extrema importância que o mesmo oxide totalmente o metano abaixo de 670 K, e permaneça ativo por muitos anos. Desta forma, a combustão catalítica, por apresentar várias vantagens na produção de energia quando comparado com a combustão convencional, vem sendo extensivamente estudada (5).

Dentre os diversos aspectos relevantes para o projeto de um catalisador que satisfaça às condições acima, deve-se destacar o estudo da cinética da reação de oxidação total do metano, sendo que uma forma de atingir esse objetivo é o estudo teórico dessa reação na busca de condições reacionais e de um catalisador ótimo (6-9).

Na maioria dos formalismos teóricos que tratam de adsorção e reações na superfície de sólidos é necessário construir, com técnicas mecânico-quânticas a partir das equações de onda, as espécies a serem adsorvidas bem como a superfície de adsorção. Só então obtêm-se os modelos para a adsorção, o que torna os resultados menos exatos e consome um tempo computacional elevado. Um formalismo matemático simples desenvolvido por E. Shustorovich (10-12) baseado na conservação da ordem de ligação e em potenciais de Morse (BOC-MP) parte de valores experimentais da adsorção de átomos sobre superfícies metálicas, fornecendo modelos para o cálculo da entalpia de adsorção e da energia de ativação de moléculas. Apesar de ser um sistema simples é possível calcular com o formalismo BOC-MP, valores de entalpia de adsorção e energia de ativação com erro inferior a 20% do valor experimental.

Outra vantagem do formalismo BOC-MP é não possuir parâmetros ajustáveis, ou seja, não é necessária a realização de modelagem matemática para a obtenção dos parâmetros do modelo. A desvantagem desse formalismo, no entanto, é a inexistência de valores da entalpia de adsorção para todas as espécies atômicas, bem como para os casos em que existem vários tipos de sítios ativos no catalisador.

O objetivo deste trabalho foi estudar uma das possíveis seqüências de etapas elementares envolvida na reação de oxidação total de metano, e com isto determinar a relação entre a energia de ativação de cada etapa elementar e a entalpia de adsorção do átomo de carbono. Através destes dados, realizou-se o estudo cinético da reação com o intuito de determinar o grau de cobertura de cada espécie sobre o catalisador, e também a taxa de reação.

Metodologia

Formalismo BOC-MP

Para calcular a energia de ativação das possíveis etapas elementares da oxidação total de metano, determinou-se as entalpias de adsorção das possíveis espécies adsorvidas. Na seqüência proposta, as prováveis espécies adsorvidas são: O, O₂, CH, CH₂, CH₃, CH₄, C, CO, CO₂, CO, OH e H.

Quatro fórmulas algébricas são utilizadas para calcular a entalpia de adsorção das espécies (10-12), dependendo do número de elétrons envolvidos na ligação com a superfície. Assim, a entalpia de adsorção de uma molécula AB calculado para adsorções fracas (espécies com octeto completo) é dada por:

$$Q_{AB} = \frac{Q_{0A}^2}{\left(\frac{Q_{0A}}{n} + D_{AB}\right)} \quad (1)$$

onde n é o número de coordenação da espécie adsorvida na superfície metálica, Q_{0A} é a entalpia mínima de adsorção da espécie A com o metal e D_{AB} é a energia de

ligação da molécula AB em fase gasosa, que é obtido da literatura (13).

Quando a adsorção é forte (espécies onde há dois ou mais elétrons desemparelhados localizados, tais como CH, CH₂, OH), a entalpia de adsorção é calculada por:

$$Q_{AB} = \frac{Q_A^2}{(Q_A + D_{AB})} \quad (2)$$

Para os casos onde a entalpia de adsorção assume valores intermediários (espécies onde há um elétron desemparelhado), a entalpia de adsorção é calculada como a média entre as entalpias de adsorção fraca e forte, ou seja:

$$Q_{AB} = \frac{1}{2} \left[\frac{Q_{0A}^2}{\left(\frac{Q_{0A}}{n} + D_{AB}\right)} + \frac{Q_A^2}{(Q_A + D_{AB})} \right] \quad (3)$$

No caso moléculas simétricas adsorvidas por dois átomos à superfícies metálica, tem-se:

$$Q_{A_2} = \frac{9}{2} \frac{Q_{0A}^2}{(3Q_{0A} + 8D_{A_2})} \quad (4)$$

Uma vez calculada a entalpia de adsorção das diversas espécies, o formalismo BOC-MP fornece os modelos para o cálculo das energias de ativação das reações elementares possíveis.

Para moléculas diatômicas adsorvidas diretamente na fase gasosa:

$$AB_g \rightarrow A_g + B_g$$

$$\Delta E_{AB,g} = \frac{1}{2} \left(D_{AB} - Q_{AB} - Q_A - Q_B + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} \right) \quad (5)$$

A energia de ativação da reação partindo da espécie adsorvida será:

$$\Delta E_{AB,s} = \Delta E_{AB,g} + Q_{AB} \quad (6)$$

A energia de ativação da reação reversa, ou seja, da reação de associação de espécies adsorvidas em moléculas adsorvidas, ou em fase gasosa, depende do sinal de $\Delta E_{AB,g}$. Assim:

$$\Delta E_{A-B,s} = \Delta E_{A-B,g} = Q_A + Q_B + \Delta E_{AB,g} - D_{AB} \quad (7)$$

se $\Delta E_{AB,g} > 0$

$$\Delta E_{A-B,g} = \Delta E_{A-B,s} - \Delta E_{AB,g} = Q_A + Q_B - D_{AB} \quad (8)$$

se $\Delta E_{AB,g} < 0$

As equações 5 à 8 foram usadas para calcular a energia de ativação (kJ mol⁻¹) das diversas etapas elementares em função da entalpia de adsorção (kJ mol⁻¹) do átomo de carbono. Escreveu-se as fórmulas de entalpia de adsorção das espécies envolvidas na reação em função da entalpia de adsorção do átomo de carbono, e combinou-as na equação da energia de ativação das etapas elementares da

reação(6). Assim, obteve-se gráficos para a variação da energia de ativação em função de Q_c para cada etapa elementar, obtendo regiões(ou domínios) onde pode-se encontrar um catalisador ótimo para a reação.

Análise cinética

Para a análise cinética da sequência proposta utilizou-se a aproximação do estado estacionário(14), onde os objetivos foram determinar o grau de cobertura de cada espécie sobre o catalisador e taxa de reação. Logo:

$$(r_1 - r_m) = (r_2 - r_m) = (r_3 - r_m) = (r_4 - r_m) = \dots = r \quad (9)$$

onde r_i é a taxa da etapa i na direção direta e r_m é taxa da etapa i na direção reversa.

A constante da taxa(k) de cada etapa elementar é obtida através da relação de Arrhenius, onde:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (10)$$

Os fatores pré-exponenciais(A) assumem valores de acordo com cada tipo de reação(15). Logo, as unidades da taxa de reação e da constante cinética dependem do tipo de reação que ocorre.

A energia de ativação é determinada através do formalismo teórico BOC-MP, como demonstrado anteriormente. Deve-se salientar que fisicamente a energia de ativação não pode assumir valores negativos, sendo que quando os modelos do formalismo BOC-MP fornecem valores negativos, estes são substituídos por zero.

Considerou-se que o número de sítios ativos por unidade de área do catalisador($[L] \text{ cm}^{-2}$) era de 10^{15} , sendo este o valor máximo admitido para esta concentração. Sabe-se que $[L]$ é a soma de todas as espécies adsorvidas envolvidas nas etapas elementares desta sequência proposta. Logo:

$$[L] = [*] + [*O] + [*O_2] + [*CH_3] + [*CH_2] + [*CH] + [*C] + [*CO] + [*CO_2] + [*CO_3] + [*OH] + [*H] \quad (11)$$

Utilizando a metodologia descrita anteriormente e as expressões das taxas referentes às etapas diretas e reversas, obteve-se um sistema de 13 equações não lineares com 13 incógnitas.

Com o sistema de equações não-lineares montado atribui-se diferentes valores de Q_c (cada valor de Q_c representa um catalisador), e desta forma, obteve-se valores para o grau de cobertura das espécies e para a taxa de reação em função de diferentes superfícies metálicas.

Resultados e Discussões

Análise da sequência de etapas elementares proposta

A partir de valores tabelados para a entalpia de adsorção entre o metal e o átomo de carbono, estipulou-se arbitrariamente uma faixa de estudo para a entalpia de adsorção do carbono entre 0 e 1200 kJ mol^{-1} . Esta estimativa compreende a inclusão de todos os metais existentes, conforme mostra os valores da Tabela 1.

Tabela 1-Entalpia de adsorção de carbono em algumas superfícies metálicas vazias(11)

Catalisador	$Q_c(\text{kJ mol}^{-1})$
Cu (110) e Ag(111)	500
Pt(111)	630
Ru(001)	635
Pd(111)	670
Ir(111)	705
Ni(111)	716
W(110) e Fe(110)	837

De acordo com a literatura(16), possíveis sequências são aquelas onde a reação ocorre através de sítios vazios, sítios cobertos por O ou por OH. Porém, em trabalhos anteriores(6) constatou-se que estas não foram sequências que apresentaram cinética condizente com os dados experimentais. A Tabela 2 apresenta a sequência de etapas elementares proposta neste estudo, onde considerou-se sítios vazios, cobertos por C, O e OH.

Tabela 2-Sequência de etapas elementares proposta

1	$2 \times (O_{2(g)} + * \leftrightarrow *O_2)$
2	$2 \times (*O_2 + * \leftrightarrow *O + *O)$
3	$(CH_{4(g)} + * \leftrightarrow *CH_4)$
4	$(*CH_4 + *C \leftrightarrow *CH_3 + *CH)$
5	$(*CH_3 + *C \leftrightarrow *CH_2 + *CH)$
6	$(*CH_2 + *C \leftrightarrow *CH + *CH)$
7	$4 \times (*CH + *C + * \leftrightarrow *C + *C + *H)$
8	$(*C + *O \leftrightarrow *CO + *)$
9	$(*CO + *O \leftrightarrow *CO_2 + *)$
10	$(*CO_2 + *O \leftrightarrow *CO_3 + *)$
11	$(*CO_3 \leftrightarrow CO_{2(g)} + *O)$
12	$2 \times (H_2O_{(g)} + *O + * \leftrightarrow *OH + *OH)$
13	$4 \times (*OH + *H \leftrightarrow H_2O_{(g)} + 2*)$

Os resultados obtidos para a sequência proposta estão mostrados nas Figuras 1, 2 e 3, que relacionam a energia de ativação(kJ mol^{-1}) em função de $Q_c(\text{kJ mol}^{-1})$ para cada etapa envolvida na reação. Como em cada superfície o valor de Q_c é diferente, um valor tomado na abscissa representa um catalisador diferente.

A Tabela 3 apresenta os valores de Q_c onde a energia de ativação da etapa reversa(E_m) assume valores menores do que E_d (energia de ativação da etapa direta), ou seja,

valores que determinam qual etapa será favorecida (formação ou decomposição).

Por exemplo, para as espécies $*CH_4 + *C$, a energia de ativação de dissociação(curva E4) será menor para valores maiores do que $Q_c = 360 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que a torna a etapa preferencial para a maioria dos metais relevantes para a reação em estudo. A mesma análise pode ser feita para as outras etapas apresentadas na Tabela 3.

As etapas elementares E1, E2 e E3 apresentaram valores de energia de ativação igual a zero para o intervalo $0 < Q_c < 1200 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nestes casos, deve-se considerar as pressões parciais e o grau de cobertura das espécies envolvidas, para que assim possa ser determinada a etapa preferencial.

Vale ressaltar que os valores de Q_c apresentados na Tabela 3 são os pontos onde ocorre a mudança da influência de uma etapa sobre a outra. Em valores muito próximos a esses, pode-se dizer que há uma coexistência entre as etapas possíveis e, à medida que há um distanciamento desses valores essas afirmações tornam-se mais evidentes.

Tabela 3-Valores de Q_c onde $E_m < E_d(\text{kJ mol}^{-1})$

Etapas(i)	$E_m < E_d$	Etapas(i)	$E_m < E_d$
1	-	8	$Q_c < 770$
2	-	9	$Q_c < 620$
3	-	10	$Q_c < 800$
4	$Q_c < 360$	11	$Q_c < 640$
5	$Q_c < 350$	12	$Q_c < 220$
6	$Q_c < 240$	13	$Q_c < 740$
7	$Q_c < 200$		

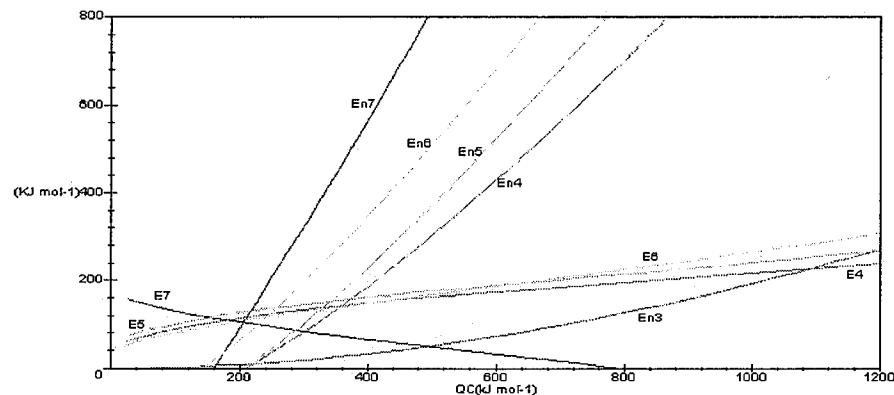


Figura 1-Etapas de formação e decomposição das espécies envolvidas na sequência de etapas proposta E3[($CH_{4(g)} + * \rightarrow *CH_4$)] E4[($*CH_4 + *C \rightarrow *CH_3 + *CH$)] E5[($*CH_3 + *C \rightarrow *CH_2 + *CH$)] E6[($*CH_2 + *C \rightarrow *CH + *CH$)] E7[$4 \times (*CH + *C \rightarrow 2C + *H)$] E8[$2 \times (*C + *O \rightarrow *CO + *)$] E9[$2 \times (*CO + *O \rightarrow *CO_2 + *)$]

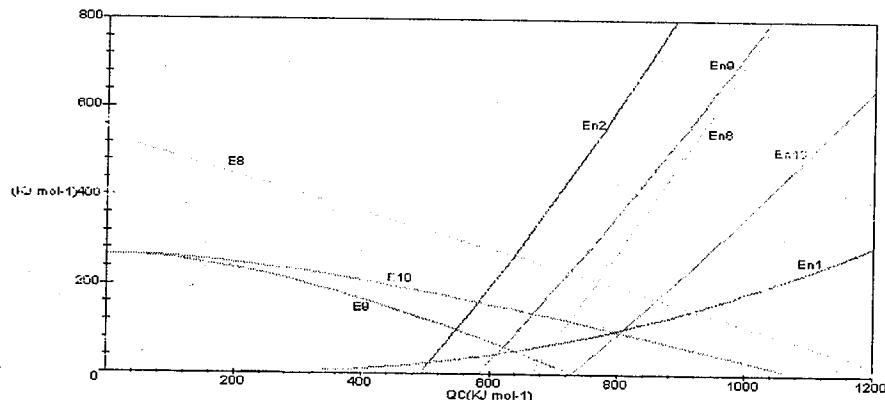


Figura 2-Etapas de formação e decomposição das espécies envolvidas na sequência de etapas proposta
 E1[2x(O_{2i}+*→*O_{2i})] En1[2x(*O_{2i}→O_{2i}+*)] E2[2x(*O_{2i}+*→*O+*O)] En2[2x(*O+*O→*O_{2i}+*)]
 E8[*CO+*→*C+*O] En8[*C+*O→*CO+*] E9[*CO₂+*→*CO+*O] En9[*CO+*O→*CO₂+*]
 E10[*CO₂+*→*CO+*O] En10[*CO+*O→*CO₂+*]

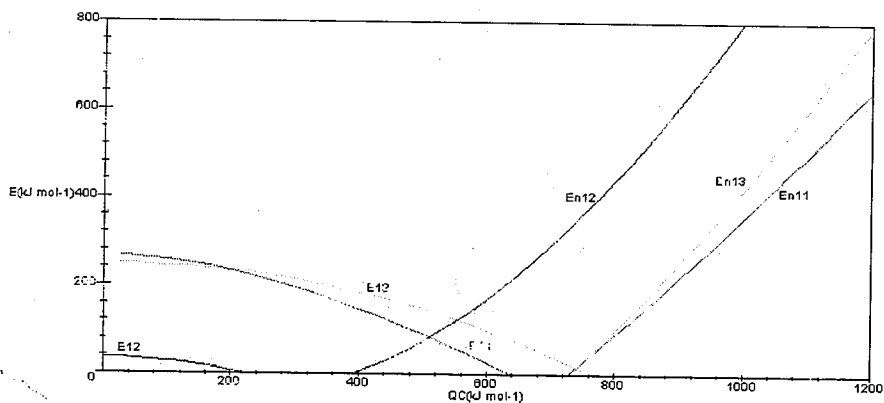


Figura 3-Etapas de formação e decomposição das espécies envolvidas na sequência de etapas proposta
 E11[*CO₂→CO_{2i}+*O] En11[(CO_{2i}+*O→*CO₂)] E12[2x(H₂O_i+*O+*→*OH+*OH)] En12[2x(*OH+*OH→H₂O_i+*O+*)]
 E13[4x(H₂O_i+2*→*OH+*H)] En13[4x(*OH+*H→H₂O_i+2*)]

Análise cinética

A análise cinética para a sequência proposta foi realizada para diferentes valores de entalpia de adsorção do carbono, que variaram de 650 à 720 kJ mol⁻¹. Para a faixa de Q_c estudada, as prováveis espécies adsorvidas para esta sequência foram [*C], [*OH], [*O] e [*CO₂], como mostra a Tabela 4.

Tabela 4-Média do grau de cobertura das espécies para a sequência proposta(cm²)

[*]=2,05×10 ⁻²	[*C]=9,98×10 ⁻⁴
[*O]=1,00×10 ⁵	[*CO]=1,76×10 ⁻⁶
[*O ₂]=1,83×10 ⁻¹	[*CO ₂]=1,71×10 ⁻⁴
[*CH ₄]=1,45×10 ¹	[*CO ₂]=8,16×10 ⁻⁴
[*CH ₂]=6,19×10 ¹	[*OH]=2,39×10 ¹²
[*CH ₃]=1,87×10 ¹	[*H]=3,85×10 ⁻²⁷
[*CH]=9,42×10 ⁰	

A taxa de reação(cm²s⁻¹) variou de valores que vão de 1,63×10⁻⁷ à 1,1×10⁻⁴, o que nos dá uma média de 2,61×10⁻⁵ cm²s⁻¹, correspondente a uma taxa de giro(TOR) de 2,61×10²⁰ s⁻¹.

De acordo com a sequência de etapas elementares apresentadas na Tabela 2, as etapas 1, 3, 10, 11, 12 e 13 são reversíveis, e as demais irreversíveis.

Considerando as relações de equilíbrio e a etapa quatro como sendo a determinante(etapa elementar mais lenta), obtém-se a expressão da taxa de reação, que é dada por:

$$r = \frac{K^I P_{CH_4}}{1 + K^{II} (P_{H_2O})^{1/2} (P_{O_2})^{1/4} + K^{III} (P_{O_2})^{1/2} + K^{IV} P_{CO_2}} \quad (12)$$

onde as constantes K^I, K^{II}, K^{III} e K^{IV} foram obtidas através das relações de equilíbrio das etapas reversíveis 1, 3, 10, 11, 12 e 13 e das constantes cinéticas envolvidas em cada etapa elementar.

Analisando o denominador da relação 12, e considerando que nas condições de reação a pressão parcial do O₂ é constante(2% CH₄ em excesso de ar), a expressão da taxa de reação pode ser aproximada por:

$$r = \frac{K^I P_{CH_4}}{K^{II} (P_{H_2O})^{1/2} + K^{IV} P_{CO_2}} \quad (13)$$

Logo, através da análise da expressão da taxa de reação obtida neste estudo, conclui-se que a taxa de reação independe da pressão de O₂, é 1 em relação ao CH₄^{1/2} para a H₂O e -1 para o CO₂.

Conclusões

Foi estudada uma das possíveis sequências de etapas elementares que podem ocorrer durante a reação de oxidação total de metano utilizando a metodologia desenvolvida pelo formalismo BOC-MP. Foi comprovado através dos resultados obtidos que este formalismo sugere um comportamento para diferentes superfícies metálicas, sendo um instrumento útil no estudo da cinética, através da determinação da energia de ativação, e na escolha de catalisadores eficientes para esta reação.

Para a faixa de Q_c estudada(650 à 720 kJ mol⁻¹), a análise cinética permitiu concluir que as prováveis espécies adsorvidas para a sequência proposta foram [*C], [*OH], [*O] e [*CO₂], e a taxa de reação(cm²s⁻¹) obtida variou de valores que vão de 1,63×10⁻⁷ à 1,1×10⁻⁴, o que dá uma média de 2,61×10⁻⁵ cm²s⁻¹, correspondente a uma taxa de giro(TOR) de 2,61×10²⁰ s⁻¹.

Através da análise da expressão da taxa de reação obtida no estudo cinético, conclui-se que a taxa de reação independe da pressão de O₂, é 1 em relação ao CH₄^{1/2} para a H₂O e -1 para o CO₂, o que está de acordo com dados apresentados na literatura(17).

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- B. Hillemann, Chemical Engineering News, **1982**, 67, 25.
- T. V. Choudhary; S. Banerjee; V. R. Choudhary, Applied Catalysis A: General, **2002**, 234, 1.
- Pengpanich,S.; Meeyoo,V.; Rirksombonn,T.; Bunyakiat,K.- Applied Catalysis A: General, **2002**, 234, 221.
- Li,Y.; Armor,J.N.- Applied Catalysis B: Environmental, **1994**, 3, 275.
- M. G. C. Rocha; R. Frety; P. Lanteri, Química Nova, **2001**, 24, 167.
- D. C. Anversa, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, **2003**.
- D. C. Anversa; G. P. Valença in Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, **2004**.
- D. C. Anversa; G. P. Valença in Anais do VI Encontro Regional de Catálise, Americana, **2004**.
- D. C. Anversa; G. P. Valença in Anais do I Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência, Toledo, **2004**.
- E. Shustorovich, Surface Science Reports, **1986**, 6, 1.
- E. Shustorovich, Advances Catalysis, **1990**, 37, 101.
- E. Shustorovich; H. Sellers, Surface Science Reports, **1998**, 31, 1.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1998**.
- M. Boudart, Kinetics of Chemical Processes, Nova Jersey, Prentice-Hall, Inc., **1968**.
- M. Boudart; M. Mariadssou, Kinetics of Heterogeneous Catalysts Reaction, Nova Jersey, Princeton University Press, **1984**.
- K. Fujimoto; F. H. Ribeiro; M. Avalos-Borja; E. Iglesia, Journal of Catalysis, **1998**, 179, 431.
- J. B. O. Santos, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, **2003**.

A

Abreu, F.R. 1368
 Adão, D.C. 1053
 Agudo, A.L. 1263
 Aguiar, E.F.S. 841, 1239, 1642
 Aguiar, L.M.G. 1386
 Aguilar, A. 1119
 Aguilar, J.P. 1832
 Albuquerque, R.V.T. 1340, 1843
 Alcover, A. 1088
 Alencar, M.G.F. 117, 123
 Alesso, E.N. 1572
 Almeida, L.C. 718
 Almeida, R.M. 295, 1257
 Alonso, C.G. 196
 Alonso, J. G. 230
 Altvater, P.K. 927, 1020
 Alvarez, A.M. 323
 Alvarez, H.M. 575, 1812
 Alvarez, J. 1914
 Alves, H.J. 1048
 Alves, K.S. 100, 266
 Alves, M.B. 1368
 Alves, S. 1245
 Amadeo, N. 363, 1136
 Amadou, J.A. 748
 Amaral, G. 300
 Amaral, L.O.F. 732
 Amorim, R.M. 381, 1351
 Andrade, G.M.S. 225
 Andrade, H.M.C. 1386, 1837
 Andrade, L.P. 1109
 Andrini, L. 381
 Anjos, P.S. 592
 Antunes, O.A.C. 451, 527, 575, 583,
 638, , 709, 1109,
 1812, 1830, 1848
 Antunes, W.M. 1775
 Anunziata, O.A. 658, 676, 1531,
 1653
 Anversa, D.C. 682
 Apesteguia, C.R. 260, 429, 1492,
 1751
 Apesteguía, C.R. 882
 Appel, L.G. 788, 810, 841,
 1316, 1334, 1824
 Aranda, D.A.G. 220, 638, 643, 709,
 723, 794
 Aranda, D.G. 993
 Araújo, A.S. 207, 410, 416,

1245, 1439,
 1444, 1647,
 1670, 1735
 Araujo, G.C. 1209
 Araújo, J.C.S. 1221
 Araújo, K.C. 1209
 Araujo, M.H. 628, 633,
 1037, 1099
 Araujo, P.M. 220, 723
 Araújo. A.S. 106
 Araya, P. 931
 Ardisson, J.D. 898
 Arenas, F. 1590
 Arias, J.B. 852
 Arroyo, P.A. 1830
 Assaf, E.M. 7, 12, 76, 94,
 307 1141,
 1175, 1810
 Assaf, J.M. 7, 76, 329,
 345, 1147,
 1820, 1841
 Assis, M.D. 835, 1059
 Astorga, N.M.M. 623
 Astrath, N.G.C. 1607
 Augusti, R. 1037
 Augusto, C.C.C. 214
 Autino, J.C. 1536, 1741
 Avillez, R.R. 788
 Azevedo, E.B. 1008

B

Baesso, M.L. 1607
 Baibich, I.M. 847
 Bail, A. 533
 Baldanza, M.A. 24, 1069,
 1796
 Baltanás, M.A. 1081
 Banús, E.D. 888
 Barandas, A.P.M.G. 351
 Barbero, B.P. 859, 1124
 Barbosa, C.M.B.M. 1642
 Barbosa, C.M.B.M. 648, 718
 Barbosa, D.P. 703
 Barbosa, M.I.F. 588
 Barbosa, M.N. 1670
 Barcarolo, I.J. 1751
 Baronetti, G.T. 363, 1363,
 1536
 Barreto, L.S. 1659
 Barros, H.J.V. 507, 537, 542

Barros, I.C.L. 1311, 1525
 Barros, J.M.F. 106, 1670, 1735
 Barsi, F.V. 289
 Bartholomew, C.H. 1899
 Bartolini, M. 1914
 Basso, N.R.S. 483
 Bastos, F.S. 764
 Bastos, L.C.A. 1322, 1328
 Batista, M.S. 1175, 1802, 1810
 Batista, P.R.S. 225
 Becra, A.M. 399
 Belandria, L.N. 1590
 Bellido, J.D.A. 387, 1810
 Beltramone, A.R. 658
 Bengoa, J.F. 323
 Benitez, V. 1422
 Benítez, V.M. 272, 1287
 Benvenuti, E. 847
 Berezuk, M.E. 1830
 Bergo, R. 898
 Berrocal, G.P. 825
 Bertero, N.M. 260
 Bessani, A.N. 196
 Bezerra, G.H.A.C. 1642
 Bianchini, D. 467
 Bideberripe, H.P. 1536
 Bittencourt, R.C.P. 1434, 1450, 1462, 1468, 1547
 Blanco, M.N. 1572, 1741
 Boaventura, J.S. 117, 123
 Bocanera, S. 65
 Boldo, R.T. 1787
 Bonivardi, A.L. 1081
 Borges, C.P. 339, 375
 Borges, L.E.P. 130, 1406
 Bortolon, G.F. 1088
 Bortolozzi, J.P. 999
 Bortoluzzi, A.J. 575, 1848
 Bosch, P. 1747
 Bottini, S. 243
 Boutzeloit, M. 272
 Braga, V.S. 1311, 1525
 Brandão, S.T. 462, 618, 870, 1031, 1926
 Braun, S. 1075, 1316, 1824
 Breyse, M. 1251
 Brito, J. 1590
 Britto, P.P. 643, 709, 723, 993
 Brock, J. 698
 Bruns, R.E. 1025

Bueno, A.C. 552, 569
 Bueno, J.M.C. 82, 148, 172, 300, 1221
 Buosi, L. 1618
 Buttrey, D.J. 1913
C
 Cabral, H.M. 429
 Cabral, R.P.B. 648, 1630
 Cáceres, C. 1130
 Cáceres, C.V. 1572, 1741
 Cadús, L.E. 859, 1124
 Caetano, B.L. 1059
 Cagnoli, M.V. 323
 Calafat, A. 1590
 Caliman, E. 1498, 1804
 Calsavara, V. 1607
 Camacho, L. 638, 709, 723
 Câmara, L.D.T. 220, 794
 Camargo, E.F.B. 698
 Campani, A.D. 478
 Campo, B.C. 249
 Campos, A.A. 1757
 Canela, M.C. 800
 Cantão, M.P. 196
 Caovilla, M. 451, 1848
 Cardoso, D. 284, 493, 1456, 1566, 1686, 1704, 1714, 1787, 1852
 Cardoso, H.P. 368
 Cardoso, L.A.M. 1386
 Cardoso, M.J.B. 936, 1088
 Cardoso, R.V. 1281
 Cardozo, L. 527, 1109, 1830
 Carrascull, A. 942
 Carreño, N.L.V. 1257, 1659
 Carvalho, C.E.G. 1406
 Carvalho, G.A. 512
 Carvalho, L.G. 643, 709, 723, 48
 Carvalho, L.S. 948
 Carvalho, M.C.N.A. 948
 Carvalho, M.E.M.D. 522, 559, 563
 Carvalho, M.W.N. 648, 1630
 Carvalho, N.M.F. 583, 1830
 Carvalho, W.A. 284
 Casagrande, A.C.A. 592
 Casagrande, O.L. 592, 598, 692,

727
 Casella, M.L. 254, 623
 Castoldi, M.C.M. 220
 Castro, A.D.F. 610
 Castro, F.R. 1826
 Castro, G.P. 36
 Castro, K.A.D.F. 533
 Casuscelli, S. 1119, 1486
 Casuscelli, S.G. 1275
 Caten, I.T. 1163
 Cattenot, M. 1251
 Cavalcante, R.M. 1281
 Cavenaghi, A.D. 196
 Cerqueira, C.P. 117, 123
 Cerqueira, H.S. 154
 Cesar, D.V. 178
 Chagas, F.G.G.N. 648
 Chagas, H.C. 1396
 Chamberlain, O. 1874
 Chiaro, S.S.X. 1233
 Christofolletti, T. 7
 Chuffa, P.A. 1147
 Ciuffi, K.J. 1059
 Ciuffi, K.J. 835
 Clacens, J.M. 1769
 Cobo, A.J.G. 1025
 Cobo, A.J.G. 1920
 Collins, S.E. 1081
 Colpini, L.M.S. 1048, 1153, 1794
 Comas, J. 363
 Comelli, Nora. A. 317
 Constantino, A.M. 220, 993
 Cónsul, J.M.D. 847
 Cordeiro, A.F. 445
 Corio, P. 1184
 Cornaglia, L.M. 190
 Correa, C.P. 1198
 Corrêa, M.L.S. 462, 1390, 1926
 Cortez, G.G. 1227, 1345
 Cortez, K.A. 1351
 Corveloni, E.P.M. 1730
 Cosimo, J.I.D. 1751, 1911
 Costa, A.F. 1868
 Costa, A.M. 1642
 Costa, B.O.D. 1665
 Costa, C.C.P. 643
 Costa, C.C.R. 825
 Costa, C.M.C. 1153
 Costa, C.M.M. 1048, 1794
 Costa, D.A. 1439

Costa, D.R. 764
 Costa, F.G. 462, 618, 1926
 Costa, L.S. 1215
 Costa, M.B.G. 1653
 Costa, R.C.C. 831, 898
 Couceiro, P.R.C. 1094
 Coutinho, E.B. 375
 Crivello, M. 1119, 1275, 1486
 Cruz, G.M. 368, 1322, 1328
 Cruz, I.O. 638
 Cruz, Y.R. 1863
 Cubeiro, M.L. 1914
 Cunha, D.S. 368
 Cussa, J. 676
D
 Dalmázio, I. 1037
 Daltro, T.P.P. 462, 1390, 1926
 Damiani, D.E. 243, 653, 835
 Damyanova, S. 148
 Daniel, S. 664
 Dariva, C. 451, 575, 698, 1848
 Dias, J.A. 1311, 1400, 1498, 1525, 1553, 1804, 1820
 Dias, S.C.L. 1311, 1400, 1498, 1525, 1553, 1804
 Dieguez, L.C. 393, 1281, 1474
 Díez, V.K. 1751
 Dimitrov, L. 1416, 1596, 1618, 1692, 1757, 1763, 1802
 Dockal, E.R. 488
 Dominguez, J.M. 688
 Donnici, C.L. 559
 Drago, V. 575
 Drechsel, S.M. 533, 610
 Dupont, J. 312, 435, 456
 Durand, D. 1886
 Dutenhefner, P.A.R. 236, 579, 1612

E

Eberlin, M.N. 1037
 Egues, S. 893
 Egues, S.M.S. 1114
 Eimer, G. 1119, 1275, 1486
 Embiruçu, M. 1439
 Emmel, A. 1004
 Enrique, A. 664
 Eon, J.G. 1233, 1373
 Epron, F. 272
 Erba, I.E. 467
 Errazu, A.F. 737
 Escalona, N. 1263
 Escobar, A. 154, 1578
 Esmelindro, M.C. 451, 575, 1848
 Especel, C. 272
 Essayem, N. 1769
 Esteves, A.M.L. 841, 1334
 Esteves, P.M. 1428

F

Fabri, F. 614
 Fabris, J.D. 831, 898, 1094, 1193
 Fajardo, H.V. 1257, 1659
 Fantini, M.C.A. 1710
 Faraoni, M.B. 623
 Faria, W.L.S. 393
 Farias, A.M.D. 1406
 Faro, A.C. 30, 214, 1233, 1373
 Fasce, D.P. 467
 Fasolo, W.V. 764
 Feio, L.S.F. 300
 Fellenz, N. 323
 Fernandes, C. 451, 527, 575, 1109
 Fernandes, L.C.P. 1839
 Fernandes, L.D. 764
 Fernandes, V.J. 1670
 Fernández, C. 1848
 Fernández, J.E. 1153
 Fernández, M.B. 243, 653
 Fernández, M.J. 972
 Fernández, R. 1566
 Ferraz, S.G. 1203
 Ferreira, A.P. 1221
 Ferreira, C.M. 954
 Ferreira, H.S. 1215
 Ferreira, J.M.M. 1868
 Ferreira, M.L. 653, 713, 742

Ferretti, O. 254
 Ferretti, O.A. 178, 623
 Ferro, F.R.P. 71
 Feser, A. 999
 Fetter, G. 1747
 Fierro, G. 1578
 Fierro, J.L.G. 329, 825,
 1209, 1215,
 Fierro, J.L.G. 329, 819
 Fígoli, N.S. 406
 Fígoli, N.S. 48
 Figueiredo, F.C.A. 284
 Figueiredo, R.T. 1114, 1808
 Figueiredo, E.S. 1525
 Fim, F. 483
 Fiúza, R.P. 117
 Flores, J.O.H. 278
 Foletto, E.L. 202
 Fonseca, G.S. 435
 Fonseca, J.S.L. 1340
 Fonseca, V.M. 713, 742,
 1735

Fraga, M.A. 112, 351, 788,
 819, 876,
 1334
 Franco, M. 1519
 François, F. 664
 Freitas, A.J.D. 618
 Freitas, A.M. 927, 1020
 Freitas, L.H. 1852
 Freitas, N.M. 196
 Fricks, A.T. 1812
 Friedermann, G.R. 533
 Furtado, N.C. 643, 794

G

Galembeck, F. 1857
 Galland, G.B. 467, 483
 Gallegos, N.G. 323
 Gallo, J.M.R. 983, 1504,
 1514
 Gandolfi, M.V. 915
 Garcia, C.M. 1504
 Garcia, F.A. 1311
 Garcia, R. 1263
 Garetto, T.F. 882
 Gaspar, A.B. 266, 100,
 1281
 Gauvin, R. 473
 Gelesky, M.A. 435

Gengembre, L. 473
 Ghesti, G.F. 1400, 1553, 1804
 Ghione, G. 1119, 1486
 Gigola, C.E. 249
 Gil, M.P. 692, 727
 Gil, R.A.S.S. 1474, 1880
 Gimenez, I.F. 1659
 Goldwasser, M.R. 1914
 Gomes, C.V. 335
 Gomes, E.L. 1704, 1714
 Gomes, L.B. 94
 Gomes, L.P. 42, 1480
 Gomes, O.F.M. 1088
 Gomes, W.A. 1386, 1837
 Gonçalves, C.M. 831
 Gonçalves, J.A. 552, 569, 579
 Gonçalves, J.E. 1794
 Gonçalves, J.N. 368
 Gonçalves, M. 1094, 1763
 Gonçalves, N.S. 295
 Gonçalves, R.G. 723
 Gonçalves, R.A.C. 1794
 Gonçalves, V.L.C. 1519
 González, C.S. 1590
 González, E.A.U. 1153, 1416, 1596,
 1618, 1692, 1757,
 1763, 1802

González, G. 1590
 González, M.G. 931
 Gonzalez, W.A. 954, 1406
 Graciliano, E.C. 1444
 Grasselli, R.K. 1913
 Grau, J.M. 136, 406, 1287, 1422,
 1843

Greca, M.C. 876
 Grecco, S.T.F. 1480
 Guarido, C.E.M. 88
 Guarino, A.C.P.F. 300
 Guedes, C.L.B. 1053
 Guedes, D.F.C. 835, 1059
 Guerra, S.R. 1474
 Guerreiro, M.C. 1094
 Guerrero, S. 931
 Guimarães, A.S. 522, 559
 Guimarães, C.C. 507
 Gusevskaya, E.V. 236, 507, 512, 537,
 542, 552, 569, 579,
 1064, 1193, 1584,
 1612, 1698
 Gutierrez, L. 999

H

Halma, M. 533
 Hamelmann, C.R.A. 1239
 Hanson, B.E. 542
 Henriques, C.A. 445, 960,
 1269, 1357,
 1680, 1775
 Herbst, M. 422, 1578
 Hernández, I.P. 1832
 Hernández, J.C. 1590
 Herrero, E. 1119, 1275,
 1486
 Hinckel, N. 368
 Hoehne, J.L. 1584
 Hoelderich, W.F. 1901
 Hoffmann, R. 202
 Hofmann, P. 1900
 Holguín, S.Q. 1832
 Holtz, R. 703
 Homs, N. 1578
 Hori, C.E. 300
 Horn, A. 527, 583,
 1109
 Howarth, O.W. 552
 Huu, C.P. 748

I

Idemori, Y. M. 522, 559, 563
 Iglesias, G.M. 254
 Imbert, F. 1590
 Izario, H.J. 1345

J

Jahn, S.L. 202
 Jardim, P.M. 788
 Jesus, C.A.C. 618
 Jesus, N.S. 1114
 João, R.R. 638
 Jobbagy, M. 1363
 Jordão, E. 112, 284
 José, H.J. 1158

K

Klafke, N. 921
 Kovács, A. 999
 Kozhevnikov, I.V. 1584, 1612,
 1698

Kozhevnikova, E.F. 1612
Kuhn, M.C.A. 598
Kung, H.H. 1897

L

Laborde, M. 363, 1363
Lacerda, T.F. 368
Lachter, E.R. 1396, 1412, 1822
Ladeia, E. 1456
Lago, R.M. 732, 831, 898, 1037,
1043, 1099, 1180

Lam, Y.L. 154, 936, 1462, 1468,
1547, 1868, 1874,
1880

Lana, E.J.L. 1698
Langone, M.A.P. 776
Lansarin, M.A. 921
Larrondo, S. 1136
Lede, E.J. 381
Ledox, M.J. 748
Lee, Y. 1913
Leite, M.S. 670
Lelis, M.F.F. 831, 898
Leocadio, I.C.L. 1075
Leod, T.C.A.M. 835, 1059
Lessa, J.A. 1848
Letichevsky, S. 788
Levy, A.L.L. 1541
Liberatori, J.W.C. 172
Lick, I.D. 942
Lima, B.S. 503
Lima, E.C. 718, 1839
Lima, K.M.N. 1114
Lima, O.J. 1059
Lima, R.A. 335
Lima, R.K.C. 1802
Lima, R.P. 225
Lima, S.H. 416, 1670
Lima, S.M. 329
Lima, S.P. 42
Linardi, M. 753
Lindner, A. 769
Llambías, F.J.G. 1263
Llorca, J. 1578
Loginopoulo, V. 1863
Logli, M.A. 1710
Lombardo, E.A. 999
Lóny, F. 999
López, C.M. 1914
López, J.M.R. 688

Lopez, O.W.P. 1103, 1198,
1293
López, R.M. 1832
Louis, B. 1428
Luccio, M. 893
Lucredio, A.F. 12
Lugmair, C.G. 1913
Luna, A.E.C. 399

M

Macedo, C.C.S. 1368
Macedo, J.L. 1400, 1525,
1553, 1804
Macedo, M.C. 1850
Macêdo, M.I.F. 422
Macedo, O.R. 171
Machado, G. 312
Machado, G.S. 533
Machado, N.R.C.F. 196, 758, 852,
903, 909, 915,
1013, 1163,
1508, 1559,
1607, 1720,
1730
Maciel, C.G. 1841
Magalhães, F. 1043, 1180,
1184
Magalhães, R.N.S.H. 1796
Magni, S.I. 1492
Maia, M.P. 60, 1169
Maia, T.A. 76
Maina, S. 65
Maluf, S.S. 1852
Manager, P. 1886
Mandelli, D. 588
Mangrich, A.S. 533
Mantovanelli, R. 709
Mara, 184
Marchese, L. 1818
Marchesini, F.A. 1816
Marchetti, A.F.G. 1843
Marchetti, G.S. 323, 1305
Marchetti, J.M. 737
Marchi, A.J. 260, 429
Marcílio, N.R. 1293
Marco, C. 893
Marécot, P. 272
Mariadassou, G.D. 1891
Mariano, R.G.B. 1822
Mariño, F. 1363

Marques, A.P.A. 488
Marques, C.M.P. 82, 148, 172
Marques, F.C. 800
Marques, R.G. 909
Marreiros, A.B. 1351
Martinelli, A.E. 1850
Martinelli, L.C. 1846
Martins, A.M. 1602
Martins, A.O. 1257
Martins, G.A.V. 1781
Martins, L. 1153, 1618, 1686,
1787, 1852

Martins, L.M. 24
Martins, R.L. 18, 130
Mas, V. 363
Mascarenhas, A.J.S. 1837
Matos, J.M.E. 503
Matos, J.R. 1710
Mattos, L.S. 165
Mattos, L.V. 300, 351, 1351
Maubert, A.M.F. 1832
Mauro, E. 1053
Mazzieri, V.A. 136
Mazzochin, L.F. 1053
Medeiros, A.S.R. 1299
Medina, A.M. 1832
Meira, D.M. 1345
Melo, C.A. 648
Melo, D.M.A. 1245, 1642, 1647,
1850

Melo, M.A.F. 1245
Méndez, C.M. 865
Meneghetti, M.R. 618
Meneghetti, S.P. 618
Menezes, S.M.C. 1373, 1880
Menini, L. 1064, 1193
Mercado, G.G. 1531
Meza, L.P. 36
Mezalira, D.Z. 1257
Mignoni, M.L. 1720
Miguel, B.C.M. 579
Miguel, S. 65
Miguel, S.R. 184
Miguel, V.U. 737
Milt, V.G. 888, 988
Miotto, D.M.M. 1559
Miranda, A.G. 1857
Miro, E.E. 888, 1189, 1816
Mogliani, A. 254
Moltrasio, G.Y. 1572

Monteiro, R.S. 220
Monteiro, A.L. 456, 518, 604
Monteiro, J.A. 1725
Monteiro, J.L.F. 439, 445,
1269, 1680

Monteiro, R.S. 638 794
Monteiro, W.R. 368, 1227,
1322, 1345

Montiero, J.L.F. 960
Morales, M.R. 859
Moreira, C.R. 1578
Moreira, G.F. 339
Moreira, L.G. 966
Moreira, R.F.P.M. 1158
Moreno, E.L. 214
Moro, C.C. 921
Mosimann, C.B. 190
Mota, C.J.A. 422, 1396,
1412, 1519,
1674

Moura, A.G. 1920
Moura, C.C.F. 732
Moura, F.C.C. 1037, 1099
Moura, J.A. 106, 1735
Moura, R.S. 1808
Mozer, T.S. 60, 160
Muterie, R.B. 614

N

Nakagaki, S. 533, 610
Napolitano, M.N. 36
Nascimento, F.J.D. 1281
Nascimento, R.M. 1850
Nascimento, U. 154
Navarrete, C. 1263
Netto, D.B. 368
Neyertz, C. 1816
Nichio, N.N. 178
Nienczewski, J.R. 518
Nobre, P.S.S. 1215
Nobre, S.M. 604
Noda, L.K. 295, 1257
Nogueira, L. 30
Noreña, L.F. 1832
Noronha, F.B. 130, 142, 165,
300, 351, 357,
1351
Noronha, L.A. 1519
Nunes, C.M. 518

Nunes, R.C. 512, 628, 633

O

Oliveira, A. 406, 753
Oliveira, A.C. 1305, 1769
Oliveira, A.S. 1215
Oliveira, D. 698
Oliveira, E.C. 1624
Oliveira, E.R. 165
Oliveira, G.G. 758
Oliveira, H. 1439
Oliveira, H.M.T. 154
Oliveira, L.C.A. 1094
Oliveira, M.D. 42
Oliveira, O.B. 618
Oliveira, P.G.P. 954
Oliveira, R.C.S. 422
Oliveira, R.S. 1031
Oliveira, S.B. 703
Oliveira, W. 614
Olivero, H. 865
Olsen, M.H.N. 527, 1109, 1812
Oportus, M. 1480, 1806
Oshiro, D. 1714
Osorio, A.C. 1863

P

Pacheco, J.G. 718, 1444
Pacheco, J.G.A. 1439
Pacheco, M.E. 1203
Padilha, J.F. 1422, 1553, 1804
Padró, C.L. 1492
Paiva, J.B. 1227
Parera, J.M. 48, 136, 406, 1287
Parizotto, N.V. 82, 172
Parreira, L.A. 1064, 1193
Passos, F.B. 60, 142, 160, 165, 306, 948, 1169, 1798
Pastore, H. 847
Pastore, H.O. 473, 983, 819, 1380, 1514, 1602, 1624, 1781, 1818
Pastura, N.M.R. 1406
Paulino, I.S. 614
Paulo, M. 1400, 1553, 1804
Pedestá, J.C. 623
Pedroni, L.G. 1818
Pedrosa, A.M.G. 207, 410, 1245, 1647, 1670

Peña, M.A. 329, 1209
Peralta, C.A. 847
Peralta, M.A. 988, 1163
Pereira, M.M. 154, 1578, 1874
Pereira, R.A. 876
Pereira, V.P.F. 1852
Pérez, C. 1486
Pérez, C.A. 339
Pérez, C.F. 1275
Perez, M.L.A. 467
Perez, R.S. 1863
Perezlindo, R. 184
Pergentino, O. 1837
Pergher, S.B.C. 451, 1508, 1720, 1730
Perreira, M.C. 1193
Pessoa, A.A. 852
Petkowicz, D.I. 1508, 1720
Pieck, C.L. 48, 136, 272, 406, 1287
Pierella, L.B. 1531
Pimenta, R. 493, 1874
Pimenta, R.D.M. 154
Pimentel, H.O. 1837
Pinheiro, R. 214
Pino, C.V. 1293
Pinto, F.V. 154
Pinto, F.G. 732
Pinto, J.C. 1808
Piovezan, C. 610
Piqueras, C.M. 243
Pires, C.T.G.V.M.T. 1624
Pisarello, M.L. 1665
Piscina, P.R. 1578
Pizzio, L.R. 782, 1572, 1741
Polato, C.M.S. 960
Pompeo, F. 178
Pontes, L.A.M. 410, 416, 1422, 1553, 1804
Ponzi, E.N. 317, 942
Ponzi, M.I. 317, 942
Portefaix, J.L. 1251
Portela, L. 357
Porto, A.O. 831
Portugal, U.L. 202
Poubel, W.M. 764
Probst, L.F.D. 1257, 1659

Q

Querini, C.A. 972, 988, 1665, 1816,
Querino, P.S. 1806
Quijada, R. 467, 688
Quincoces, C.E. 931

R

Rabelo, A.A. 1850
Rabelo, D. 703
Ramos, A.L.D. 1114, 1808
Ramos, M.S. 1305, 1839
Rangel, M.C. 42, 48, 406, 703, 825,
1209, 1215, 1299,
1305, 1480, 1769,
1796, 1806, 1839,
1843

Reis, V.I. 456
Requejo, F.G. 381, 688
Reyes, P. 623, 1215, 1480,
1806

Ribeiro, G.L.S. 368
Ribeiro, N.F.P. 71, 1357
Ribeiro, O.M.S. 1828
Rigoni, R.E. 893
Riguetto, B.A. 148
Rinaldi, R. 966, 1221
Rincón, E. 882
Rivera, J.A. 1747
Rizzo, R.C.P. 196
Rocco, A.M. 422
Rocha, A.S. 214, 1373
Rocha, E.M.A. 478
Rocha, G.N. 225
Rocha, K.A.S. 1584, 1612, 1698
Rocha, K.O. 82
Rocha, R.M. 1824
Rocha, Z.N. 692, 727
Rodrigues, A.C.C. 439, 445, 483
Rodrigues, J.A.J. 368, 1227, 1322,
1328, 1345

Rodrigues, L.R. 473
Rodrigues, M.G.F. 42, 493
Rodrigues, V.O. 1233
Rodríguez, A.C.C. 1269
Rodríguez, B.W. 993
Rodríguez, H. 1914
Rodríguez, M.G.F. 1828
Roma, M.N.S.C. 335
Romanelli, G. 1130

Romanelli, G.P. 1536, 1741
Roncolato, R.E. 936
Rosa, I.L.V. 488
Rosa, R.G. 548
Rosa, T.G. 1839
Rosenbach, N. 1519, 1674
Roseno, K.T.C. 1069
Rubert, A.A. 931
Rubim, J.C. 1368
Ruggera, J.F. 623
Ruiz, C.A.J. 473, 819, 847

S

Sad, M.E. 1492
Saitovitch, H. 60
Sales, E.A. 870, 1508
Salim, V.M.M. 339, 375
Salles, C.E.R. 368
Salomão, C.G. 527, 1109,
1812
Salvatore, L. 266
Sansiviero, M.T.C. 1180, 1184
Santamaría, J. 1189
Santana, C.N. 220
Santana, V.S. 903, 1013
Santiago, E.I. 1175
Santiago, E.P. 1163
Santo, P. 1913
Santori, G. 254
Santori, G.F. 623
Santos, A.A. 1114
Santos, A.C.B. 1630
Santos, A.C.S.F. 148
Santos, E.N. 236, 507, 512,
537, 542, 628,
633, 732
Santos, J.H.Z. 467, 478, 483,
592, 692, 727
Santos, J.L. 117
Santos, L.S. 1037
Santos, L.T. 1874
Santos, M.S. 825
Santos, O.A.A. 230, 758, 852,
909, 915,
1048, 1153,
1163
Santos, O.M. 42
Santos, R.T.P. 638, 643, 723
Santos, S.M. 112, 819
Santos, V.A. 588

Sapag, K.	806, 1094	Silva, M.K.	915	Stracke, M.P.	456	Veloso, C.O.	18, 1541,
Sauer, C.	483	Silva, P.R.J.	60	Stumbo, A.M.	800, 1725		1680, 1775
Scelza, O.	65	Silva, P.R.N.	977	Suarez, P.A.Z.	1368	Veloso, D.P.	552
Scelza, O.A.	184	Silva, R.A.B.	1412	Suárez, R.P.	1832	Vera, C.R.	48, 136, 272,
Scheeren, C.W.	312	Silva, R.F.	30, 1659	Superti, G.B.	1380, 1602		1287
Schiavon, M.A.	835	Silva, R.R.C.M.	306, 1798	Swarnakar, R.	1630	Verkade, J.G.	628
Schmal, M.	1, 18, 24, 55, 71, 88,	Silva, V.T.	381, 1239,			Vetere, V.	254, 623
	178, 357, 393, 936,		1351, 1373	T		Vianna, V.B.	1008
	948, 1069, 1075,	Silva, M.A.	123	Taârit, Y.B.	1769	Vicentini, V.P.	1852
	1357, 1462, 1468,	Silveira, D.M.	1103	Tabak, D.	1822	Victorino, T.R.	1169
	1547, 1578, 1796,	Silveira, E.T.	435	Tanabe, E.Y.	1141	Vidal, M.A.	1136
	1902	Silveira, J.L.	1846	Tapanes, N.C.	638, 1863	Vieira, A.C.F.R.	563
Scholten, J.D.	435	Sily, P.D.	142	Tavares, A.P.	548, 1368	Vieira, A.P.A.	776
Schönbrod, B.	1363	Simplício, L.M.T.	870, 727,	Tebaldi, L.	1680	Vieira, R.	748
Schreiner, W.H.	1158		1031	Technologies, V.	1886	Vilella, I.M.J.	184
Schuchardt, U.	614, 769, 966, 983,	Sirtori, C.	927, 1020	Teixeira, S.	1504	Villabrilie, P.	1130
	1221, 1504, 1514	Skrobot, F.C.C.	488	Tellez, C.A.	788	Virgens, C.F.	1806
Schultz, E.L.	1158	Soares, A.B.	977	Thiele, D.	498	Vogt, T.	1913
Seferin, M.	518	Soares, E.T.	921	Thomaz, H.J.	1536	Volpe, F.	1913
Segato, T.P.	1053	Soares, F.R.R.	36	Thomazelli, B.M.O.	306	Volpe, M.A.	249
Serra, A.M.	368	Soares, R.R.	1636	Tiburtius, E.R.L.	1004	Volta, J.C.	954
Sharratt, D.P.	456	Soares, T.G.	368	Ticianelli, E.A.	1175, 1810	Vople, M.A.	865
Shul'pin, G.B.	588	Sobrinho, N.A.S.	718	Toby, B.H.	1913		
Silva, A.C.	36	Solar, C.	806	Tokumoto, M.S.	1636	W	
Silva, A.C.B.	1180	Sousa, B.V.	493, 1828	Tonetto, G.	243, 653	Wallau, M.	1416, 1596,
Silva, A.L.M.	345, 1841	Sousa, C.D.C.	1868	Toniazzo, G.	698		1618, 1692,
Silva, A.M.	112, 1351	Sousa, E.M.B.	236, 1612	Toniolo, F.S.	230		1757, 1763
Silva, A.O.S.	207, 410, 416, 1444,	Souza, C.D.D.	55	Tôrres, A.R.	670	Watanabe, N.	148
	1647, 1670, 1735	Souza, C.L.	921	Tôrres, E.F.	670, 1008	Wauke, F.T.	196
Silva, C.L.Q.	1630	Souza, D.P.B.	1812	Torviso, M.R.	1572	Williams, R.J.J.	467
Silva, C.N.	1099	Souza, D.R.	123	Trasart, A.F.	429		
Silva, C.R.	1757	Souza, H.P.	165	Trigueiro, F.E.	954	Y	
Silva, D.C.	522, 559, 563	Souza, K.R.	810, 841	Tristão, J.C.	1184	Yamakawa, C.K.	1456
Silva, D.L.	1822	Souza, M.J.B.	106, 207, 410,	Tuel, A.	1769	Yori, J.C.	136, 1287,
Silva, F.G.	522		416, 1245,	Tundo, P.	1130		1422
Silva, G.F.	559, 563		1439, 1444,			Yoshida, I.V.P.	835
Silva, G.M.	1843		1647, 1670,			Yoshioba, C.M.N.	284, 493
Silva, I.C.	1316		1735	U			
Silva, J.	1868	Souza, M.M.V.M.	1, 24, 71, 88,	Ulla, M.A.	988, 999, 1189		
Silva, J.A.D.	633		723	Ulla, M.A.H.	888	Z	
Silva, J.C.	1808		473, 1843	Uzcátegui, A.	1590	Zacharias, M.A.	368, 1227,
Silva, J.G.	537	Souza, M.O.	473, 1843				1328, 1345
Silva, J.W.	1025	Souza, M.O.G.	1340	V		Zamaro, J.M.	1189
Silva, L.C.C.	1710	Souza, M.V.M.	178	Vaconcelos, N.	1798	Zamian, J.R.	225
Silva, L.P.	478	Souza, R.C.	1808	Valença, G.P.	682	Zamora, P.P.	927, 1004,
Silva, M.A.	117	Souza, R.F.	473, 498	Valentini, A.	295, 1257		1020
Silva, M.A.P.	100, 266, 776, 1541	Spencer, J.	456	Valyon, J.	999	Zara, L.F.	1368
Silva, M.E.	1846	Speziali, M.G.	236, 579	Vasconcelos, L.G.S.	1828	Zotin, F.M.Z.	993, 1088
Silva, M.I.P.	278, 788	Spinacé, E.V.	753	Vasconcelos, T.R.R.	753	Zotin, J.L.	214, 1203,
Silva, M.J.	552	Stedile, F.C.	483	Vaz, J.M.	815		1251
		Steffen, R.	966	Vázquez, P.	1130, 1572, 1741	Zurita, M.J.P.	1914

editora
COMPACTA

Rua Miguel João, 300 - 13562-180 - São Carlos - SP
Fone/Fax: (16) 3374-2272 - e-mail: compactg@terra.com.br
www.editoracompecta.com.br