Sociedade Brasileira
de Catálise

13º Congresso Brasileiro de Catálise
Foz de Iguaçú/PR/Brasil

VOLUME
3

13º CBCat
3º MercoCat

13º Congresso Brasileiro de Catálise

3º MercoCat

Foz do Iguaçu/PR/Brasil
Centro de Convenções, Mabu Hotéis & Resorts
11 a 15 de setembro - 2005

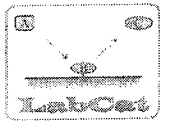
Trabalhos Técnicos

organização
Sociedade Brasileira
de Catálise

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

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

Apoio Institucional



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

Patrocínio Platina

degussa.
creating essentials

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

BR
PETROBRAS

FÁBRICA CARIOCA DE CATALISADORES

Patrocínio Ouro

umicore

LECO

OXITENO

Patrocínio Prata

ELMI TEC

ACIL Weber

VINCI TECHNOLOGIES

CHARIS TECHNOLOGIES

A SERVIÇO DA QUALIDADE
pensalab

micromeritics

analítica

SÜD-CHEMIE
Creating Performance Technology

VARIAN

Patrocínio Bronze

PQU
PETROQUÍMICA UNIÃO S.A.

Braskem
Petroquímica Brasileira de Classe Mundial

ENGELHARD

Patrocínio Bronze

INDUSLAB

&

COMISSÃO EXECUTIVA

Antonio Carlos Aidar - 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 Oller do 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_2O/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/Nb2O5 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_2O_5 para Reação de Hidrogenação do CO....55

Caracterização de Catalisadores Pd-In/Nb2O5 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

Hidrodessulfurização de tiofeno sobre cobalto e molibdênio suportados em peneiras moleculares tipo AlMCM-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_2O_3 e $Ru-Fe/Al_2O_3$.....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_2O_5, Pt/SiO_2, Pt/ZnO y $Pt/\gamma-Al_2O_3$.....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_2O_3 and Pt-Ir-Ge/Al_2O_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 dimetílico.....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 $Pd/CeO_2-Al_2O_3$.....300

O efeito do suporte em catalisadores Co/SiO_2, Co/Al_2O_3 e Co/Nb_2O5 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 másico 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_2P/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 $Pd/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$.....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 $Pt-Re-Ni/Al_2O_3$.....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 $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ / [Al]-MCM-41 / $AlEt_3$ e Propriedades Catalíticas na Dimerização do Eteno.....473

Caracterização dos catalisadores $Ph_2CCp(Ind)ZrCl_2$ e $Me_2CCp(9\text{-}Flu)ZrCl_2$ suportados sobre MAO/SiO_2.....478

Complexo não-metalocênico de zircônio suportado: Avaliação da atividade catalítica na polimerização de etileno.....483

Complexos de Vanadilo: 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 iodosilbenzeno 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 $[(h5\text{-}Cp^*)_2Rh_2(\mu_2\text{-}Cl)_3]PF_6$ 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)Cl2 (L = tBu, O) Suportado *in situ* 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 heterogéneos 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 (*Aspergillus niger* 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 *Candida antarctica B* 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 *Pseudomonas fluorescens* 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 $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0,75$) 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_2O_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 Manganeso y Cobre o Níquel o Hierro para oxidación total: Síntesis y caracterización 859

Catalisadores Pd/γ-Al_2O_3, Pd-Sn/γ-Al_2O_3 y Pd-Cu/γ-Al_2O_3 Aplicados a La Denitrificacion de Água 865

Combustão Catalítica do Metano sobre Catalisadores PdO/Al_2O_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 $Fe_{3-x}M_xO_4$ (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_2O_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_2O_2 Aquoso 70 % 966

Eliminación de hollín de motores diesel: desarrollo de catalizadores soportados en monolitos cerámicos 972

Epoxidação de *cis*-cicloocteno com *terc*-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_2O_5 puro e combinado ao TiO_2 na fotodegradação do fenol.....1013

Estudo da degradação de cânfora por processo de fotocatálise heterogênea utilizando TiO_2 e ZnO como fotocatalisadores.....1020

Estudo das condições reacionais para a hidrodescloração 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 $Fe^o/Fe_3O_4/H_2O_2$.....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

Clorinação 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_2O_3 na oxidação de material particulado diesel.....1075

Infrared study of the thermal decomposition of methanol over a $Pd/\alpha,\beta\text{-}Ga_2O_3$ 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 $La_{1-x}Ca_xFeO_3$.....1124

Oxidación de alcoholes, con peróxido de hidrógeno, usando eteropolicompuestos 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_2O_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 $Fe_{3-x}Co_xO_4$ para a Oxidação Seletiva do 3-careno com dioxigênio.....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 $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ na Reação de WGS 1209

Avaliação de Catalisadores Sulfatados na Transalquilação do Trimetilbenzeno com Benzeno.....1215

Caracterização de Óxidos Mistos CeO_2-Al_2O_3 Obtidos pelo Método Sol-Gel: Efeito do Teor de CeO_2, Temperatura e Atmosfera de Tratamento Térmico.....1221

Caracterização e Propriedades Catalíticas de $MoO_3/V_2O_5/Nb_2O_5$ 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 WOx-ZrO2: 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 Ni/Al_2O_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 WO_4^{2-}-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 $CuO/Nb_2O_5/SiO_2$-Al_2O_3.....1311

O Na e as propriedades físico-químicas do sistema Mo/SnO_2.....1316

Oxicarbetos bimetálicos Mo-W com altas áreas específicas-avaliação catalítica na reação de hidrogenação do benzeno.....1322

Oxicarbetos bimetálicos 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 VO_x/Mg_yAlO_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 Mo_2C/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 òleos 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 [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_2O_5 na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel.....1406

Benzilação 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_2O 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 HAlMCM-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 $H_3PW_{12}O_{40}$ 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

$H_6P_2W_{18}O_{62}$ $24H_2O$. 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_2O_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_2S 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-AlMCM-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 HAlMCM-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_2O_5/TiO_2 na imobilização dos microrganismos *Serratia rubidaea* CCT 5732 e *Klebsiella marcescens*.....*1794*

Avaliação de catalisadores do tipo Fe/Nb_2O_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 $CuO/ZnO/Al_2O_3$.....1808

Eliminação de CO em mistura de gases para alimentação de células a combustível.....1810

Epoxidação biomimética de propenil benzenos naturais com $[Fe^{III}(TPP)Cl]$ e $[Fe^{III}(Salen)Cl]$.....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 Ni/γ-Al_2O_3 e Pd-Ni/γ-Al_2O_3.....1820

Glicólise do PET-Poli(tereftalato de etileno) catalisada por fosfato de nióbio.....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 γ-Al_2O_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 INDUSTRIAIS

Formação do Éter do Etilenoglicol a partir do Óxido de Eteno.....1852

Influência da dispersão metálica de catalisadores Pd/C aplicados na síntese de aminas.....1857

Obtenção de uma fração de combustivel de aviação a partir de petróleo pesado cubano.....1863

Produção industrial de zeólitas via processo hidrotérmico: uma experiência da Sentex e da FCC SA.....1868

Regeneração do catalisador de FCC na presença de CO_2.....1874

Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido Aplicada a Zeólitas ZSM-5 Modificadas com Fósforo.....1880

SCALE-UP AND SCALE-DOWN OF PE and PP TECHNOLOGIES : historical review and current trends in the Gas Phase process area.....1886

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

A Formação de [H$^+$]-Magadiita: Um Potencial Catalisador Lamelar Ácido

Guilherme B. Superti[1] e Heloise O. Pastore[1,*]

[1]*Instituto de Química, UNICAMP, C. P. 6154, CEP 13083-862, Campinas-SP, Brazil. gpmmm@iqm.unicamp.br*

Resumo-Abstract

Este trabalho apresenta a síntese de um silicato lamelar hidratado, a magadiita, isomorficamente substituído com alumínio. O RMN-MAS de ^{27}Al e a análise elementar mostram que o alumínio foi incorporado na estrutura da lamela durante o tratamento hidrotérmico em concentração semelhante àquela adicionada ao gel de síntese. Os espectros apresentam sinais correspondentes a dois tipos de sítios de alumínio estrutural, semelhantes aos do zeólito MCM-22. A adsorção de piridina indica que os sítios ácidos de Brönsted (BAS) formados são menos estáveis termicamente do que os sítios ácidos de Lewis (LAS) que são termicamente resistentes até 450 °C.

This work reports the synthesis of a hydrated layered silicate, magadiite, isomorphously substituted with aluminum. The ^{27}Al MAS-NMR and elemental analysis indicate that after the hydrothermal treatment, the aluminum is incorporated in the layer structure in two sites, similar to the sites on MCM-22 zeolite and that its concentration is almost the same as the one added to the synthesis gel. Pyridine adsorption monitored by infrared spectroscopy showed that Brönsted acid sites are less thermally stable than the Lewis acid sites.

Introdução

A magadiita é um silicato lamelar hidratado do mesmo grupo da kenyaita e da ilerita; sua fórmula é $Na_2Si_{14}O_{29}.6H_2O$. Este tipo de material vem sendo amplamente estudado pois pode ser usado como precursor para diversas outras estruturas, como FLS, ferrierita, KLS-x (x=1,2,3) com a adição de alumínio (1,2,3). Além da preparação dos materiais citados acima, estes silicatos lamelares podem ser pilarizados (4,5,6) e, assim, apresentar mesoporosidade onde o tamanho médio dos poros formados é controlado mudando-se a dimensão dos pilares usados (7).

Substituições isomórficas diretamente no silicato lamelar podem gerar materiais com características ácidas e, portanto, propriedades catalíticas devidas a esta substituição. Presumivelmente quanto maior o grau de substituição, menor a acidez destes sítios.

Muitos trabalhos versam sobre a influência da razão SiO_2/Al_2O_3 na síntese de diversos compostos como, por exemplo, a transfomação de kanemita em ZSM-5 e silicalitas 1 e 2; transformação no estado sólido de materiais com SiO_2/Al_2O_3 em torno de 3 em zeólito Na-P ou em ferrierita quando esta razão está entre 3 e 9.

A ferrierita pode ser sintetizada tanto a partir da kanemita (8) quanto a partir da magadiita (9). No primeiro caso ocorre a amorfização da estrutura lamelar e, no segundo caso, a reação é feita sem a adição de água, mas quando se realizam as medidas de capacidade de troca iônica (CEC), nota-se que uma parte do alumínio presente na magadiita não está presente na ferrierita; apesar de a análise elementar confirmar a presença de toda concentração de alumínio que compunha a alumínio-magadiita.

Com todas estas informações, nota-se que o controle acurado da síntese e a caracterização detalhada da magadiita isomorficamente substituída é de fundamental importância para a compreensão do tipo de estratégia a ser usada para as mais diversas transformações estruturais além da possibilidade de utilização da alumínio-magadiita de per se como catalisador ou como suporte de catalisadores. Estas caracterizações envolvem a análise da adsorção de moléculas-sonda para avaliação da estabilidade térmica dos sítios ácidos mas também por análises elementares para a determinação quantitativa da concentração de alumínio introduzido.

Experimental

Síntese da [Al]-magadiita

Dissolveu-se 12,1736g (1,77 mol-Nuclear) de metassilicato de sódio em 31,8 mL de água destilada e o pH da solução foi ajustado na faixa de 10,78-10,82 com HNO_3 concentrado (63% - Merck). O gel foi envelhecido por 4 h em banho de óleo a 348K e em seguida transferido para uma autoclave de aço inoxidável forrada com Teflon por 24h a 423K. Após este tempo, a autoclave foi aberta e adicionou-se então isopropóxido de alumínio (Alfa Aesar) numa quantidade para que as razões molares Si/Al fossem 15, 30 e 60 (3,78; 1,79 e 0,95 mmol, respectivamente). A autoclave foi então fechada novamente e retornada à estufa para mais 24h de tratamento hidrotérmico a 423K. O material formado foi então lavado com água destilada até pH=7, e seco ao ar.

Para a determinação dos sítios ácidos, em cada amostra foi feita a troca iônica com uma solução 0,1 mol.L^{-1} de NH_4Cl (5g material/L solução) à temperatura ambiente por 24h. Após este tempo os materiais foram lavados até teste negativo para íons Cl^-. Todo este procedimento foi repetido três vezes.

Uma pastilha auto-suportada de NH_4^+-[Al]-magadiita foi seca e desamoniada em linha de vácuo por 12h a 873K e então se adicionou piridina em excesso. A pastilha foi então aquecida a 423K por 12h em vácuo estático e então aquecida a temperaturas crescentes, sob vácuo dinâmico, para a eliminação do excesso de piridina.

Caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (Shimadzu, XRD 6000, CuKα, 30 kV, 40 mA, 2° 2θ min^{-1}), por espectroscopia na região do infravermelho (Bomem Michelson MB-120, 128 scans e resolução de 2 cm^{-1}), análise elementar por absorção atômica (Varian-5, utilizou-se o procedimento de fusão alcalina oxidativa para dissolução da amostra), análise termogravimétrica (TA instruments 5100, taxa de aquecimento de 10 K. min^{-1} até 1273K sob 100 mL.min^{-1} de argônio), por ressonância magnética nuclear de sólidos de ^{27}Al e ^{29}Si HPDEC/MAS (Bruker AC 300/P, MAS - 4,5 kHz), e por microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM-T300 microscopy).

O cálculo da concentração dos sítios ácidos nas amostras foi feito segundo a fórmula proposta por Emeis (10).

Resultados e Discussão

Os difratogramas obtidos para as amostras de [Al]-magadiita (razões molares Si/Al 15, 30 e 60) estão na figura 1.

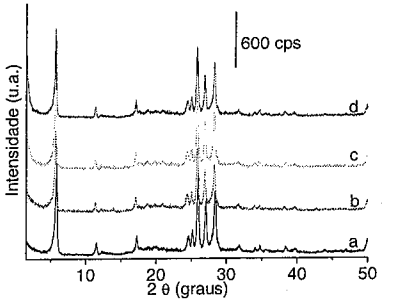


Figura 1: Difratogramas de raios-X das amostras de magadiita (a), [15Al]-magadiita (b), [30Al]-magadiita (c) e [60Al]-magadiita (d).

É possível observar nos difratogramas das amostras de [Al]-magadiita (curvas *b*, *c* e *d*) que as estruturas formadas são idênticas as da amostra do silicato magadiita (curva *a*). Não ocorre a formação de fases contaminantes com a introdução de alumínio na amostra.

As amostras apresentam picos de difração em torno de 5,65° 2θ referentes à difração (001) do espaço interlamelar, picos em 11,36° 2θ e 17,11° 2θ são referentes às difrações (002) e (003), respectivamente. Os picos que estão situados na região entre 23-30° 2θ são devidos a cristalinidade da estrutura da lamela.

A cristalinidade das três amostras de [Al]-magadiita foi calculada integrando-se a área dos picos entre 20-30° 2θ. Os resultados destes cálculos, assim como a razão molar Si/Al real dos materiais, estão na tabela 1.

Tabela 1: Resultados da análise elementar para os materiais com diferentes razões Si/Al.

Si/Al $_{(gel)}$	Si/Al $_{(sólido)}$	Cristalinidade / %
15	10,4	98,4
30	27,0	99,1
60	46,0	100,0

Os valores mostrados na tabela 1 indicam que as razões Si/Al do gel de síntese e do sólido final são bastante semelhantes, com exceção da razão Si/Al=60. Este efeito já foi observado na síntese de MCM-22, onde o material com razão Si/Al=25 é de obtenção mais difícil do que aquele com razão Si/Al=15 (11). Para os valores de cristalinidade não existem grandes diferenças entre as amostras, sendo que a amostra com razão 60 foi a mais cristalina.

Nos espectros de RMN-MAS de ^{29}Si das amostras de [Al]-magadiita, figura 2, observam-se picos em 112,6,e em 109,9ppm, um ombro em -106ppm e um pico em -

98,1ppm. Os três primeiros sinais são referentes a sítios Q^4, Si(4OSi), e o último é referente ao sítio Q^3, Si(3OSi)(O$^-$). Quando realizamos a inserção de alumínio na estrutura, podemos visualizar picos em 112,3ppm, -109,6ppm e -97,0ppm onde os dois primeiros são referentes aos sítios Q^4 e o último ao sítio Q^3, como comentado para a magadiita pura. Podemos verificar também o aparecimento de uma nova banda em -108 ppm devido ao sítio Si(3OSi)(1OAl), como observada para a kanemita (12).

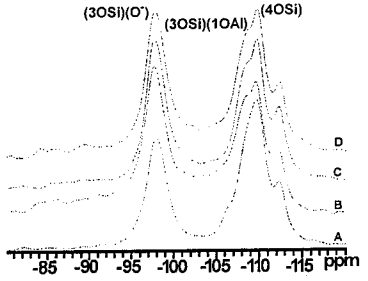


Figura 2: Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si das amostras de magadiita (a), [15Al]-magadiita (b), [30Al]-magadiita (c) e [60Al]-magadiita (d).

Nas medidas de RMN-MAS de ^{27}Al podemos observar a presença de um sinal em 60,9ppm, um ombro em 57,0ppm e um sinal em 4,7ppm. Os dois primeiros são referentes ao alumínio em coordenação tetraédrica e o último a uma coordenação octaédrica (13). A intensidade do pico em coordenação octaédrica possui uma contribuição de banda lateral, como pode ser visto no espectro na região de 110 ppm. O perfil deste espectro é semelhante ao do zeólito MCM-22, com dois sítios de alumínio estrutural. Na figura 3 podemos visualizar os espectros da amostra de [Al]-magadiita e da mesma amostra após troca iônica com uma solução 0,1M de $NaNO_3$.

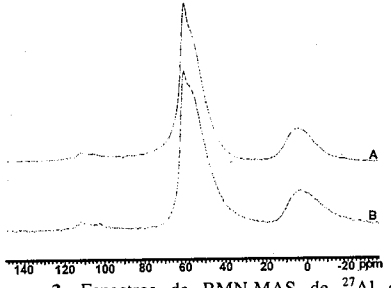


Figura 3: Espectros de RMN-MAS de ^{27}Al das amostras de [30Al]-magadiita (a) e [30Al]-magadiita após troca iônica com $NaNO_3$ (b).

Como o perfil do espectro não foi alterado após a troca iônica, podemos concluir que não existem espécies de alumínio catiônico extra-rede nesta amostra e que, portanto esse sinal de alumínio octaédrico se deve a um sítio de aluminio parcialmente extra-estrutural ou a uma fase extra-estrutural não catiônica.

A termogravimetria mostrou que a desamoniação das amostras de NH_4^+-[Al]-magadiita ocorre por volta de 823K, figura 4. Esta foi então a temperatura escolhida para a desidratação/desamoniação das pastilhas auto suportadas para a adsorção de piridina.

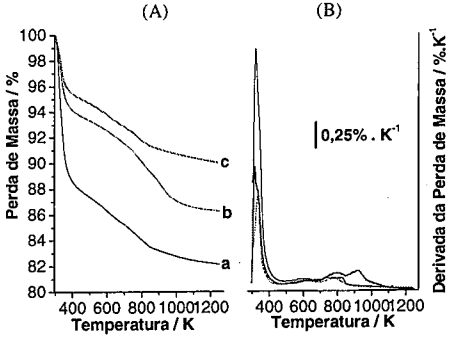


Figura 4: (A) Termogramas de perda de massa e (B) derivada da perda de massa das amostras de NH_4^+-[Al]-magadiita: NH_4^+-[15Al]-magadiita (a), NH_4^+-[30Al]-magadiita (b) e NH_4^+-[60Al]-magadiita (c).

Difratogramas de raios-X in situ a altas temperaturas foram feitos nas amostras de [Al]-magadiitas, figuras 5, 6 e 7.

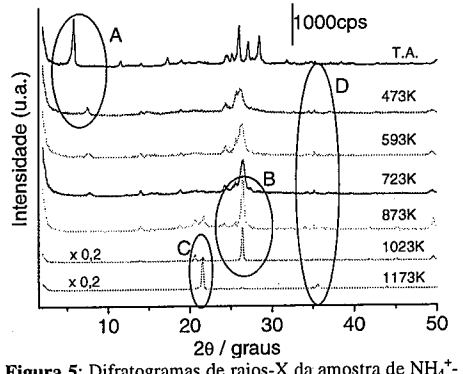


Figura 5: Difratogramas de raios-X da amostra de NH_4^+-[15Al]-magadiita aquecida a temperaturas crescentes.

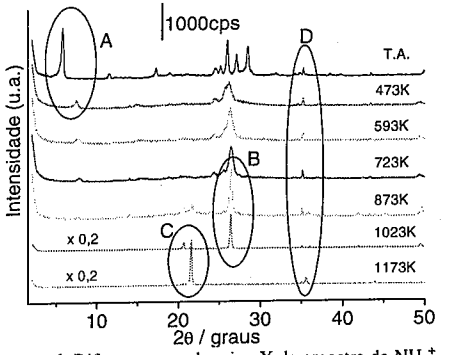


Figura 6: Difratogramas de raios-X da amostra de NH_4^+-[30Al]-magadiita aquecida a temperaturas crescentes.

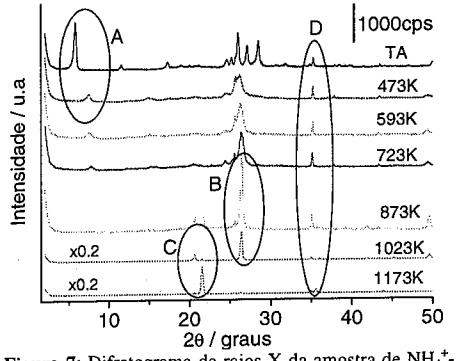


Figura 7: Difratograma de raios-X da amostra de NH_4^+-[60Al]-magadiita aquecida em temperaturas crescentes.

Verifica-se na região A dos difratogramas mostrados nas figuras 5, 6 e 7 que com o aumento da temperatura ocorre o deslocamento do pico (001) para maiores valores de 2θ. Isto ocorre devido à eliminação de água do espaço interlamelar e a conseqüente contração do mesmo. Esta contração atinge um máximo a 473K pois nesta temperatura ocorre a maior eliminação de água. A eliminação de água e de amônia, em temperaturas mais altas, transforma as amostras de NH_4^+-magadiita no seu correspondente ácido silícico, cujo difratograma fica definido em 723K. A região B mostra o aparecimento de um pico em 26,6° 2θ na temperatura de 873K, referente a formação de quartzo na amostra. A região C mostra a transformação do quartzo em cristobalita quando a temperatura é de 1173K e, a região D indica um sinal referente ao porta-amostra de alumina. Com base nestes resultados, percebe-se que a etapa de desidratação/desamoniação das amostras para a adsorção de piridina é fundamental para obter uma amostra do ácido silícico desidratado com estrutura preservada.

Com os experimentos de adsorção de piridina prova-se a presença tanto de sítios ácidos de Lewis quanto de Brönsted. As figuras 8, 9 e 10 mostram os espectros obtidos.

Após a adsorção da piridina, podemos visualizar no espectro bandas referentes a piridina fisissorvida em 1437 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} e bandas referentes a piridina em ligação de hidrogênio em 1444 cm^{-1} e 1595 cm^{-1} (14). Como as forças envolvidas neste tipo de interação são muito fracas, quando o sistema é aquecido a 423K sob vácuo, as bandas referentes a este tipo de interação não são mais vistas nos espectros.

Sítios ácidos de Brönsted protonam a piridina, fazendo com que seja formado o íon piridínio e, portanto, as bandas referentes a ele aparecem em 1540 e 1638 cm^{-1} (13). A piridina coordenada aos sítios de Lewis apresenta bandas em 1445, 1455, 1598 e 1622 cm^{-1}. Estes dois tipos de sítios ácidos ainda apresentam bandas de combinação em 1480, 1490 e 1506 cm^{-1} (15,16).

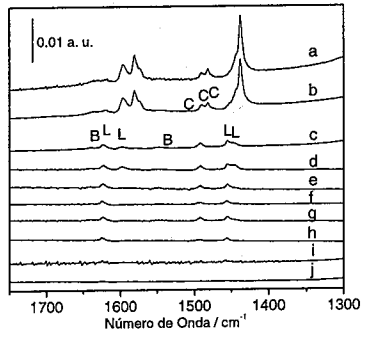


Figura 8: Espectros de infravermelho de NH_4^+-[60Al]-magadiita: Após tratamento térmico a 873K por 16h sob vácuo e após adsorção de piridina (a); após 12h sob vácuo estático a 423K (b); após 1h sob vácuo dinâmico a temperatura ambiente (c); após 1h a 423K sob vácuo dinâmico (d); após 1h a 473K sob vácuo dinâmico (e); após 1h a 523K sob vácuo dinâmico (f); após 1h a 573K sob vácuo dinâmico (g); após 1h a 623K sob vácuo dinâmico (h); após 1h a 673K sob vácuo dinâmico (i); após 1h a 723K sob vácuo dinâmico (j). B, L e C referem-se a sítios ácidos de Brönsted, Lewis e Combinação Lewis e Brönsted.

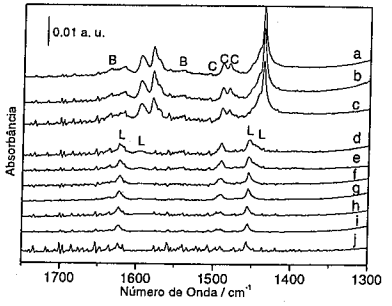


Figura 9: Espectros de infravermelho de NH_4^+-[30Al]-magadiita: Após tratamento térmico a 873K por 16h sob vácuo e após adsorção de piridina (a); após 12h sob vácuo estático a 423K (b); após 1h sob vácuo dinâmico a temperatura ambiente (c); após 1h a 423K sob vácuo dinâmico (d); após 1h a 473K sob vácuo dinâmico (e); após 1h a 523K sob vácuo dinâmico (f); após 1h a 573K sob vácuo dinâmico (g); após 1h a 623K sob vácuo dinâmico (h); após 1h a 673K sob vácuo dinâmico (i); após 1h a 723K sob vácuo dinâmico (j). B, L e C referem-se a sítios ácidos de Brönsted, Lewis e Combinação Lewis e Brönsted.

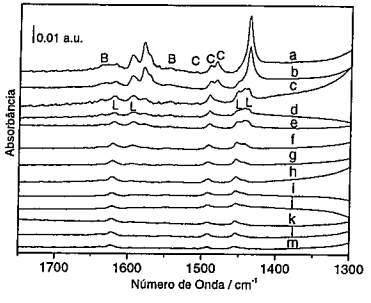


Figura 10: Espectros de infravermelho de NH_4^+-[15Al]-magadiita: Após tratamento térmico a 873K por 16h sob vácuo e após adsorção de piridina (a); após 12h sob vácuo estático a 423K (b); após 1h sob vácuo dinâmico a temperatura ambiente (c); após 1h a 423K sob vácuo dinâmico (d); após 1h a 473K sob vácuo dinâmico (e); após 1h a 523K sob vácuo dinâmico (f); após 1h a 573K sob vácuo dinâmico (g); após 1h a 623K sob vácuo dinâmico (h); após 1h a 673K sob vácuo dinâmico (i); após 1h a 723K sob vácuo dinâmico (j); após 1h a 773K sob vácuo dinâmico (k); após 1h a 823K sob vácuo dinâmico (l); após 1h a 873K sob vácuo dinâmico (m). B, L e C referem-se a sítios ácidos de Brönsted, Lewis e Combinação Lewis e Brönsted.

O aquecimento gradual das amostras provoca a dessorção da piridina dos sítios ácidos e, com a análise dos espectros, indicam que os sítios de Brönsted são menos estáveis já que a piridina na forma de iônica se dessorve primeiro. A dessorção da piridina coordenada nos sítios de Lewis depende da razão molar Si/Al dos materiais, ocorrendo em 673K for Si/Al = 60, 723K for Si/Al = 30 and 873K for Si/Al = 15.

A concentração dos sítios ácidos para cada amostra, calculada com fórmula de Emeis (10), está na tabela 2.

Tabela 2: Concentração de sítios ácidos de Brönsted e Lewis nas amostras de [Al]-magadiita.

$Si/Al_{(gel)}$	$Si/Al_{(sólido)}$	BAS / $mmol.g^{-1}$	LAS / $mmol.g^{-1}$
15	10,4	0,25	0,53
30	27,0	0,27	0,33
60	46,0	0,05	0,12

Podemos notar pelos valores da tabela 2 que quanto maior a quantidade de alumínio introduzida na síntese, isto é, quanto menor a razão molar Si/Al dos materiais, maior a quantidade total de sítios ácidos.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram a morfologia lamelar dos cristais de [Al]-magadiita, figura 11.

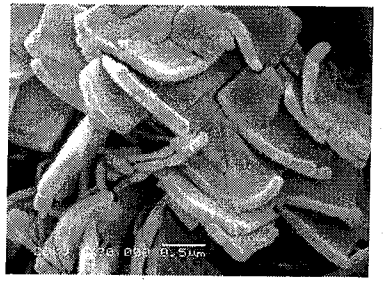


Figura 11: MEV da amostra de [30Al]-magadiita.

Para efeito de comparação a figura 12 mostra uma microscopia de uma amostra de Na^+-magadiita.

Considerando as diferenças das barras de dimensões das micrografias, cada uma das lâminas (aglomerado de lamelas) de Na^+-magadiita e [Al]-magadiita têm a mesma espessura. Após a introdução de alumínio, o perfil do arranjo das lamelas apresentado pela Na^+-magadiita permanece.

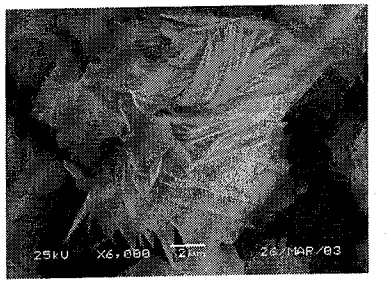


Figura 12: MEV da amostra de Na^+-magadiita.

Conclusões

A síntese da magadiita isomorficamente substituída com alumínio foi realizada em um período 72h menor do que já relatado na literatura.

A introdução do alumínio na estrutura lamelar foi comprovada pelo aparecimento dos sinais desse núcleo em coordenação tetraédrica no espectro de RMN-MAS de ^{27}Al e pelo pico de Si(3OSi,1Al) que surge no espectro de RMN-MAS de ^{29}Si.

Os experimentos de adsorção de piridina mostram que a quantidade dos sítios ácidos é dependente da razão molar Si/Al, e também que há um maior quantidade de sítios de Lewis do que de Brönsted. A estabilidade térmica dos sítios ácidos também difere entre si, sendo os de Lewis bem mais estáveis do que os de Brönsted.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro a este trabalho. GBS agradece à CAPES pela bolsa de estudos.

Referências Bibliográficas

1. R. Sprung, M. E. Davis, J. S. Kauffman, C. Dybowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 213.
2. P. H. Thiesen, K. Beneke, G. Lagaly, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3010.
3. I. Fujita, K. Kuroda, M. Ogawa, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3134.
4. S.-Y. Jeong, O.-Y. Kwon, J. –K. Suh, H. Jing, J. M. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *175*, 253.
5. S.-Y. Jeong, J. –K. Suh, H. Jin, J. –M. Lee, O.-Y. Kwon, *J. Coll. Interface Sci.* **1996**, *180*, 269.
6. K. Kosuge and A. Tsunashima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2427.
7. G. Fetter, D. Tichit, P. Massiani, R. Dutartre, F. Figueras, *Clays Clay Miner.* **1994**, *42*, 161.
8. G. Pál-Borbély, A. Szegedi, H. K. Beyer, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *35-36*, 573.
9. G. P.-Borbély, H. K. Beyer, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *22*, 57.
10. C. A. Emeis, *J. Catal.* **1993**, *141*, 347.
11. A.L.S. Marques, J.L.F. Monteiro, H.O. Pastore, *Micropor Mesopor Mater*, **1999**, *32*, 131.
12. M. Salou, F. Kooli, Y. Kiyozumi, F. Mikanizu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1476.
13. G. Pál-Borbely, A. Auroux, *Stud Surf Sci Catal*, **1995**, *94*, 55.
14. B. Chakraborty, B. Viswanathan, *Catal. Today*, **1999**, *49*, 253.
15. E. P. Parry, *J. Catal*, **1963**, *2*, 371.
16. T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, *JCS - Faraday Trans*, **1996**, *92*, 1401.

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

Acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético na presença de ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica.

Walter. A. Gomes Júnior[1]; Luiz. A. M. Cardoso[2]; Leila M. G. Aguiar[3]; Heloysa M. C. Andrade[1*].

*[1] Depto de Química Geral e Inorgânica; [3] Depto de Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia; [2] Depto de Química e Exatas da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. *handrade@ufba.br*

A acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno (2-MN) com anidrido acético foi conduzida em fase líquida na presença de ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica (HPW-SiO_2) como catalisador. Verificou-se a formação do isômero favorecido cineticamente, o 1-acetil-2-metoxinaftaleno (1,2-AMN) foi estericamente impedido e o 2-acetil-6-metoxinaftaleno (2,6-AMN) foi o mais seletivamente formado a 130°C, quando nitrobenzeno foi usado como solvente.. A temperatura de reação afeta consideravelmente a seletividade mas não a conversão total do 2-MN.

The Friedel-Crafts acylation of 2-methoxynaphtalene (2-MN) with acetic anhydride (AA) was carried out in liquid phase and in the presence of a silica supported dodecaphosphotungstic acid (HPW/SiO2) catalyst. The formation of the kinetically favored isomer, 1-acyl-2-methoxynaphtalene (1,2-AMN) was sterically hindered and 2-acyl,6-methoxynaphtalene (2,6-AMN) was highly selectively formed at 130°C, when nitrobenzene was used as solvent. The reaction temperature affected the selectivity more than the overall conversion of 2-MN.

Introdução

A síntese de cetonas aromáticas é uma importante etapa nos processos da química fina, como a indústria farmacêutica, de fragrâncias e da produção de inseticidas (1). Um exemplo típico é a síntese do S-Naproxen, uma droga antiinflamatória que é produzido a partir da acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno (2-MN) a 2-acetil-6-metoxinaftaleno e subseqüente reação de Willgerodt-Kindler (2). A etapa de acilação é conduzida usualmente em reatores em batelada utilizando ácidos de Brönsted ou Lewis como catalisadores homogêneos. No entanto, estes catalisadores ácidos homogêneos são corrosivos e uma etapa adicional para a sua neutralização deve ser realizada. Com isso, uma grande quantidade de resíduos são gerados neste processo, cerca de 50 a 100 kg por kg do produto desejado (3). Assim, catalisadores sólidos mais seletivos e ambientalmente amigável têm sido investigados, tais como MCM-41 (4,5); zeólitas ácidas (6-13); argilas (14) e zircônia sulfetada (15). Yadav e Krishnan (16) compararam diferentes catalisadores sólidos ácidos e desenvolveram um modelo matemático para descrever a cinética da reação de acilação do 2-MN com anidrido acético. Segundo este estudo, o 1-acetil-2-metoxinaftaleno (1,2-AMN) foi o produto mais abundante e o mecanismo Eley-Rideal foi proposto.

São obtidos três produtos principais na acilação do 2-MN, que são os isômeros 1-acetil-2-metoxinaftaleno (1,2-AMN); 2-acetil-8-metoxinaftaleno (2,8-AMN) e 2-acetil-6-metoxinaftaleno (2,6-AMN). Contudo somente este ultimo é importante para síntese do Naproxen. A reação de acilação do 2-MN ocorre na posição 1- (controlada cineticamente) (2) mas pode haver uma subseqüente migração do grupo acetil da posição 1- para 6- ou 8-, levando à formação de 2,6-AMN e uma pequena quantidade de 2,8-AMN (9).

Em um trabalho anterior (17), mostramos que alto rendimento e seletividade foram obtidos na síntese do 4-metoxiacetofenona pela acilação de anisol com anidrido acético usando o ácido dodecafosfotúngstico suportado sílica (HPW/SiO_2). No presente trabalho, a acilação Friedel-Crafts do 2-MN com anidrido acético foi investigada utilizando o HPW/SiO_2 e HPW não suportado.

Experimental

Reagentes e solventes (Merck ou Aldrich) foram usados sem purificação previa.

O ácido dodecafosfotúngstico (Merck) foi purificado pela extração com éter etílico a partir de uma solução aquosa. O eterato formado foi evaporado à temperatura ambiente e aquecido a 110°C, por 2 h e a 150°C, por mais 3h. Sílica foi adquirida da Carlo Erba Analyticals (0,05 – 0,20 mm). Antes do uso, a sílica foi lavada com ácido nítrico e com água destilada, separada por filtração e então calcinada a 700°C, por uma noite. O ácido suportado foi preparado por impregnação úmida, ficando sob agitação por 2h e, em seguida, evaporação a 110°C e aquecimento a 150°C por 3h (17).

As técnicas XRD (Shimadzu XRX-6000 diffractometer); FTIR (Jasco, Valor III), área específica BET (Micromerictics ASAP2020) e TG (Shimadzu TG-50) foram usadas para caracterizar o catalisador. A quantidade de sítios ácidos presentes no catalisador foi determinada pela titulação potenciométrica com 0,05N de n-butilamina em acetonitrila. Este procedimento está descrito na referência (17).

Reação catalítica

As reações foram conduzidas a 80-130°C em balão (50 mL) equipado com condensador de refluxo, sob agitação magnética (300-1000 rpm) e termômetro. O catalisador (razão molar Catalisador/2-MN = 0.1) foi previamente ativado a 110°C, por 1h e, então, adicionado à solução (5 mL) de nitrobenzeno, decano ou 1,2-diclorobenzeno contendo, anidrido acético e 2-MN. O tempo zero da reação é o momento antes da introdução do catalisador no meio reacional, na temperatura de reação. Alíquotas (0,2 mL) foram periodicamente coletadas e analisadas em GC-MS (Shimadzu 5050), usando uma coluna capilar DB-5 (30m). Os produtos foram adicionalmente identificados por ^{1}H e ^{13}C NMR.

Testes de desacilação foram conduzidos usando 1,2-AMN, 0.1g HPW em nitrobenzeno ou decano (5 mL), na presença ou ausência de 2-MN. Alíquotas (0.2 mL) foram periodicamente coletadas e analisadas como descrito anteriormente.

O experimento de lixiviação do HPW/SiO2 foi empreendido em nitrobenzeno, a 130°C, por 30 min. Depois, o catalisador foi filtrado e à fase líquida se adicionou 1 mmol de 2-MN e 3 mmol de anidrido acético, em um balão de reação a 130°C. Alíquotas foram coletadas periodicamente e analisadas

Resultados e Discussão

Catalisadores:

O espectro de FTIR apresentaram as bandas de absorção na região de 1100 a 800 cm^{-1}, característico do modo de vibração das ligações entre o oxigênio e os outros elementos constituintes do cluster Keggin. Observa-se que o difratograma do ácido deodecafosfotúngstico suportado em sílica não apresentou planos [110] e [222] que se destacam no difratograma do ácido puro, mostrando-se com um padrão muito semelhante à sílica. Isto evidencia a formação de pequenos cristais do ácido homogeneamente distribuído na superfície do suporte. Como mostra a Tabela 1, a superfície específica do heteropoliácido suportado aumenta significativamente quando comparado ao ácido puro.

Estudo da reação

A condição experimental requerida para avaliar a limitação para transferência de massa foi investigada para ambos os catalisadores, suportado e não suportado. Não foi verificada uma significativa mudança no padrão de conversão e na velocidade inicial da reação quando a agitação variou numa extensão 100 a 1000 rpm. O efeito da carga de catalisador é mostrado na Figura 1.

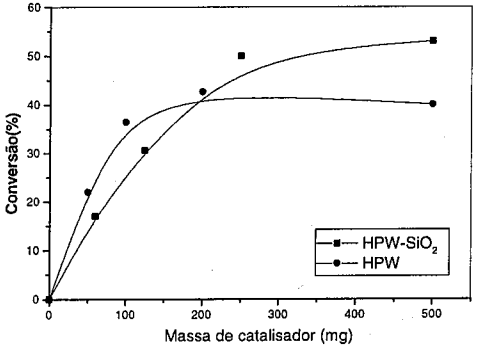


Figura 1. – Conversão total do 2-MN (em 5 minutos de reação) versus massa de HPW ou HPW-SiO2 (130°C, [anidrido acético] = 0,3 mol L^{-1}, [2-MN] = 0,3 mol L^{-1} em nitrobenzeno como solvente.

Verificou-se um aumento na conversão da com o aumento da carga de catalisador, isto devido ao acressímo na quantidade de sítios ácidos. Baseado nessa informação e nos dados da Tabela 1, 100 mg HPW e 250 mg HPW/SiO_2 foram usado para o estudo das reações, pois fornece um número equivalente de sítios ácidos para o sistema reacional.

Tabela 1 – Área BET e sítios ácidos.

Catalisador	Área BET ($m^2.g^{-1}$)	Sítios ácidos (meq.g-1)
HPW	8	1,04
HPW-SiO_2(40)	170	0,28
SiO_2	330	-

Os resultados dos preliminares estudos são encontrados na Tabela 2. A conversão foi obtida com respeito ao 2-MN e turnover frequency (TOF) é obtido com respeito ao número de sítios ácidos presentes no catalisador.

A 130°C, usando nitrobenzeno como solvente e a um mesmo TOF (18,3 h^{-1}), a conversão do 2-MN foi maior na presença do catalisador homogêneo HPW, provavelmente devido a uma melhor acessibilidade aos sítios ácidos. No entanto, a seletividade da reação é maior ao isômero 2,6-AMN na presença do catalisador heterogêneo.

Tabela 2 – Acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético

Catalisador	Solvente	T (°C)	TOF (h^{-1})	X (%)	Seletividade 1,2-AMN	2,6-AMN	2,8-AMN
HPW-SiO_2(40)	NB	130	18.3	42.7	0.0	90.1	9.2
		100	17.7	41.6	0.0	89.3	9.9
		80	15.6	36.7	8.0	82.9	8.7
		60	14.7	34.5	45.7	47.5	6.3
	Decano	130	9.3	21.6	84.5	10.1	4.9
	A. A	130	40.8	94.9	89.2	4.6	1.1
	1,2-DCB	130	12.6	29.6	88.9	0.0	11.8
HPW	NB	130	18.3	63.5	5.8	78.7	10.2
	Decano	130	4.5	15.9	95.0	3.1	1.3
	A.A.	130	27.6	95.6	90.5	6.6	1.0
	1,2-DCB	130	11.1	38.9	94.9	0.0	5.1
SiO_2	NB	130	-	-	-	-	-

NB= nitrobenzeno, A.A.= anidrido acético, DCB= diclorobenzeno TOF = turnover frequency; X% = conversão %; tempo de reação = 1h ; massa de catalisador= 100 mg HPW e 250 mg HPW-SiO2 ; 2-MN = 3 mmol; anidrido acético= 3 mmol ; solvente:. 10 mL

A seletividade para o produto mono-acilado foi superior a 90% para ambos os catalisadores, em todas as temperaturas e solventes estudados. Como mostra a tabela 2 1,2- e 2,6-AMN foram os principais produtos e apenas traços do produto di-acilado (< 0,5%) foi detectado. A seletividade para 2,6-AMN foi aproximadamente 90%, a 130°C, em nitrobenzeno, sobre o HPW suportado. Por outro lado, alta seletividade para o isômero 1,2-AMN foi obtida em decano, ácido acético e 1,2-diclorobenzeno, 130°C.

A 60-80°C, depois de 1h de reação em nitrobenzeno, 3 isômeros (1,2-AMN; 2,6-AMN e 2,8-AMN) foram detectados na mistura reacional. A temperaturas mais altas, apenas traços do isômero 1,2-AMN pode ser detectado.

Um perfil típico da reação sobre HPW/SiO_2 a 100°C é mostrado na Figura 2.

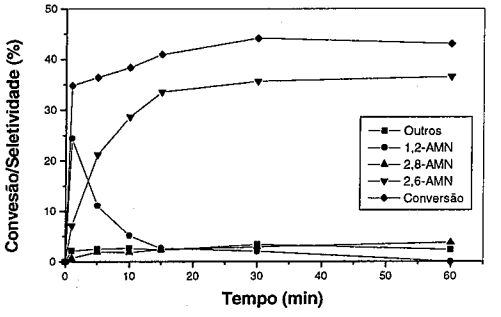


Figura 2. Perfil de reação sobre HPW/SiO_2 a 100°C (3 mmol anidrido acético, 3 mmol 2-MN; 250 mg HPW-SiO_2 em 10 mL nitrobenzeno).

O primeiro isômero a ser formado é o 1,2-AMN mas a seletividade para o isômero 2,6-AMN aumenta com o decorrer da reação e conseqüente diminuição do 1,2-AMN. A inversão da seletividade da reação é mais rápida a temperaturas superiores, explicado com base na estabilidade termodinâmica dos isômeros. Além disso, o impedimento estérico para a acilação do 2-MN diminui para as posições na ordem 1- > 8- >6 e a ativação para a posição 1- > 6- = 8- >3 (9). Assim, o isômero 1,2-AMN é cineticamente preferido mas é estericamente impedido.

A energia de ativação aparente para os isômeros produzidos foi determinada pela velocidade inicial de acilação, em uma extensão de temperatura de 80-130°C, usando nitrobenzeno como solvente. Os resultados se encontram na Tabela 3.

Tabela 3 — Energia de ativação (kJ.mol^{-1}

Catalisador	1,2-AMN	2,6-AMN	2,8-AMN
HPW	21	36	35
HPW/SiO_2	19	25	24

Os menores valores de energia de ativação determinados quando as reações foram conduzidas na presença de HPW/SiO_2 sugerem que limitações difusionais intra-partícula contribuem para a reação global.

O aumento da temperatura não tem um efeito significativo sobre a conversão mas afeta a seletividade, como previamente pontuado por Yadav et al. (16) e constatado na Tabela 3. Após reações conduzidas acima de 100°C, o HPW/SiO_2 tornou-se levemente escurecido, provavelmente devido à deposição de coque (13,17). Quando a reação foi conduzida a 80°C, o catalisador ficou levemente amarelado.

Como mostra a Figura 2, a conversão do 2-MN sobre HPW/SiO_2 atinge o equilíbrio em aproximadamente 30 minutos. Para avaliar a contribuição dos processos de desacilação ou isomerização na composição da mistura em equilíbrio, uma reação do 1,2-AMN (1 mmol) e 2-MN (1 mmol) foi conduzida a 130°C, em nitrobenzeno. O resultado é mostrado da Figura 3. Depois aproximadamente 2 minutos, cerca de 90% do 1,2-AMN foi desacilado e isomerizado para os isômeros termodinamicamente mais estáveis: 5,1% 2,6-AMN e 0.6% 2,8-AMN.

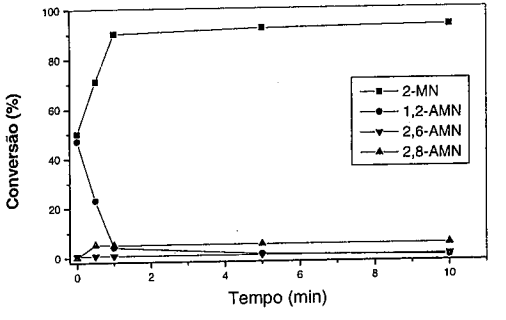


Figura 3. Reação de desacetilação/transacilação do 1,2-AMN na presença do 2-MN a 130°C em nitrobenzeno.

Esta figura traz evidências de que o 2,6-AMN pode ser produzido por um mecanismo intermolecular enquanto que o 2,8-AMN pode ser também produzido por uma isomerização intra-molecular, que em concordância com as observações de Fromentin et al. (9), o mecanismo intra-molecular pode ser possível devido à relativa proximidade dos carbonos C_1 e C_6 no 1,2-AMN.

Testes de lixiviação foram realizados para investigação da natureza da reação sobre o catalisador HPW/SiO_2 em nitrobenzeno. Os experimentos realizados conforme descrito anteriormente indicaram que não houve conversão, sugerindo que não havia HPW em solução suficiente para produzir os isômeros em quantidade detectável pelos meios utilizados neste trabalho. Os resultados assim indicam que o processo é de fato heterogêneo quando HPW,SiO_2 é usado em nitrobenzeno.

Em oposição, quando decano é usado como solvente, o processo é heterogêneo tanto para o catalisador HPW puro quanto para o suportado. Nestas condições, a conversão e a seletividade a 2,6-AMN foram mais elevadas para o catalisador suportado embora 1,2-AMN ainda tenha sido o produto principal da reação. Estes últimos fatos enfatizam a importância do solvente na seletividade do processo.

Conclusões

Os resultados apresentados mostram que 2,6-AMN pode ser seletivamente obtido a partir da acilação do 2-MN com anidrido acético, usando nitrobenzeno, como solvente, e HPW/SiO_2, como catalisador. O processo heterogêneo é limitado por difusão intra-partícula, mas o catalisador não sofre lixiviação no meio reacional, podendo ser recuperado. Este é um aspecto promissor em vista de uma potencial aplicação industrial.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

1 - G. A. Olah, Friedel Crafts Chemistry, Wiley, New York, 1973
2 - A. Berreghis; E. Fromentin; M. Guisnet, Catal. Letter **2000,** 68, 121.
3 - G. D. Yadav; M. S. M. Mujeebur Rabuman, Ultrasonics Sonochemistry, **2003,** 10, 135.
4 - E.A. Gunnewegh; S. S. Gopie; H. Van Bekkum J. Mol. Catal. A **1996**, 106, 151.
5 - H. Hitz; R. Prins J. Catal. **1997**, 168, 194.
6 - K. Gaare; D. Akporiaye, J. Mol. Catal. A **1996**, 109, 177.
7 - G. Harvey; G. Binder; R. Prins Stud. Surf. Sci. Catal. **1998**, 94, 397.
8 - M. Casagrande; L. Storaro; M. Lenarda; R. Ganzerla Appl. Catal. A: General **2000**, 201, 263.
9 - E. Fromentin; J. M. Coustard; M. Guisnet J. Catal. **2000**, 190, 433.
10 - S. D. Kim; K. H. Lee; J. S. Lee; Y. G. Kim; K. E. Yoon J. Mol. Catal. A **2000**, 152, 33.
11 - P. Andy; J. Garcia-Martinez; G. Lee; H. Gonzalez; C. W. Jones; M. E. Davis J. Catal. **2000**, 192, 215.
12 - D. Das; S. Cheng Appl. Catal. A **2000**, 201, 159.
13 - P. Meric; A. Finiels; P. Moreau J. Mol. Catal. A **2002**, 189, 251.
14 - B. M. Choudary; M. Sateesh; M. L. Kantam; K. V. R. Prasad; Appl. Catal. A **1998**, 171, 155.
15 - G. D. Yadav; M. S. Krishnan Stud. Surf. Sci. Catal. **1998**, 113, 259.
16 - G. D. Yadav; M. S. Krishnan Chemical Engineering Science, **1999**, 54, 4189.
17 - L. A .M. Cardoso; W. A. Gomes Júnior, A. R. E. Gonzaga, L. M. G. Aguiar and H. M. C. Andrade, J. Mol. Catal. A **2004**, 209, 189.

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

Al-MCM-41 como Suporte de Cp_2ZrCl_2 para Reações de Polimerização

Maria Luiza dos Santos Corrêa* e Tatiana Pinto Pedreira Daltro.

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: 40170-280. E-mail: Correa@ufba.br

Resumo-Abstract

Catalisadores metalocênicos são usados em reações de polimerização de olefinas. Quando utilizados em fase homogênea necessitam de grande quantidade de cocatalisador e produzem polímeros com baixa densidade aparente. De modo a melhorar as características dos polímeros obtidos a partir desses catalisadores e diminuir a quantidade de cocatalisador utilizada, realiza-se o processo de heterogeneização em que o catalisador é fixado em diversos suportes como por exemplo o material mesoporoso MCM-41. O objeto desse trabalho é o estudo dos efeitos quantidade de alumínio presente na estrutura da MCM-41 e agente modificador, na produtividade do catalisador. Para tanto, os catalisadores sintetizados com MCM-41 com diversas razões Si/Al e dois agentes modificadores, TMA e MAO, foram testados em reações de polimerização de etileno. Nesse estudo, observou-se que a produtividade dos catalisadores é menor em fase heterogênea e diferentes características morfológicas nos polímeros também são percebidas. O aumento da quantidade de alumínio na estrutura do material possui efeito positivo sobre a produtividade dos catalisadores e o TMA é o agente modificador que propicia maior produtividade média.

Metallocene catalysts are used in olefin polymerization. Homogeneous phase metallocene catalysts need a great amount of cocatalysts and produce low bulk density polymers. To reduce the amount of the cocatalyst needed and to improve the polymer characteristics is used a heterogenization process where the catalyst is fixed at different materials such as mesoporous material MCM-41. This work presents the analysis of the influence of the aluminium quantity present in the MCM-41 at the catalyst productivity . MCM-41 synthesized with different Si/Al ratio and the modificators TMA and MAO were tested in ethylene polymerization. A lower catalyst productivity and different morphological characteristics were observed when heterogeneous phase are used. TMA was found to give a high productivity and the increase of the aluminium quantity in the material structure increased the catalyst productivity.

Introdução

Os principais catalisadores aplicados à polimerização de olefinas são os do tipo Ziegler-Natta – sistema catalítico que utiliza um sal, cujo cátion é um metal de transição e um cocatalisador organometálico com função alquilante e redutora – e os catalisadores metalocênicos – formados por complexos organometálicos constituídos por um metal de transição coordenado com pelo menos um anel aromático e que também utiliza como cocatalisador um organometálico, geralmente um alquilalumínio.

Os catalisadores metalocênicos em fase homogênea possuem as seguintes características: elevadas atividades catalíticas podem ser obtidas porém é necessário a utilização de uma grande quantidade de cocatalisador e o polímero obtido possui baixa densidade aparente, apresentando-se sobre a forma de um pó muito fino (1).

De modo a minimizar estes problemas da catálise em fase homogênea, os metalocenos podem ser fixados em diversos suportes, por exemplo, cloreto de magnésio, sílica, alumina, zeólitas e materiais mesoporosos como a MCM-41 (2). O processo de heterogeneização do catalisador apresenta as seguintes vantagens: uso de menor quantidade de cocatalisador com conseqüente redução do custo de produção e melhoria das características morfológicas dos polímeros obtidos.

A MCM-41 é uma peneira molecular cujo esqueleto é obtido pela combinação tridimensional de tetraedros SiO_4, o que lhe dá porosidade com distribuição regular possibilitando, para algumas reações, seletividade de forma e tamanho (3). É um material adequado para a fixação do metaloceno, pois tem uma estrutura bastante estável, com tamanho de poros que varia de 16 a 100 Å. A incorporação de átomos de alumínio na estrutura desse material, leva a formação de tetraedros formados por

átomos Si e Al. A presença de alumínio na estrutura da MCM-41 torna a acidez de Bronsted maior (4) o que pode vir a possibilitar fixação de maior quantidade do metaloceno. Por isso, estudar a relação entre a produtividade dos catalisadores e a quantidade de alumínio presente no material é importante para estabelecer os parâmetros que mais contribuirão para uma melhor produtividade do catalisador na reação de polimerização do etileno. Neste trabalho o metaloceno Cp_2ZrCl_2 *Bis*-ciclopenadienil-di-cloro zircônio IV foi imobilizado no material mesoporoso MCM-41 e foram estudados os efeitos da modificação dos parâmetros quantidade de alumínio presente na estrutura da MCM-41 e tipo de agente modificador, na produtividade do catalisador. Os catalisadores sintetizados com MCM-41 com diversas razões Si/Al e dois agentes modificadores TMA e MAO foram testados em reações de polimerização de etileno

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 a 140°C por 24h seguida de calcinação a 550°C. Foram utilizados os seguintes reagentes: SiO_2 . sílica aerosil 200 Degussa, CTMABr - brometo de cetiltrimetrilamônio Aldrich, TMAOH – hidróxido de tetrametilamônio Merck e água destilada. As amostras de Al-MCM-41 foram sintetizadas com uso de duas técnicas: tratamento hidrotérmico de um gel de síntese e aluminação da MCM-41 sintetizada pelo método anterior com TMA. Para a primeira técnica foram feitas várias sínteses com géis de composição molar descrita na tabela 1.

Tabela 1: Composição molar do gel de síntese

Amostra	Proporção Molar do Gel de Síntese
Al-MCM-41 (1)	(1-n) SiO_2 : n $AlO_{1.5}$: 0,2 CTMABr : 0,2 NaOH : 50 H_2O
Al-MCM-41 (2)	1 SiO_2 : 0,5 Al_2O_3 : 0,27 CTMABr : 0,13 Na_2O : 50 H_2O : 0,26 TMAOH
Al-MCM-41 (3)	4,58 SiO_2 : 0,038 Al_2O_3 : 1 CTMABr : 0,46 Na_2O : 200 H_2O
MCM-41 (4)	1 SiO_2 : 0,175 CTMABr : 0,263 TMAOH : 27,4 H_2O
Al-MCM-41 (5)	2 SiO_2 : 0,033 Al_2O_3 : 0,26 CTMABr : 0,26 Na_2O : 120 H_2O : 0,26 TMAOH
Al-MCM-41 (6)	1 SiO_2 : 0,048 Al_2O_3 : 0,25 CTMABr : 60 H_2O : 0,24 TMAOH
Al-MCM-41 (7)	96 SiO_2 : 0,70 Al_2O_3 : 13,75 CTMABr : 13,32 Na_2O : 1585 H_2O : 30 TMAOH
Al-MCM-41 (8)	1 SiO_2 : 0,015 Al_2O_3 : 0,27 CTMABr : 0,13 Na_2O : 60 H_2O : 0,261 : TMAOH : 0,27 NH_4OH
Al-MCM-41 (9)	96 SiO_2 : 1,03 Al_2O_3 : 13,75 CTMABr : 13,32 Na_2O : 1585 H_2O : 30 TMAOH
Al-MCM-41 (10)	96 SiO_2 : 1,97 Al_2O_3 : 13,75 CTMABr : 13,32 Na_2O : 1585 H_2O : 30 TMAOH

Os reagentes utilizados foram: SiO_2 – sílica Ludox®, $NaAlO_2$ – aluminato de sódio Riedel, CTMABr - brometo de cetiltrimetrilamônio Aldrich, TMAOH – hidróxido de tetrametilamônio Merck e água destilada.

A segunda técnica consiste na aluminação da MCM-41, sintetizada de acordo com a primeira técnica, utilizando-se como fonte de alumínio o TMA (5). Nesse método, 1,0 grama da MCM-41 foi ativada sob fluxo de nitrogênio gasoso por 2 horas a temperatura de 250°C. Em seguida o material seco foi transferido para um frasco Schlenk e adicionou-se 10 mL de Tolueno (Merck) pré-tratado para a retirada de umidade e quantidade apropriada de solução de TMA (trimetilalumínio Akzo). A mistura permaneceu no frasco Schlenk dentro de um dessecador sob vácuo. No final de 48 horas, o produto obtido foi separado por filtração e seco. Duas amostras foram preparadas por essa metodologia diferindo apenas a quantidade de TMA usada: adição de 1 mmol de TMA (Si/Al = 14,3) e 5 mmol de TMA (Si/Al = 4,0).

Heterogeneização

A heterogeneização foi realizada de acordo com as etapas a seguir:

Etapa 1 – Ativação do suporte: A MCM-41 ou Al-MCM-41 (suporte) foi ativada sob fluxo de nitrogênio a temperatura de 200°C por 1 hora.

Etapa 2 – Modificação: 0,5 g do suporte ativado foram misturados com 10 mL de n-heptano previamente desidratado e agente modificador – 0,8 mL de MAO (Akzo Chemicals) ou 1,2 mL de TMA (Akzo Chemicals). Essa etapa ocorreu por 1 hora sob agitação e atmosfera de nitrogênio.

Etapa 3 – Incorporação: Após a lavagem do suporte, cerca de 0,03g do metaloceno Cp_2ZrCl_2 Bis-ciclopenadienil-di-cloro zircônio IV (Strem Chemicals) foram misturados com o suporte e mais 10 mL de tolueno por uma hora e atmosfera inerte de nitrogênio.

Etapa 4 – Filtração e secagem: O n-heptano foi retirado sob vácuo e atmosfera inerte de nitrogênio, utilizando-se para tanto um filtro de vidro sinterizado. O catalisador seco foi usado na reação de polimerização do etileno.

Avaliação calítica

A avaliação catalítica foi feita através da reação de polimerização do etileno em reator Parr de aço inoxidável de 300 mL, através do seguinte procedimento: o reator foi purgado com nitrogênio e carregado na seqüência solvente (tolueno), metilaluminoxano (MAO) e suspensão contendo o catalisador, foi então acoplado à bancada com agitação e pressão de etileno previamente definida. O consumo foi monitorado através de manômetros acoplados ao reator

que possui também controle de temperatura. Após o tempo previamente determinado para a polimerização, a alimentação do reator foi cessada de forma a interromper a reação. Todo o processo foi feito em atmosfera inerte, pois o sistema não pode conter umidade devido a presença de MAO, que reage violentamente com a umidade do ar. As condições de polimerização foram as seguintes:

- Volume de tolueno: 100 mL
- Volume de MAO: 2,2 mL
- Tempo de polimerização: 30 minutos
- Pressão de Etileno: 15 psi
- Temperatura: 70°C

Alterações na produtividade de cada sistema foram estudadas através das variáveis de síntese: agente modificador e quantidade de alumínio no suporte. Os agentes modificadores estudados foram: TMA (trimetilalumínio) e MAO (metilalumínoxano). A quantidade de alumínio no suporte dada pela razão Si/Al variou de 21 a 49. O sistema catalítico também foi avaliado em fase homogênea para verificação da produtividade do catalisador e comparação com o catalisador heterogeneizado.

Caracterização

O suporte, os catalisadores heterogeneizados e os polímeros foram caracterizados por várias técnicas físicas e químicas.

Difração de raios X foi realizada num difratômetro Shimadzu XRD6000, usando radiação Cu Kα, com a finalidade de confirmar o tipo de estrutura e a cristalinidade do material mesoporoso MCM-41 e Al-MCM-41 sintetizados.

Espectroscopia na região do infra-vermelho foi relizada num aparelho ABB Bomem, modelo MB 100 na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1}, com as amostras prensadas em pastilhas de KBr com o objetivo de confirmar a remoção do direcionador de estrutura da MCM-41 após a calcinação.

A quantidade de zircônio proveniente do metaloceno e incorporada ao catalisador foi determinada pela fluorescência de raios X, num aparelho Shimadzu XRF-1800.

As micrografias dos polímeros e dos catalisadores heterogeneizados foram feitas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS-550. As amostras foram metalizadas com ouro usando o metalizador IC-50 Shimadzu.

Os polímeros obtidos foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para determinação do seu ponto de fusão em um aparelho Shimadzu DSC-50. Todas as amostras foram tratadas por aquecimento a 10° C/min da temperatura ambiente a 200°C e, depois de resfriados, foram aquecidos novamente e o termograma foi obtido.

Resultados e Discussão

Caracterização

O difratograma de raios X da MCM-41 é mostrado na figura 1, no qual se observa a presença de 3 picos característicos em ângulos 2θ: 2,4°, 4,2° e 5,9°. Os picos podem ser indexados a uma estrutura com simetria hexagonal, o que é confirmado na literatura (3).

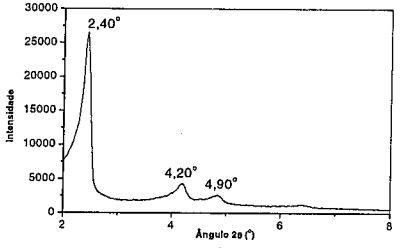


Figura 1. Difratograma de raios X da MCM-41(4)

Três amostras de Al-MCM-41 tiveram a sua estrutura confirmada, como se verifica na figura 2:
$96SiO_2 : 0{,}70Al_2O_3 : 13{,}75$ TMABr : $13{,}32Na_2O : 1585 H_2O$: 30TMAOH – Al-MCM-41 (7)
$96SiO_2 : 1{,}03Al_2O_3 : 13{,}75$CTMABr : $13{,}32Na_2O : 1585H_2O$: 30TMAOH – Al-MCM-41 (9)
$96SiO_2 : 1{,}97Al_2O_3 : 13{,}75$CTMABr : $13{,}32Na_2O : 1585H_2O$: 30TMAOH – Al-MCM-41 (10)

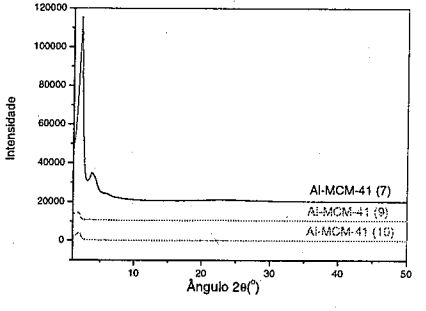


Figura 2. Difratograma de raios X das Al-MCM-41

Para as outras sínteses foi obtido material amorfo.

A calcinação da MCM-41 e Al-MCM-41 tem como objetivo a retirada dos agentes direcionadores de estrutura. Para averiguação da eficiência da calcinação, foi feita análise de espectroscopia na região do infravermelho para todas as amostras. Pode-se observar na figura 3 para a MCM-41, que após a calcinação, as bandas relativas ao estiramento do grupo CH_3 desaparecem, confirmando que o suporte foi corretamente calcinado e possui poros capazes de fixar o metaloceno na sua estrutura durante heterogeneização.

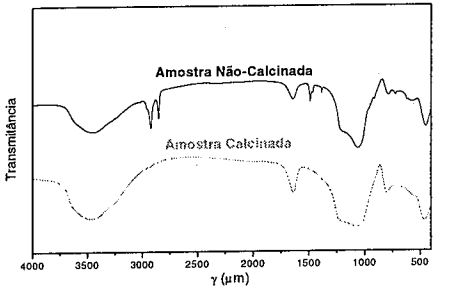


Figura 3. Espectrofotometria na região do infra-vermelho da MCM-41

A micrografia da amostra MCM-41 é mostrada na figura 4. Podem-se observar partículas hexagonais, comportamento típico para o material em estudo de acordo com a referência (3). O tamanho médio das partículas é de 12μm.

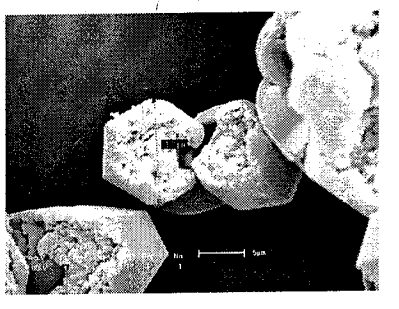
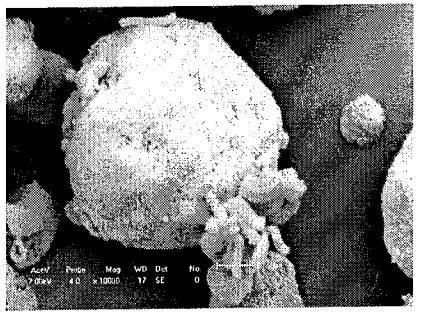
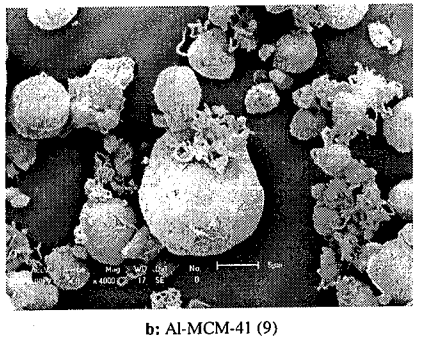


Figura 4. Micrografia da MCM-41

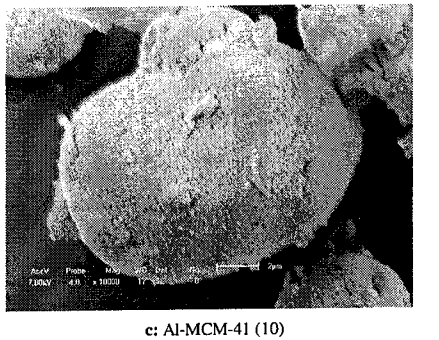
As micrografias das amostras de Al-MCM-41 são representadas nas figuras 5 a, b e c. Algumas das partículas apresentam formato de vermes, outras apresentam formato aproximadamente hexagonal e as demais não apresentam forma definida. A literatura se refere a agitação como causa do aparecimento de partículas com formato de vermes (6), porém, a síntese não foi realizada sob agitação e o formato de verme pode ser devido a presença de alumínio no gel de síntese.



a: Al-MCM-41 (7)



b: Al-MCM-41 (9)



c: Al-MCM-41 (10)

Figura 5. Micrografia da Al-MCM-41

A quantidade de silício e alumínio na estrutura da Al-MCM-41 foi confirmada pela análise de fluorescência de raios X. Os resultados obtidos estão expressos em termos da relação Si/Al na tabela 2.

Tabela 2: Relação Si/Al das amostras de Al-MCM-41 e MCM-41

Suporte	MCM-41 (4)	Al-MCM-41 (7)	Al-MCM-41 (9)	Al-MCM-41 (10)
Relação Si/Al	∞	49,03	31,96	20,98

A quantidade calculada de zircônio a ser incorporada ao suporte foi de 1,7%, sendo que na prática cerca de 95% desse valor foi incorporado para os catalisadores modificados com o MAO e 88% para os catalisadores modificados com o TMA, determinados por fluorescência de raios X. Desta forma, a metodologia adotada para incorporação do metaloceno na superfície do suporte é eficiente utilizando-se TMA ou MAO.

De acordo com as tabelas 3 (catalisadores modificados com MAO) e 4 (catalisadores modificados com TMA), verificam-se os valores de produtividade (gpolímero/gcatalisador.h) para a formação do polietileno e a correlação entre o agente modificador e a relação Si/Al.

Tabela 3: Produtividade dos catalisadores modificados com MAO na reação de polimerização do etileno

Suporte	MCM-41 (4)	Al-MCM-41 (7)	Al-MCM-41 (9)	Al-MCM-41 (10)
Relação Si/Al	∞	49.03	31,96	20,98
Produtividade	86,62	31,81	37,43	160,86

Produtividade = gpolímero/gcatalisador.h

Tabela 4: Produtividade dos catalisadores modificados com TMA na reação de polimerização do etileno

Suporte	MCM-41 (4)	Al-MCM-41 (7)	Al-MCM-41 (9)	Al-MCM-41 (10)
Relação Si/Al	∞	49.03	31,96	20,98
Produtividade	73,27	49,44	81,49	138,67

Produtividade = gpolímero/gcatalisador.h

O catalisador em fase homogênea apresentou produtividade de 316,5 gpolímero/gcatalisador.h o que demonstra que o catalisador é mais produtivo em fase homogênea do que em fase heterogênea o que condiz com a literatura (7).

De acordo com esses valores, o aumento da quantidade de alumínio na estrutura da Al-MCM-41, ou seja, a diminuição da relação Si/Al, eleva a produtividade do catalisador. O aumento da acidez de Brönsted que acompanha a diminuição da relação Si/Al pode acarretar o aumento da estabilidade das espécies formadas na superfície do suporte.

A tendência de crescimento de produtividade em relação a diminuição da relação Si/Al é interrompida apenas para os catalisadores preparados com MCM-41.

Observa-se também que os catalisadores modificados com o TMA são em média mais produtivos do que os catalisadores modificados com o MAO. Esse comportamento pode ser devido ao seguinte fato: a modificação com MAO leva a formação de espécies inativas do tipo Zr-CH_2-Al e Zr-CH_2-Zr (8).

Os polímeros obtidos em fase heterogênea apresentaram características morfológicas diferentes daquelas obtidas em fase homogênea. O polietileno se apresentou sob a forma de um pó branco e fino quando preparados em fase homogênea, enquanto em fase heterogênea, forma-se um pó branco com aspecto mais aglomerado, sendo que macroscopicamente, as partículas se apresentaram maiores e quebradiças. Essa característica é típica da catálise heterogênea e as micrografias confirmaram estes aspectos, figura 6.

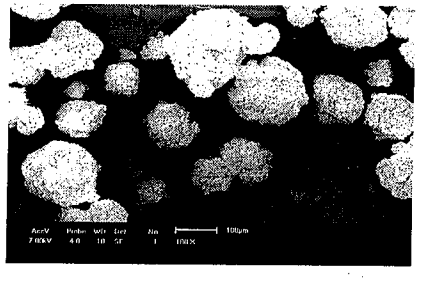


Figura 6. Micrografia do polímero obtido em fase heterogênea

Com a análise de DSC, figura 7, foi possível determinar o ponto de fusão dos polímeros sintetizados. O ponto de fusão dos materiais obtidos estão na faixa de 120-135°C, correspondendo ao comportamento típico do polietileno.

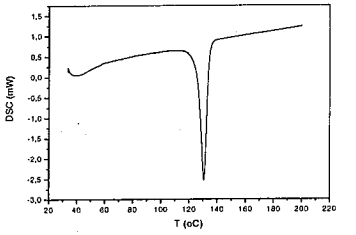


Figura 7. Curva de DSC para o polietileno

Os catalisadores heterogeneizados com a Al-MCM-41 sintetizada com a segunda técnica mostraram-se inativos a polimerização do etileno.

Conclusões

A MCM-41 foi obtida de acordo com a literatura consultada, porém a substituição isomórfica de átomos de silício por átomos de alumínio causa instabilidade na estrutura devido a diferença de tamanho e carga entre estes dois átomos e nem todas as sínteses resultaram na estrutura desejada.

Os catalisadores apresentaram-se ativos tanto em fase homogênea como em fase heterogênea, sendo que no segundo caso, a produtividade é menor.

O aumento da quantidade de alumínio na estrutura da Al-MCM-41 possui efeito positivo sobre a produtividade do catalisador. Os catalisadores sintetizados com a MCM-41 não modificada isomorficamente com alumínio apresentam produtividade intermediária daqueles com as maiores razões Si/Al.

O uso dos dois agentes modificadores MAO e TMA, também produz diferentes valores de produtividades, sendo o TMA o agente modificador que produz em média os maiores valores de produtividade.

As características morfológicas dos polímeros são modificadas na catálise em fase homogênea e em fase heterogênea, verificando-se, contudo melhoria (aumento da densidade aparente) dos polímeros quando os catalisadores são suportados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa PIBIC concedida.

Referências Bibliográficas

1. B. L. Moroz, N. V. Semikolenova, A.V. Nosov, V. A. Zakharov, S. Nagy, N. J. O'Reilly, *Journal of Molecular Cataysis A: Chemical*, **1998**, *130*, 121 .
2. W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem.*, **1993**, *194*, 1745.
3. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, J. C. Vartuli, J. S. Beck *Nature*,**1992**, *359*, 710.
4. H. Kosslick, G. Lischke, B. parlitz, W. Storek, R. Fricke, *Applied Cataysis A: General.*, **1999**, 184 e 49-60.
5. Y. Oumi, H. Takagi, S. Sumiya, R. Mizuno, T. Uozumi, T. Sano, *Microporous and Mesoporous Materials.* **2001**, 44 e 267.
6. P. Behrens *Angew. Chem. Int.Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 515.
7. M. R. Ribeiro, A. Deffieux, M. F. Portela. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 1224 .
8. W. Kaminsky, C. Strubel *Jornal of molecular catalysis A: Chemical*,. **1998**, *128*, 191.

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

Alquilação de Friedel-Crafts do Tolueno com haletos de tert-Butila utilizando a Zeólita FeY: Efeito do tipo de halogênio no mecanismo da reação

Henrique C. Chagas, Elizabeth R. Lachter e Claudio J. A. Mota*

Instituto de Quimica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária CT Bloco A, 21949-900 Rio de Janeiro, Brasil
E-mail: cmota@iq.ufrj.br

Resumo-Abstract

Reações de alquilação de Friedel-Crafts de tolueno com haletos de *t*-butila foram estudadas à temperatura ambiente (25°C) utilizando zeólitas trocadas com ferro. A reação apresentou altas taxas de conversão para cloreto e brometo de *t*-butila, sendo que na reação com cloreto de *t*-butila observou-se um tempo de indução relativamente alto. A reação com iodeto de *t*-butila apresentou uma pequena taxa de conversão. A seletividade aos produtos de monoalquilação foi alta nas reações com todos os haletos, embora a reação com brometo de *t*-butila tenha apresentado isomerização devido ao HBr formado no meio reacional. Um mecanismo de óxi-redução foi proposto para a reação.

The Friedel-Crafts alkylation of toluene with *tert*-butyl halides has been investigated over iron exchanged zeolites at 25°C. The catalysts showed high conversions for *tert*-butyl chloride and *tert*-butyl bromide, although an induction period was observed in reaction of *tert*-butyl chloride. The reaction with *tert*-butyl iodide showed low conversion compared to the other halides. All *tert*-butyl halides showed high selectivity for monoalkylated products, although isomerization occurred in the reaction with *tert*-butyl bromide. A redox mechanism, with formation of a charge transfer complex, is proposed.

Introdução

Reações de alquilação de Friedel-Crafts, utilizando catalisadores ácidos em meio homogêneo são muito comuns em síntese orgânica (1). Dentre os catalisadores mais utilizados se encontram $AlCl_3$, BF_3, H_3PO_4 e H_2SO_4. Esses catalisadores, no entanto, apresentam uma série de problemas como dificuldade de separação e recuperação, rejeitos de difícil tratamento, corrosão, alta toxicidade e necessidade de quantidades não estequiométricas. A necessidade de catalisadores limpos e mais eficientes levou ao desenvolvimento de catalisadores sólidos capazes de servirem como suporte para metais tais como ferro, alumínio, zinco e cobre. Entre estes catalisadores se encontram sílica, grafite, argilas, resinas de troca iônica e zeólitas (2). Estas últimas, particularmente, têm sido bastante investigadas para reações de Friedel-Crafts devido a suas propriedades de seletividade de forma, grande facilidade de separação do meio reacional e capacidade de regeneração, tornando-se um catalisador bastante promissor na substituição do $AlCl_3$ em processos industriais (3).

Poucas reações de alquilação de Friedel-Crafts utilizando sólidos ácidos e haletos de t-butila têm sido descritas na literatura. A maioria dos trabalhos descreve reações de benzilação de benzeno utilizando cloreto de benzila, reação de interesse na produção de fluidos dielétricos.(4-9)

Um mecanismo envolvendo etapas de óxi-redução tem sido proposto para essas reações. Reações utilizando argila K10 trocada com metais, apresentaram alta atividade e seletividade para a formação de produtos de monoalquilação somente quando contém cátions com

maior facilidade em sofrer redução, tais como, Fe^{3+}, Cu^{2+} e Sn^{4+}(5).

Reações utilizando óxido de tálio em catalisadores sólidos (7), apresentaram alta conversão para benzilação de aromáticos, sendo que, a ordem de reatividade para benzenos substituídos foi diferente daquela esperada para reações de alquilação de Friedel-Crafts seguindo o mecanismo clássico catalisado por ácidos. Em estudos envolvendo óxidos e cloretos metálicos suportados em zeólita ZSM-5 e em alumina (8,10), a ordem de atividade na reação de benzilação do benzeno para os diversos catalisadores mostrou uma relação quase direta com os respectivos potenciais de redução dos óxidos e cloretos metálicos. Choudhary e Jana (8) encontraram para os óxidos metálicos a seguinte ordem de atividade: Fe_2O_3/H-ZSM-5 > In_2O_3/H-ZSM-5 ≈ Ga_2O_3/H-ZSM-5 >> ZnO/H-ZSM-5, sendo que os respectivos potenciais de redução dos óxidos se encontram na ordem $E^0_{Fe3+/Fe2+}$(+0,77 V) > $E^0_{In3+/In2+}$(-0,44 V) = $E^0_{Ga3+/Ga+}$ (-0,44 V) > $E^0_{Zn2+/Zn+}$ (-0, 74 V).

Para as reações de alquilação de Friedel-Crafts envolvendo haletos de butila em condições brandas, poucos trabalhos são encontrados na literatura. Bidart et al.(11) estudaram as alquilações de benzeno e etilbenzeno com cloretos de butila utilizando zeólita Y trocada com Fe em temperatura na faixa de 40-60°C. As reações utilizando esse catalisador apresentaram alta conversão e seletividade em favor da monoalquilação dos compostos aromáticos, demonstrando grande potencial de aplicabilidade envolvendo processos ambientalmente seguros (química verde). O autor sugere um mecanismo do tipo iônico catalisado por ácido para as reações estudadas. Nesse trabalho, procurou-se estudar reações de alquilação de tolueno com diferentes haletos de *t*-butila (cloreto, brometo e iodeto) à temperatura ambiente (Figura 1), com o objetivo de se entender melhor o mecanismo dessas reações e verificar sua aplicabilidade em rotas sintéticas.

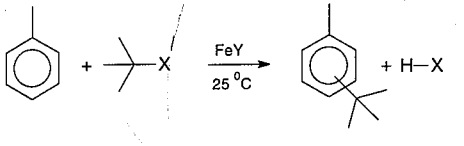


Figura 1. Alquilação de Friedel-Crafs do tolueno com haletos de *t*-butila em zeólita FeY à temperatura ambiente.

Experimental

As reações foram realizadas calcinando-se 300 mg de zeólita FeY, previamente preparada (11), até 300 °C por duas horas, usando uma rampa de aquecimento de 5 °C/min em balão de duas bocas de 50 mL. Após resfriamento sob condiões anidras adicionou-se ao balão 8 mL de tolueno (Vetec, 99,85% GC), também utilizado como solvente da reação, previamente tratado e seco (12), 1 mL n-heptano (Grupo Química – 99% CG) utilizado como padrão interno, 1mL do haleto de *t*-butila: cloreto, brometo ou iodeto (Aldrich – 98% CG). A reação foi acompanhada sob agitação à temperatura ambiente em sistema acoplado a um condensador. Analisaram-se as alíquotas em função do tempo por cromatografia gasosa, onde acompanhou-se a conversão dos haletos de *t*-butila aos respectivos produtos (11). Com o objetivo de se avaliar o papel da acidez gerada no meio, nas reações de isomerização dos produtos de monoalquilação, realizou-se a reação adicionando-se ao meio reacional uma resina básica; Amberlist A21 (Aldrich) préviamente seca em estufa a 60°C.

Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta o resultado das alquilações do tolueno com os haletos de *t*-butila. As reações com cloreto e brometo de *t*-butila apresentaram alta conversão, aproximadamente 100%, enquanto a reação com iodeto de *t*-butila apresentou uma conversão bem menor, no mesmo período de tempo. Todos os haletos apresentaram alta seletividade para a formação de produtos de monoalquilação.

Tabela 1. Alquilação de tolueno com haletos de *t*-butila em zeólita FeY à temperatura ambiente (25°C).

Haleto	Tempo (min)	Conversão (mol%)	Seletividade monoalquilado (%)	Isômeros mono alquilados (%)		
				meta	orto	Para
cloreto de t-butila	100	99,7	100	8,2	-	91,8
brometo de t-butila	100	99,9	98,5	59,8	-	40,2
iodeto de t-butila	100	35,8	98,8	7,4	-	92,6

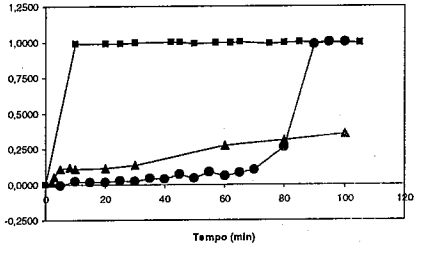


Figura 2. Cinéticas da alquilação de tolueno com haletos de *t*-butila à temperatura ambiente. (●) Cl-*t*-butila (■) Br-*t*-butila (▲) I-*t*-butila

A figura 2 mostra um estudo cinético realizado com os haletos de *t*-butila na reação de alquilação do tolueno utilizando a zeólita FeY. A reação com cloreto de *t*-butila atinge o máximo de conversão em 90 min, sendo que há um tempo de indução de aproximadamente 70 min para que a reação ocorra, e a partir daí a conversão aumenta vertiginosamente num espaço de 10 a 20 minutos. Durante a reação observou-se o desprendimento de HCl do meio reacional. Ao final da reação o produto majoritário é o isômero para alquilado. Nas mesmas condições a reação com brometo de *t*-butila atinge o máximo de conversão em cerca de 10 min, sem que tenha sido possível verificar tempo de indução para que a reação ocorra. Observou-se formação de HBr durante a reação. O produto majoritário da reação é o isômero meta, mais estável termodinamicamente. A Tabela 2 mostra a distribuição dos isômeros em função do tempo, onde se observa a ocorrência de isomerização levando à formação do produto meta como majoritário. Pode-se observar que no caso do brometo de *t*-butila, alcança-se o equilíbrio termodinâmico (13) após 100 min.

Tabela 2. Distribuição dos isômeros de monoalquilação em função do tempo nas alquilações de tolueno com haletos de *t*-butila.

Reação	Tempo (min)	Distribuição dos isômeros (%)	
		meta	para
Cl-*t*-butila	10	-	100
	30	-	100
	100	8,2	91,8
	2 dias	8,4	91,6
Br-*t*-butila	10	23,5	76,5
	30	39,8	60,2
	100	59,8	40,2
	2 dias	59,8	40,2
I-*t*-butila	10	7,1	92,9
	30	7,2	92,8
	100	7,4	92,6
	2 dias	7,7	92,3

A tabela 3 mostra os resultados da reação com brometo de *t*-butila na presença de uma resina básica (Amberlist A21). Esta resina é incapaz de penetrar nos poros do catalisador, mas pode capturar o HBr formado e que emerge dos poros da zeólita para a solução.. Observa-se que com o uso da resina o produto majoritário é o isômero para, indicando que a neutralização do HBr diminuiu, sensivelmente, a formação do isômero meta. A isomerização é conhecida em meio ácido (14), nas reações de Friedel-Crafts, e ocorre devido ao HBr formado durante a reação. A adição da resina mostra que, ao menos parte da isomerização ocorre fora dos poros da zeólita. O fato de não ocorrer isomerização dos produtos na reação com cloreto de *t*-butila sugere que, nas condições reacionais o HCl não possui força ácida suficiente para tal. Como o meio reacional é pouco polar (tolueno), a ionização do ácido leva a uma base conjugada (cloreto) de menor capacidade de estabilização no meio. Já o HBr pode ionizar-se melhor, pois o brometo é um ânion mais difuso, com maior capacidade de estabilização da carga negativa.

Tabela 3. Distribuição dos isômeros de monoalquilação em função do tempo na alquilação de tolueno com brometo de *t*-butila utilizando-se zeólita FeY e adicionando-se resina básica ao meio reacional.

Reação	Tempo (min)	Distribuição dos isômeros (%)	
		meta	para
Br-t-butila + resina básica	10	21,2	78,8
	30	21,2	78,8
	100	21,1	78,9
	2 dias	21,1	78,9

Já a reação do iodeto de *t*-butila segue uma taxa de conversão mais lenta, na qual não se observa um tempo de indução, mas tampouco consegue-se atingir níveis de conversão altos. O produto majoritário é o isômero para. Seria de se esperar que houvesse uma maior proporção do isômero meta, já que o HI deve ser um ácido ainda mais forte que o HBr nestas condições. Entretanto, tal fato não ocorre uma vez que se observa a formação de iodo durante a reação, ao invés do desprendimento de ácido (HI) como observado para os outros haletos.

A presença de iodo na reação com iodeto de t-butila demonstra que ocorre um mecanismo envolvendo etapas de óxi-redução. Este mecanismo tem sido proposto nas reações de alquilação de benzeno com cloreto de benzila (3-10) sobre argilas. A observação de radicais em zeólitas por EPR realizada por Cativiela et al (15) tem colaborado para a aceitação dessa proposta. O mecanismo também suporta os resultados observados nesse trabalho. De acordo com esse mecanismo ocorre, numa primeira etapa, a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} formando-se uma espécie do tipo cátion-radical que posteriormente dá origem à espécie eletrofílica que ataca o anel aromático (esquema 1). Vale salientar que a proposta de redução de Fe^{3+} para Fe^{2+}, não invalida a participação de outras espécies de ferro. Na verdade, análise por XPS (16) da zeólita FeY mostrou que existem diversas espécies de ferro, incluindo Fe^{+3} e cátions oxi-ferro :

$$(CH_3)_3CX + Fe^{3+} \rightleftharpoons (CH_3)_3CX^{\ddagger} + Fe^{2+}$$

$$(CH_3)_3CX^{\ddagger} \rightleftharpoons (CH_3)_3C^{+} + X^{\bullet}$$

$$(CH_3)_3C^{+} + CH_3PhH \longrightarrow (CH_3)_3C{-}PhH^{+}$$

$$(CH_3)_3C{-}PhH^{+} \longrightarrow (CH_3)_3C{-}Ph + H^{+}$$

$$Fe^{2+} + X^{\bullet} \rightleftharpoons Fe^{3+} + X^{-}$$

$$H^{+} + X^{-} \rightleftharpoons HX$$

X = Cl, Br ou I

Esquema 1: Proposta mecanística para a alquilação de Friedel-Crafts sobre zeólita FeY.

Na reação com cloreto de *t*-butila, o tempo de indução observado sugere que a etapa 1 ou 2, de formação ou de decomposição do cátion radical, seja a etapa lenta, uma vez que a reação só ocorre quando há uma concentração razoável do intermediário carbocation. Diversos autores atribuem o tempo de indução nas alquilações de Friedel-Crafts utilizando haletos de alquila, à umidade do meio reacional, que ocupa os sítios ácidos do catalisador impedindo que o haleto reaja (6-9). Os mesmos autores demonstram que o pré-tratramento do catalisador com HCl gasoso reduz o tempo de indução a quase zero, sendo que, os valores de constante cinética aparente se mantém inalterados com ou sem o pré tratamento. Eles concluem que o mecanismo da reação não se altera com o pré-tratamento com HCl. No caso dos resultados destetrabalho, a umidade não parece ser a responsável pelo tempo de indução, já que procurou-se manter condições anidras na reação. Além disso, a reação com brometo de *t*-butila não apresenta tempo de indução, sugerindo que as etapas de formação e decomposição do cátion radical são relativamente rápidas, em relação ao cloreto de t-butila. Isto é razoável, já que o átomo de bromo é menos eletronegativo que o átomo de cloro, e pode doar elétrons com maior facilidade. O HBr formado no meio reacional se comporta também, como um ácido mais forte do que o HCl. Isso sugere que a concentração do ácido influencia na reação. De fato a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} ocorre mais facilmente em meio ácido, $E^{0}_{Fe2/Fe3}$ = + 0,77 V (6,8). Além disso, experimentos de reutilização do catalisador em reações de alquilação de benzeno com cloreto de benzila, mostram que o tempo de indução é bastante reduzido(8) durante a reutilização. Os autores justificam que o HCl formado nas primeiras reações é o responsável pelo menor tempo de indução nesses catalisadores. Esses resultados sugerem que a etapa lenta possa ser a de redução do ferro juntamente com a formação do cátion-radical.

Já a reação com iodeto de *t*-butila apresenta uma cinética diferente da observada para cloreto e brometo de t-butila. A observação de iodo no meio reacional é consistente com o mecanismo do esquema 1, onde há formação de halogênio atômico, pela decomposição do cátion radical. Como o potencial de redução do iodeto é menor que o do cloreto e brometo, a etapa de oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} pode ser afetada, e observa-se iodo molecular no meio reacional. Isto pode explicar também a baixa conversão, pois a partir de um certo ponto a etapa lenta da reação passa a ser a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+}. Isso faz com que não se regenere o ciclo catalítico, fazendo com que os sítios ativos diminuam com o tempo

Conclusões

A zeólita FeY é bastante ativa na alquilação de tolueno com os haletos de *t*-butila nas condições utilizadas, atingindo quase 100% de conversão e seletividade para a formação de produtos de monoalquilação para todos os haletos. A reação com brometo de *t*-butila apresenta isomerização devido ao HBr formado na reação, que é um ácido mais forte que o HCl no meio reacional. Os resultados das cinéticas de reação indicam que a reação segue um mecanismo de oxi-redução. Para o cloreto e brometo de t-butila a etapa lenta parece ser a formação ou decomposição do cátion radical. No caso do iodeto de t-butila ocorre a formação de iodo e, com isto, não há regeneração do sítio ativo do catalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPERJ pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. G.A. Olah, Friedel-Crafts Chemistry, Wiley, New York,1963.
2. G.A. Olah; Á. Molnár *Hydrocarbon Chemistry*, G. Andrew, Ed.; John Wiley& Sons, New York, **1995**.
3. K. Tanabe; W.F. Hölderich *Appl. Catal. A* **1999**,*181*, 399.
4. B.Coq; V. Gourves; F. Figuéras *App. Catal.* **1993**,*100*, 69.
5. T. Cseri; S. Békássy; F. Figueras; S. Rizner *J. Mol. Catal. A* **1995**, *98*, 101.
6. N. He; S. Bao; Q. Xu *App. Catal. A* **1998**, *169*, 29.
7. V.R. Choudhary; S.K. Jana *J. of Catal.* **2001**, *201*, 225.
8. V.R. Choudhary; S. Jana *App. Catal. A* **2002**, *224*, 51.
9. K. Bachari; J.M.M. Millet; B. Benaïchouba; O. Cherifi; F. Figueras *J. of Catal.* **2004**, *221*, 55.
10. M. Salavati-Niasari; J. Hasanalian; H. Najafian *J. of Mol. Catal. A* **2004**, *209*, 209.
11. A.M.F. Bidart; A.P.S. Borges; L. Nogueira; E.R. Lachter; C.J.A. Mota *Catal. Letters* **2001**, *75*, 3.
12. W.L.F. Armarego; D.D. Perrin *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1996.
13. G.A. Olah *Hydrocarbon Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995, p. 165
14. G.A. Olah *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Intersciense Publishers, New York, 1964
15. C. Cativiela; J.M. Fraile; J. I. Garcia; J.A. Mayoral; F. Figueras; L.C. Menorval; P.J. Alonso *J. of Catal.* **1992**, *137*, 394.
16. A.M.F. Bidart, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

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

Análises Térmica e Espectroscópica de Zeólitas Y Modificadas Utilizando Piridina como Molécula Prova

Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo*, Mônica Paulo, José A. Dias e Sílvia C. L. Dias*

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, e-mail: scdias@unb.br e julio@unb.br.

Resumo-Abstract

Diversas zeólitas Y modificadas foram caracterizadas por TG/DTG e FTIR após adsorção de piridina. Os experimentos de adsorção foram realizados simultaneamente para todas as amostras. Caracterizações estruturais foram realizadas por DRX, ICP-AES e FTIR. As principais amostras analisadas foram as zeólitas Y e USY (zeólita Y ultra-estável). Os resultados mostraram que nem todos os sítios de Al são acessíveis à molécula de piridina. Ambas as amostras apresentaram curvas DTG semelhantes e os resultados de FTIR mostraram apenas bandas relativas à acidez de Brønsted. Além disso, uma zeólita Y tratada com HCl resultou numa amostra amorfa, com poucos sítios ácidos, mas ainda apresentando sítios de Brønsted. A incorporação de cério na zeólita USY levou a uma estabilização da estrutura sem perdas consideráveis de acidez. A metodologia utilizada neste trabalho para caracterização de catalisadores mostrou-se rápida e eficiente na obtenção do tipo e do número total de sítios ácidos existentes nas amostras.

Several modified Y zeolites were characterized by TG/DTG and FTIR after pyridine adsorption. The adsorption experiments were carried out simultaneously for all samples. XRD, ICP-AES and FTIR were used for structural characterizations. The main samples were Y and USY (ultrastable Y) zeolites. The results showed that not all Al sites are available to pyridine molecule. Both samples showed similar DTG curves and FTIR results evidenced only Brønsted sites. Besides, a Y zeolite treated with HCl resulted in an amorphous sample with fewer Brønsted sites. The incorporation of cerium in the USY matrix leads to a more stable zeolite without appreciable acidity loss. The methodology used in this work for catalysts characterization showed to be fast and efficient to obtain the type and the total number of acid sites in those samples.

Introdução

Zeólitas são catalisadores extremamente importantes para numerosos processos comerciais (1-3). Dessa forma, uma caracterização adequada de sua acidez é necessária, visto que, a atividade catalítica das zeólitas depende de suas propriedades ácidas e dos tipos de sítios disponíveis (4-5). Diversas técnicas, e.g., FTIR (6-8), TPD (9-11), RMN (12), microcalorimetria (13-14), Cal-Ad (Calorimetria-Adsorção) (15-17), etc, utilizando diversas moléculas prova (NH_3, piridina, CO, isopropilamina, N_2, óxido de trietilfosfina, etc.), têm sido usadas para determinar a natureza, força, distribuição e número de sítios ácidos ativos em catalisadores heterogêneos.

A termodessorção programada (TPD) e a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) são provavelmente os métodos mais extensivamente usados para caracterizar a acidez de catalisadores (18-19). TPD envolve a medida da dessorção térmica, a taxas controladas, de moléculas provas básicas pré-adsorvidas por meio de medidas da perda de massa (20), ou da condutividade térmica (21) ou da espectrometria de massa (5). TPD de amônia tem sido considerada uma técnica não confiável para medir a acidez de catalisadores sólidos. Juskelius e colaboradores (22), mostraram que a amônia pode ser fortemente adsorvida por sólidos ácidos e não-ácidos. Por outro lado, FTIR de piridina adsorvida se tornou rotina em laboratórios de catálise, pois pode diferenciar, simultaneamente, sítios de Brønsted, Lewis e ligação de hidrogênio (23). Por essa razão, piridina também tem sido usada em experimentos de TPD (9-10, 24-25). Em um trabalho recente, Stevens Jr. e colaboradores (26) mostraram, por TPD acoplado a DRIFTS, que piridina ligada a sítios de Lewis em zircônia sulfatada decompõe-se em CO_2 a 500-550 °C, indicando que TPD de piridina não é uma boa técnica para a caracterização deste catalisador.

Para materiais porosos, como as zeólitas, a dessorção de piridina é limitada pela difusão molecular (11), o que torna a análise cinética mais complexa. No entanto, evidências de que piridina é uma molécula prova adequada para medir a superfície ácida de materiais porosos, e capaz de fornecer análises quantitativas dos sítios ácidos por TPD são descritas na literatura (9-11, 24-25, 27).

A termogravimetria (TG) e a termogravimetria derivada (DTG) têm sido amplamente utilizadas na caracterização de catalisadores, já que possibilitam uma rápida avaliação das mudanças ocorridas quando esses materiais são submetidos a variações de temperatura (28). TG/DTG podem ser ferramentas úteis para caracterizar perfis de TPD de catalisadores (10).

Neste trabalho, o estudo da acidez de diversas zeólitas Y modificadas foi feito por TG/DTG e FTIR. Caracterizações estruturais foram realizadas por DRX, ICP-AES e FTIR.

Experimental

Materiais

Piridina (Vetec) foi destilada sobre CaH_2 (Merck) e depois armazenada sobre peneira molecular 3A (Aldrich). As zeólitas NaY (CBV 100 – Zeolyst International), NH_4USY (CBV 500 – Zeolyst International) e NH_4Y (Aldrich) foram utilizadas como materiais de partida. Para os procedimentos de impregnação e troca iônica utilizou-se $Ce(SO_4)_2$ (Carlo Erba) e $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (BDH Chemicals). Dados das zeólitas, fornecidos pelos fabricantes, estão reproduzidos na Tabela 1.

Tabela 1. Dados das zeólitas fornecidos pelos fabricantes.

Amostras	Razão Molar Si/Al	% Na_2O em peso	Área Superficial ($m^2\,g^{-1}$)
NaY	2,6	13,0	900
NH_4Y	2,6	2,5	948
NH_4USY	2,6	0,2	750

Preparação dos Catalisadores

Os procedimentos utilizados para preparação das amostras estão descritos na Tabela 2.

Análises Elementares

O conteúdo de Si e Al das amostras foram determinados por ICP-AES (Spectroflame – FMVØ3). A digestão foi feita com $LiBO_2$ a 950 °C. Em seguida o material vítreo foi dissolvido com uma solução 2 mol L^{-1} de HCl e depois diluída.

As análises por DRX foram feitas a 2° min^{-1} com um difratômetro da Rigaku, modelo D/MAX-2A/C com radiação CuKα a 40 kV e 20 mA.

Tabela 2. Procedimentos utilizados na preparação dos catalisadores.

Amostras	Procedimento
HY-1	Troca iônica clássica da zeólita NaY com solução de HCl 0,3 mol L^{-1} a 80 °C sob agitação por 8 h (repetiu-se esta troca 3 vezes).
HY-2	Calcinação da zeólita NH_4Y a 450 °C por 4 h em forno tubular.
HUSY	Calcinação da zeólita NH_4USY a 550 °C por 8 h em forno.
Ce/HUSY-1	Impregnação da zeólita NH_4USY com solução de $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ a 80 °C, sob agitação, até a evaporação completa, seguido de calcinação a 550 °C por 8 h em forno.
Ce/HUSY-2	Troca iônica no estado sólido entre a zeólita HUSY e $Ce(SO_4)_2$ a 400 °C por 32 h em forno.

Pré-adsorção de Piridina

Para os experimentos de adsorção de piridina (Py) em fase gasosa, montou-se um sistema que permitisse a adsorção simultânea em todas as amostras. Antes de iniciar o experimento, todas as amostras foram colocadas separadamente em cadinhos de platina ou alumina. Os cadinhos cheios podiam suportar entre 40-50 mg de amostra. Os seis cadinhos contendo as amostras (NaY, HY-1, HY-2, HUSY, Ce/HUSY-1 e Ce/HUSY-2) foram enfileirados em uma cápsula de porcelana de baixa profundidade e então inseridos em um tubo de vidro. O tubo de vidro contendo as amostras foi adaptado a um forno tubular (Modelo F21135 da Thermolyne) e a entrada do tubo conectada um sistema que permitia, através de conexões, a passagem direta de N_2 puro ou que este passasse primeiramente sobre piridina líquida antes de entrar no tubo. À saída do tubo conectou-se uma armadilha contendo solução 0,1 mol L^{-1} de HCl para neutralizar o excesso de base. As amostras foram primeiramente desidratadas a 300 °C sob fluxo de N_2 (500 mL min^{-1}) por 1 h. Depois, resfriou-se para 100 °C aonde permitiu-se a passagem do gás pela piridina por 1 h e, por fim manteve-se a temperatura a 100 °C por 2 h, para remoção de piridina fisicamente adsorvida. Após o fim do experimento, as amostras foram analisadas por TG/DTG e FTIR.

Análises Térmicas

As curvas de TG/DTG foram obtidas em um 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments) usando N_2 (99,999 %) como gás de purga (100 mL min^{-1}). As análises foram realizadas da temperatura ambiente (~25 °C) até 1000 °C a uma razão de 10 °C min^{-1}.

FTIR

Espectros de FTIR da região estrutural e após os experimentos de adsorção foram obtidos em um espectrômetro Bomem MB-100 usando-se pastilhas de KBr. Os espectros foram adquiridos a 4 cm^{-1} de resolução após o acúmulo de 32 varreduras.

A razão Si/Al da rede foi calculada utilizando-se a equação abaixo (29):

$$x = 3{,}857 - 0{,}00621 w_{DR}\ (cm^{-1}) \quad (1)$$

para $0{,}1 < x < 0{,}3$, onde w_{DR} é o modo de vibração dos anéis duplos na região entre 570 e 600 cm^{-1} e $x = [1 + (Si/Al))]^{-1}$.

Resultados e Discussão

Análise Estrutural

A banda na região entre 570 e 600 cm^{-1}, relativa às ligações externas dos anéis duplos de seis membros (30), é considerada a banda mais sensível à estrutura da zeólita Y e, além de ser um parâmetro de cristalinidade, pode ser usada para calcular a razão Si/Al intra-reticular (29, 31). A Tabela 3 mostra os resultados de razão Si/Al total calculada por ICP-AES e da rede calculada por FTIR.

Tabela 3. Razão Si/Al total e da rede calculada por ICP-AES e FTIR, respectivamente.

Amostras	$Si/Al_{(total)}$	$Si/Al_{(rede)}$
NaY	2,7 ± 0,1	2,8
HY-1	52,7 ± 11,1	não determinado
NH_4Y	2,6[a]	2,6
HY-2	2,6[a]	2,7
NH_4USY	2,2 ± 0,1	3,7
HUSY	2,2 ± 0,1	5,1
Ce/HUSY-1	2,2 ± 0,1	4,0
Ce/HUSY-2	2,2 ± 0,1	5,7

a – dados do fabricante.

A troca iônica da zeólita NaY com HCl provocou a lixiviação de átomos de Al da amostra (HY-1), levando a um grande aumento da razão Si/Al total. A análise do espectro de FTIR dessa amostra mostrou não ser possível determinar a razão Si/Al da rede em decorrência da redução de intensidade, alargamento e deslocamento da banda de interesse, o que sugere perda de cristalinidade. De fato, análises por DRX mostraram que o tratamento com ácido provocou o colapso da estrutura cristalina da amostra (Figura 1). Para a zeólita USY, os dados da Tabela 3 sugerem que o processo de calcinação provocou perda de cristalinidade. Os valores obtidos para a razão Si/Al da rede aumentaram de 3,7 para 5,1 após a calcinação, evidenciando assim que o tratamento térmico removeu átomos de Al da estrutura da zeólita. Esses resultados foram confirmados por DRX (vide Figura 1). Já o tratamento térmico realizado na amostra NH_4Y formando HY-2, a baixa temperatura, não provocou grandes mudanças estruturais, evidenciado por uma manutenção na razão Si/Al da rede.

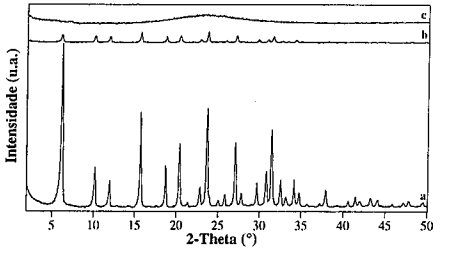


Figura 1. Difratogramas das amostras: (a) NaY, (b) HUSY e (c) HY-1.

Para as amostras com cério observou-se nos cálculos da razão Si/Al da rede que houve menor perda de Al estrutural para a amostra Ce/HUSY-1 do que a Ce/HUSY-2 em relação a HUSY, indicando uma maior estabilidade da zeólita USY após a impregnação de cério. As análises por DRX mostraram que o nitrato de cério (III) é totalmente convertido para CeO_2 nas condições de calcinação utilizadas. O mesmo não foi observado para o sulfato de cério (IV). Curvas de DTG mostraram que mesmo após 32 h a amostra Ce/HUSY-2 ainda apresenta um pico relacionado à decomposição de um óxido de enxofre. Já as curvas de DTG da amostra Ce/HUSY-1 confirmaram os dados de FTIR e mostraram que houve um considerável aumento de estabilidade térmica da zeólita na faixa de temperatura onde ocorre a desidroxilação dos sítios ácidos (600 - 1000 °C).

Estudo da Acidez

Na determinação do número total de sítios ácidos das amostras a partir dos dados de TG/DTG, normalizaram-se os dados para 1 g e fez-se a subtração das amostras antes e após da adsorção de Py. Considerou-se como piridina quimicamente adsorvida somente as moléculas dessorvidas acima de 300 °C (13).

A zeólita NaY apresentou apenas um pequeno número de sítios ácidos, indicando que a interação Py-Na^+ não é forte (vide Tabela 4). Auroux e colaboradores (13), mostraram por microcalorimetria que calores de adsorção entre moléculas de piridina e íons Na^+ em zeólitas são bem mais fracos do que a reação com prótons e tendem a reduzir continuamente à medida que a cobertura aumenta. O espectro de FTIR após adsorção de Py não

niobatos. Observa-se que, para os sólidos calcinados a 300°C, a impregnação com sódio não acarretou mudanças nessa região, a qual possui um máximo em 664 cm^{-1} e um ombro em 869 cm^{-1}, o que sugere a presença de ligações Nb-O de unidades octaédricas do tipo $[NbO_6]$ ligadas pelos vértices e, também, pelas arestas (35).

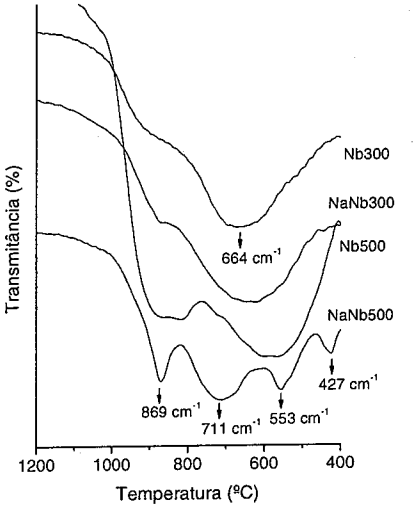


Figura 5. Espectro na região do IV dos catalisadores.

Para os materiais calcinados a 500°C, comparando-se com os anteriores, observa-se que há um aumento na região de 869 cm^{-1} e uma diminuição da banda 664 cm^{-1}.

O espectro da amostra impregnada (NaNb500) apresenta características bastante distintas das demais, com o surgimento de quatro bandas com máximos em 869cm^{-1}, 711cm^{-1}, 553cm^{-1} e 427cm^{-1}. Isso pode indicar que ocorreram distorções na estrutura da nióbia provocadas pela presença de Na. Unidades $[NbO_6]$ ligadas pelos vértices não são apreciavelmente distorcidas, enquanto que as unidades $[NbO_6]$ ligadas pelas arestas exibem grandes distorções, o que resulta em variações significantes na distância Nb-O (36). Da mesma forma, em comparações feitas entre $LiNbO_3$ e H-Nb_2O_5, as bandas 700 e 620 cm^{-1} puderam ser atribuídas a vibrações no modo ν_3 em unidades $[NbO_6]$ octaédricas ligadas pelos vértices e bandas em 850 e 500 cm^{-1} a unidades $[NbO_6]$ octaédricas ligadas pelas arestas (35). Portanto, a amostra NaNb500 parece ter desenvolvido distorções nas ligações Nb-O que não aparecem no suporte Nb500, principalmente em relação às bandas em torno de 700 e 430 cm^{-1}.

A característica que se buscava nessas preparações era a criação de sítios básicos na superfície da nióbia. É importante lembrar que o ácido nióbico possui alta acidez ($H_o \leq -5{,}6$) se calcinado a temperaturas até 300°C e que a sua superfície torna-se praticamente neutra se tratado a 500°C (37). Essa neutralidade permitiu o desenvolvimento de certa basicidade no sólido Nb500 pela adição do álcali. Esta propriedade pôde ser visualizada através de ensaios de termodessorção de CO_2 acompanhados por espectroscopia na região do IV (Fig. 6).

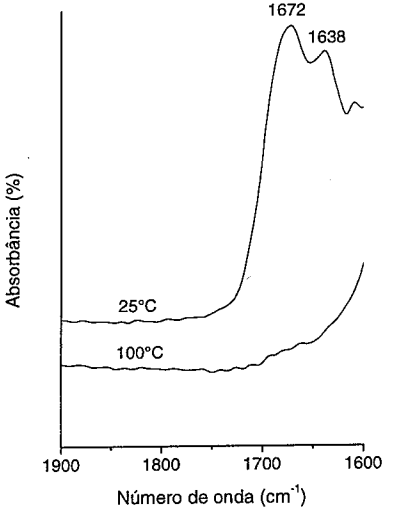


Figura 6. Espectros na região do IV após adsorção de CO_2 da amostra NaNb500.

A acidez natural da nióbia sem tratamento impede a adsorção de CO_2, como já investigado por Kus et al. (38) em ensaios de TPD. Na alumina, a adsorção de CO_2 leva ao surgimento de uma banda, entre outras, a ~1650 cm^{-1} (39). Observa-se na amostra NaNb500 o surgimento de duas bandas a 1672 e 1638 cm^{-1} após a adsorção de CO_2. Tais bandas podem ser atribuídas a espécies carbonato bidentado e monodentado ligadas à superfície da nióbia (sítios do tipo O^{2-}) e/ou a cátions Na^+. Neste experimento, não se pôde visualizar a região abaixo de 1400 cm-1 devido às vibrações decorrentes da estrutura da nióbia. Desta forma, não é possível confirmar a presença de espécies hidrogenocarbonato (~1200 cm^{-1}).

As bandas exibidas na Figura 6 permanecem a temperatura ambiente, mas praticamente desaparecem ao elevar-se a temperatura a 100°C. Este comportamento denota o surgimento de sítios básicos de força fraca a média. Esta conclusão pôde ser confirmada pelos

dessorção aparece numa temperatura um pouco inferior (755 °C). De fato, resultados anteriores (46), de titulações calorimétricas mostraram que a zeólita HUSY apresenta sítios com força acima de 130 kJ mol^{-1}, enquanto que os sítios mais fortes da amostra Ce/HUSY-1 apresentam valores entre 130 e 100 kJ mol^{-1}.

Conclusões

Os resultados mostraram que a troca iônica com HCl provocou o colapso da estrutura da zeólita Y, resultando numa amostra amorfa, com poucos sítios ácidos, mas ainda apresentando sítios de Brønsted. A calcinação da zeólita Y a 400 °C mostrou ser um bom método para ativar o material. Calcinações a 550°C provocam desaluminização, mesmo em amostras estabilizadas como a USY. A incorporação de cério em fase líquida leva a uma estabilização da estrutura nessa mesma temperatura, sem perdas consideráveis de acidez. Já na amostra preparada por troca iônica no estado sólido observou-se uma redução no número de sítios, o que pode estar relacionado ao bloqueio dos poros da zeólita por um intermediário da decomposição térmica do sulfato de cério (IV). O estudo da acidez por TG/DTG e FTIR após adsorção de piridina mostrou que nem todos os sítios de Al da zeólita Y são acessíveis à molécula de Py ou que estes apresentam interações fracas. A comparação entre as zeólitas HY-2 e HUSY mostrou que a ultra-estabilização não leva a uma perda considerável de acidez e do número total de sítios. Os resultados de FTIR para essas amostras mostraram que ambas apresentam apenas sítios de Brønsted. A metodologia utilizada neste trabalho para caracterização de catalisadores mostrou ser rápida e eficiente na obtenção do número total de sítios das amostras, bem como identificar os tipos de sítios existentes.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES/PQI, FINATEC, Finep-CTPetro, Finep-CTInfra, UnB-IQ e FAPDF/SCDT/CNPq.

Referências Bibliográficas

1. A. Corma *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
2. T. Okuhara *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3641.
3. C.S. Cundy; P.A. Cox *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
4. V. Rakic; V. Dondur; U. Mioc; D. Jovanovic *Topics Catal.* **2002**, *19*, 241.
5. B. Hunger; M. Heuchel; L.A. Clark; R.Q. Snurr *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3882.
6. M. Maache; A. Janin; J.C. Lavalley; E. Benazzi *Zeolites* **1995**, *15*, 507.
7. C. Pazé; S. Bordiga; C. Lamberti; M. Salvalaggio; A. Zecchina; G. Bellussi *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4740.
8. F. Lónyi; J. Valyon; G. Pál-Borbély *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *66*, 273.
9. H.G. Karge; V. Dondur *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 765.
10. D.J. Parrillo; A.T. Adamo; G.T. Kokotailo; R.J. Gorte *Appl. Catal.* **1990**, *67*, 107.
11. S.B. Sharma; B.L. Meyers; D.T. Chen; J. Miller; J.A. Dumesic *Appl. Catal. A* **1993**, *102*, 253.
12. J.P. Osegovic; R.S. Drago *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 147.
13. A. Auroux; J. Datka *Appl. Catal. A* **1997**, *165*, 473.
14. A. Auroux *Topics Catal.* **2002**, *19*, 205.
15. J.A. Dias; E. Caliman; S.C.L. Dias; M. Paulo; A.T.C.P. de Souza *Catal. Today* **2003**, *85*, 39.
16. S.C.L. Dias; J.L. Macedo; J.A. Dias *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5574.
17. J.L. Macedo; S.C.L. Dias; J.A. Dias *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 119.
18. W.E. Farneth; R.J. Gorte *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615.
19. J. Ryczkowski *Catal. Today* **2001**, *68*, 263.
20. C. Mirodatos; D. Barthomeuf *J. Catal.* **1979**, *57*, 136.
21. F. Lónyi; J. Valyon *Thermochim. Acta* **2001**, *373*, 53.
22. M.V. Juskelius; J.P. Slanga; T.G. Roberi; A.W. Peters *J. Catal.* **1992**, *138*, 391.
23. E.P. Parry *J. Catal.* **1963**, *2*, 371.
24. R.J. Gorte *Catal. Lett.* **1999**, *62*, 1.
25. V.L. Zholobenko; D. Plant; A.J. Evans; S.M. Holmes *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 793.
26. R.W. Stevens Jr.; S.S.C. Chuang; B.H. Davis *Thermochim. Acta* **2003**, *407*, 61.
27. E. Selli; L. Forni *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *31*, 129.
28. V. Rives *Catal. Today* **2000**, *56*, 357.
29. W. Lutz; C.H. Rüscher; D. Heidemann *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 193.
30. E.F. Souza-Aguiar; V.L.D. Camorim; F.M.Z. Zotin; R.L.C. Santos *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *25*, 25.
31. G. Giannetto, *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
32. R.S. Drago; S.C.L. Dias; M. Torrealba; L. de Lima *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4444.
33. F. Lónyi; J.H. Lunsford *J. Catal.* **1992**, *136*, 566.
34. J. A. Z. Pieterse, Tese de Doutorado, Netherlands Institute for Catalysis Research, 1999.
35. B.A. Williams; J.T. Miller; R.Q. Snurr; H.H. Kung *Microporous Mater.* **2000**, *35-36*, 61.
36. R.R.C. Pinto; M.L.M. Valle; E.F. Sousa-Aguiar *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *67*, 439.
37. A. Boréave; A. Auroux; C. Guimon *Microporous Mater.* **1997**, *11*, 275.
38. B.E. Handy; A. Jacobo; M.G.C. Galindo; M. González; M.E. Llanos; M.L. Guzmán; F. Hernández *Top. Catal.* **2002**, *19*, 249.

39. M.A. Makarova; K. Karim; D. Dwyer *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 243.
40. R.L. Martins in *2º Curso Ibero-americano sobre Catalisadores e Adsorventes*, D. Cardoso, M.H. Jordão, F. Machado, Ed.; São Carlos, **2001**; 218.
41. X. Liu; R.E. Truitt; G.D. Hodge *J. Catal.* **1998**, *176*, 52.
42. M. Czjzek; H. Jobic; A.N. Fitch; T. Vogt *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1535.
43. J. L. de Macedo, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2003.
44. P.A. Jacobs; J.B. Uytterhoeven *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1973**, *2*, 373.
45. P.O. Fritz; J.H. Lunsford *J. Catal.* **1989**, *118*, 85.
46. G.F. Ghesti; J.L. Macedo; S.C.L. Dias; M. Paulo; M. Dezaneti; J.A. Dias in Anais do V Encontro Norte/Nordeste de Catálise, Recife, 2004, Vol. 1, 55.

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

Avaliação do sistema Na/Nb_2O_5 na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel

Carlos E. G. de Carvalho[1], Andréa M. Duarte de Farias[2], Nídia Maria R. Pastura[1], Luiz E. P. Borges[1], Wilma de Araujo Gonzalez[1]

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

2)LACAT - Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, Rio de Janeiro (RJ), Brasil, CEP 200081-310; andreaf@int.gov.br.

Resumo-Abstract

O Biodiesel é considerado um importante substituto do diesel de petróleo. Tradicionalmente, é obtido por transesterificação metílica ou etílica de óleos vegetais catalisada por NaOH ou KOH. Catalisadores heterogêneos têm sido estudados com objetivo de facilitar e diminuir custos nas etapas de purificação do produto. No presente trabalho, o sistema Na/Nb_2O_5 foi avaliado na reação do óleo de soja com etanol. Verificou-se (DRX, IV) que a nióbia calcinada a 500°C e impregnada com sódio obteve maiores alterações estruturais, tendo sido possível gerar basicidade neste material (ensaios de Hammett e adsorção de CO_2/ IV). Esse catalisador resultou na conversão mais alta entre os materiais utilizados (30%). O método escolhido para determinação da conversão foi a espectroscopia por RMN ^1H.

Biodiesel is considered an important substitute of diesel oil. Traditionally, it is obtained by the transesterification of vegetable oils with methanol or ethanol, catalyzed by NaOH or KOH. Heterogeneous catalysts have been studied with the aim at facilitating and diminishing costs with purification stages. In the present work, the Na/Nb_2O_5 system was evaluated on the reaction of soybean oil with ethanol. It was verified, by DRX and IV, that the niobia calcined at 500°C and impregnated with sodium underwent greater structural alterations than that treated at 300°C. These modifications allowed the generation of basic properties on niobia surface (Hammett and CO_2 adsorption /IR). This catalyst showed the highest conversion (30%) among the used materials. The method chosen for evaluating the catalysts yield was the ^1H NMR spectroscopy.

Introdução

Devido ao crescente desenvolvimento na área de energia renovável, inúmeras pesquisas têm sido realizadas visando à utilização do biodiesel como substituto do diesel de petróleo. Esse biocombustível é obtido, principalmente, pela transesterificação (alcoólise) catalítica de óleos vegetais ou gorduras animais. Metanol e etanol são os álcoois comumente utilizados nessa reação, que é catalisada tanto por bases quanto por ácidos. A catálise básica homogênea é largamente adotada, principalmente com bases fortes como NaOH e KOH, devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo (1-8). Entretanto, algumas limitações como a dificuldade nas etapas de purificação e o seu alto custo relativo, principalmente na rota etílica; têm levado à pesquisa de catalisadores heterogêneos (9-11). Muitas destas tentativas restringem-se à rota metílica, que possibilita facilidades como separação e identificação dos produtos da reação, além da maior disponibilidade do metanol.

A busca por catalisadores sólidos básicos tem seguido diversos caminhos como a utilização de zeólitas básicas (por troca iônica/impregnação de cátions alcalinos) (12-13); compostos a base de guanidinas (14); o uso de óxidos ou carbonatos de metais alcalinos (15-16) ou sua a imobilização em suportes óxidos (17-20).

A superbasicidade, tradicionalmente, envolve o uso de metais alcalinos (21). A alumina tem sido escolhida como suporte por possuir características superficiais e estruturais adequadas que permitem ocupação de suas vacâncias catiônicas pelo metal, cedendo elétrons aos átomos de oxigênio da superfície e, com isso, podendo aumentar sua basicidade (22). Nesse contexto, Kim et al. (23) estudaram o sistema $Na/NaOH/\gamma\text{-}Al_2O_3$ na metanólise do óleo de soja.

Óxidos mistos contendo nióbio têm sido estudados como catalisadores e suportes em várias reações heterogêneas (24). Óxidos de nióbio possuem uma tendência à formação de defeitos estruturais e apresentam propriedades ácidas. Entretanto, mediante tratamento térmico acima de 500°C sítios superficiais tornam-se neutros devido à eliminação de grupos OH ou à perda da capacidade de absorção de água (25).

Neste trabalho, a geração de basicidade na superfície da nióbia foi investigada através da adição de NaOH com objetivo de utilizá-la como catalisador na transesterificação de óleo de soja refinado com etanol.

Experimental

Preparação dos catalisadores

O ácido nióbico (HY-340) utilizado foi fornecido pela CBMM. O tratamento térmico das amostras iniciou com secagem a 120°C por 2 horas. Duas temperaturas de calcinação foram adotadas: 300°C e 500°C em mufla por 10h, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A adição de sódio a nióbia foi feita por impregnação seca utilizando uma solução de NaOH com concentração adequada para obtenção de uma razão Na/Nb = 0,5. Essa razão foi selecionada em função da solubilidade do NaOH. Após a impregnação, os catalisadores foram tratados a 120°C por 16h seguido de 350°C por 5h, sob fluxo de N_2 (40mL/min).

Condições da transesterificação

Misturas de óleo de soja refinado, etanol absoluto P.A. (VETEC) e catalisador sólido foram feitas em dois tipos de sistemas: *1)* em refluxo (78,5°C) por 2 horas e agitação magnética e *2)* fechado (reator Parr) por 4 horas, a 120°C e agitação mecânica de 250 rpm. Previamente, foram determinados, pelo método IUPAC, os índices de acidez e saponificação do óleo utilizado, obtendo-se resultados insignificantes. As concentrações de catalisador adotadas foram de 3% e 10% em relação à massa de óleo. Foram realizados os testes em branco, utilizando-se somente os suportes calcinados. A razão molar etanol/óleo foi de 30:1.

RMN ^1H

A conversão em biodiesel foi determinada através da espectroscopia por RMN de prótons (espectrômetro VARIAN modelo UNITY 300, 300 MHz). As alíquotas de produtos da reação foram diluídas em clorofórmio deuterado antes do registro dos espectros.

A análise dos espectros foi concentrada na região a 4,4-4,0 ppm utilizando-se a abordagem já utilizada para reações de transesterificação com metanol (26). Entretanto, neste trabalho, os cálculos de conversão de óleo a biodiesel (C_{BIO}) basearam-se na integração dos picos referentes aos prótons destacados na Fig. 1.

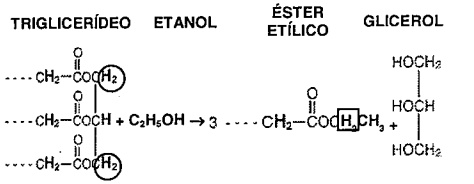


Figura 1. Esquema da reação de transesterificação de óleos com álcool etílico. O = prótons glicéricos (G), □ = prótons etílicos (E)

Considerou-se, portanto, a relação entre os prótons G e E (Eq. [1]).

$$C_{BIO} = \frac{\frac{4 \times A_3}{3}}{\frac{4 \times A_3}{3} + \frac{A_1}{2}} \qquad [1]$$

Na Eq. 1, as áreas A_1 e A_3 referem-se àquelas ilustradas na Fig. 2 (a) e (c). Os picos referentes às áreas A_1 e A_3 foram escolhidos uma boa resolução e não serem perturbados por sobreposição. A Fig. 2 (c) destaca a relação entre as áreas A_2 e A_3 que respeita a proporção 1:8, típica para este tipo de RMN.

Espectroscopia na região do IV

A formação de biodiesel foi confirmada qualitativamente por espectroscopia na região do IV utilizando-se janela de KBr. Amostras sólidas (catalisadores) também foram analisadas. Neste caso, pastilhas (~1% em KBr) foram preparadas. Foi usado um equipamento Perkin Elmer 2000 FIT-IR.

Ensaios de termodessorção de CO_2 acompanhados por espectroscopia na região do IV foram realizados visando a avaliação das propriedades básicas dos catalisadores. Foi utilizado um equipamento Nicolet, modelo Magna 560. Pastilhas auto-suportadas (≈20 mg), foram tratadas a 350°C por 2h sob alto vácuo (10^{-7} Torr), posteriormente submetidas a contato com ar por 30 min e em seguida novamente expostas a alto vácuo por 30 min. A adsorção foi realizada a temperatura ambiente, a 10 Torr por 1 h e a dessorção realizada a 25° e 100°C por 1 h em alto vácuo.

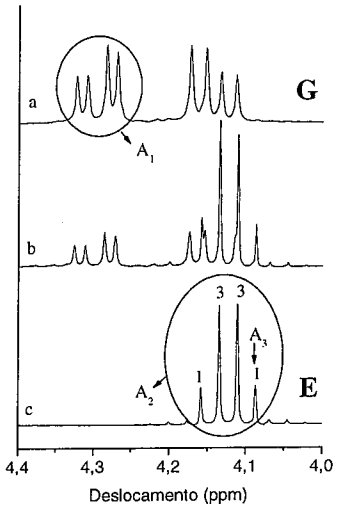


Figura 2. Espectros de RMN ^1H ilustrando as etapas de uma transesterificação: (a) óleo de soja refinado; (b) Mistura padrão 40% biodiesel em óleo de soja; (c) Biodiesel padrão.

Basicidade de Hammett

A determinação da basicidade dos sólidos também foi feita pelo método de indicadores de Hammett. (27). À 0,05g de amostra foi adicionada aproximadamente 5 mL de ciclohexano P.A. (VETEC) e 3 gotas de indicador. Os indicadores usados foram: fenolftaleína, timolftaleína, alizarina, 4-nitro-anilina e 4-cloro-2-nitro-anilina, todos com concentração de 0,1% (m/v) em ciclohexano. Depois, os sistemas foram submetidos a agitação mecânica por 8 horas. Finalmente, titulou-se com uma solução de 0,05 mol/L de ácido benzóico em ciclohexano, devidamente fatorada.

DRX

Análises por difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Rigaku Denki (CuK_α). As condições de operação foram as seguintes: passo de 0,04° e tempo de contagem 1s/passo.

BET

As áreas específicas dos catalisadores foram determinadas pelo método BET, empregando-se um equipamento ASAP 2000 (Micromeritics).

Resultados e Discussão

Avaliação catalítica na transesterificação etanólica do óleo de soja a biodiesel

A Fig. 3 apresenta os espectros na região do IV de amostras líquidas (produtos de reação). Para comparação, mostra-se os espectros do óleo de soja utilizado como reagente e de um biodiesel padrão (obtido por reação homogênea e NaOH como catalisador). Analisando qualitativamente o espectro da amostra de interesse (Fig. 3 (b)), observa-se que o surgimento da banda a 1037 cm^{-1}. Tal vibração é característica do estiramento da ligação C-O de ésteres de álcoois primários, o que permite identificar a presença de éster etílico, principal constituinte do biodiesel. Da mesma forma, para as demais amostras líquidas obtidas com diversas condições de reação e com ambos catalisadores (NaNb500 e NaNb300), também foi possível detectar a existência de biodiesel nos produtos.

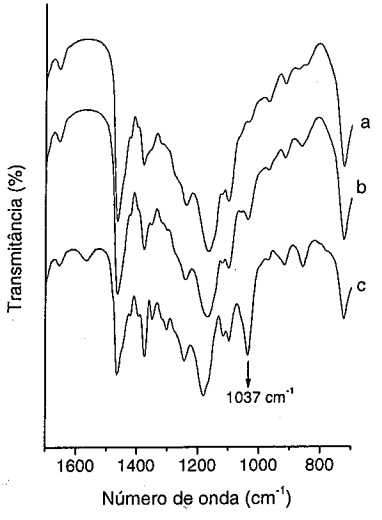


Figura 3. Espectro na região do IV do Biodiesel; (a) óleo de soja; (b) biodiesel obtido com 10% do catalisador NaNb500 (refluxo); (c) biodiesel padrão.

As várias condições reacionais adotadas para produção de biodiesel estão resumidas na Tabela 1. Nota-se que ambos os catalisadores possuem áreas superficiais equivalentes e que a conversão máxima alcançada foi de 25% para o catalisador NaNb500 utilizado a uma concentração de 10%, pressão atmosférica e à temperatura de refluxo do etanol. É interessante observar que condições mais severas (reator Parr) resultaram em uma conversão inferior (17%). Os ensaios em branco, utilizando-se como catalisadores os suportes Nb300 e Nb500, não deram resultados de conversão a biodiesel.

Os níveis de conversão atingidos estão bem abaixo dos valores tradicionalmente obtidos em reações homogêneas que se aproximam de 100%. Dois fatores devem ser destacados por estarem diretamente correlacionados à atividade dos catalisadores: a área superficial e a força básica. O primeiro caso, explica-se pelo processo de preparação destes materiais; impregnação simples. Isto levou a uma diminuição significativa da área superficial em relação à amostra Nb500 utilizada como suporte (~50m^2/g), bem como à nióbia original (~100m^2/g). A conversão mais elevada para a amostra NaNb500 deve-se, portanto, às suas propriedades básicas, que são analisadas na próxima seção.

Tabela 1. Conversão e condições reacionais empregadas na obtenção de biodiesel das amostras NaNb300 e NaNb500.

Amostra	BET (m^2/g)	Conc. Catalisador (%)	Refluxo	Conv(1) (%)
NaNb300	29	3	Sim	-
		10	Sim	5
			Não	11
NaNb500	32	3	Sim	5
		10	Sim	25
			Não	17

(1) calculada utilizando-se equação [1]

Caracterização físico-química dos catalisadores sólidos

A complexidade estrutural do Nb_2O_5 deve-se ao polimorfismo que está relacionado com o método de preparação e com a temperatura de calcinação (28-29). Formam-se três fases cristalinas em função do aumento da temperatura (30). A forma T, que se apresenta no sistema ortorrômbico, é encontrada em baixa temperatura (550°C) (31); a forma pseudo-hexagonal é encontrada a 450°C e classificada por Schäffer (32) como a forma TT.

Para entender as modificações sofridas pelo Nb_2O_5 após os tratamentos térmicos e adição de sódio subsequente, foram realizadas análises por difração de raios-X (Fig. 4).

Pela comparação entre os difratogramas das amostras, observa-se que a nióbia não calcinada (Nb), e os materiais calcinados a 300°C possuem estruturas amorfas. A amostra impregnada (NaNb300) tem pequena cristalinidade devido ao tratamento pós-impregnação (350°C/5h). Já os difratogramas dos sólidos calcinados a 500°C possuem boa cristalinidade, evidenciando uma fase principal de Nb_2O_5 constituída de um sistema hexagonal (JCPDS 28-0317), citada acima (fase TT). Para a nióbia impregnada com sódio (NaNb500), verifica-se uma possível formação de uma fase de niobato de sódio (Na_3NbO_4 - JCPDS 22-1391), cuja largura dos picos demonstra certo grau de desordem. Esta amostra é a única a apresentar evidências da presença de sódio, entretanto, nenhuma outra fase cristalina contendo esse elemento foi detectada por DRX. Vale ressaltar que o difratograma do catalisador NaNb500 recuperado após a reação foi igual ao da amostra inicial. Isso indica que não há perda de cristalinidade e de sódio durante a reação.

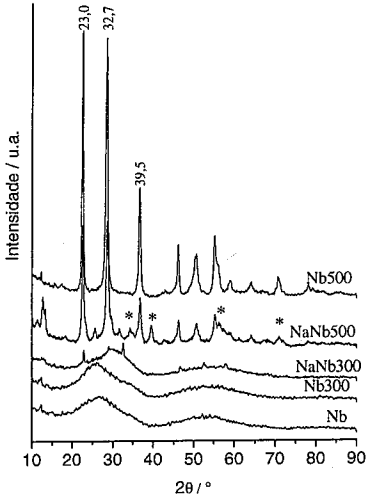


Figura 4. Difratogramas dos catalisadores impregnados (NaNb300 e NaNb500); suportes Nb300 e Nb500. Nb = Nb_2O_5 comercial; * = fase Na_3NbO_4 (22-1391).

Da mesma forma, outras formas de preparação para adição de sódio e outros metais alcalinos à nióbia comumente levam à formação de niobatos (33-34). Basicamente, o aparecimento desses compostos está ligado à razão atômica adotada.

Diversos autores estudaram o sistema Na/Al_2O_3 que, analogamente, exibe reflexões características de aluminatos de sódio. A basicidade desse material provém do aumento da capacidade de doação de elétrons dos átomos de oxigênio da superfície em decorrência da inserção de sódio. Essa modificação depende da estrutura da alumina utilizada (22). Para melhor investigar a estrutura e os tipos de ligação Na-Nb possivelmente formados, foram realizados espectros na região do IV das amostras de catalisador (Fig. 5). Estes revelam a presença de uma banda larga na região de 500 a 1000 cm^{-1}, que é característica de óxidos de nióbio e

mostrou banda relativa à ligação coordenada Py-Na^+ em ~1444 cm^{-1} (13). Isto deve estar relacionado ao fato de o número de sítios ácidos encontrados por TG/DTG (2,4 % dos sítios de Al disponíveis) ser muito pequeno em relação à matriz zeolítica. A amostra HY-1 também apresentou poucos sítios (0,11 mmol g^{-1}), estando relacionado com a lixiviação dos átomos de Al da amostra. A amostra apresentou, além de sítios de Lewis, bandas relativas à acidez de Brønsted.

Tabela 4. Número de sítios ácidos das amostras calculados por TG.

Amostras	n Py (mmol g^{-1})	Tipos de Sítios[a]
NaY	0,10	não apresentou bandas
HY-1	0,11	Brønsted (1546 cm^{-1}) e Lewis (1450 cm^{-1})
HY-2	0,90	Brønsted (1542 cm^{-1})
HUSY	0.88	Brønsted (1541 cm^{-1})
Ce/HUSY-1	0,78	Brønsted (1546 cm^{-1}) e Lewis (1456 cm^{-1})
Ce/HUSY-2	0,47	Brønsted (1542 cm^{-1})

a – tipos de sítios encontrados por FTIR após adsorção de Py.

A comparação dos resultados obtidos para a zeólita ultra-estabilizada com uma zeólita Y protônica "comum" leva a interessantes observações. As amostras HY-2 e HUSY mostraram uma quantidade similar de sítios e os espectros de FTIR mostraram que em ambas as amostras esses sítios são de Brønsted, apesar do cálculo da razão Si/Al da rede para a HUSY indicar a presença de átomos de Al fora da rede (espécies EFAL). Esses resultados mostram que nem todos os átomos de Al são acessíveis à molécula de piridina ou fazem ligações relativamente fracas com a mesma. Isso está de acordo com resultados descritos na literatura, aonde a densidade de sítios de ácidos ativos em zeólitas pode ser consideravelmente menor que a densidade de átomos de Al (32-39). Diversos fatores podem contribuir para esse resultado: (i) sítios ácidos e/ou poros podem ser bloqueados por espécies EFAL (33-34); (ii) o processo de ultra-estabilização pode levar a amorfização e/ou mudanças nos tamanhos dos poros (35); (iii) efeito estérico (36-37); e (iv) nem todos os átomos de Al da rede são capazes de produzir sítios de Brønsted fortes [37-39]. As curvas DTG das zeólitas HUSY e HY-2 após adsorção de piridina (Figura 2) mostram comportamentos similares. Pelo menos duas dessorções diferentes são observadas para cada amostra. A zeólita HUSY apresenta máximos de dessorção em 622 e 801 °C, já a HY-2 em 539 e 763 °C. No caso da zeólita HY-2 essas duas dessorções devem corresponder a sítios ácidos de Brønsted localizados nas supercavidades α, e nos prismas hexagonais e cavidades sodalitas (37, 40-42).

O espectro de DRIFTS na região OH da amostra HUSY desidratada mostra, ao contrário da zeólita Y "comum" que apresenta duas bandas distintas em ~3640 cm^{-1} (supercavidades α) e ~3550 cm^{-1} (prismas hexagonais e cavidades sodalitas) (40-42), uma banda em 3735 cm^{-1}, relacionada a diversos grupos SiOH, e uma banda larga e intensa centrada em 3589 cm^{-1} e com ombros em 3642 e 3566 cm^{-1} (43).

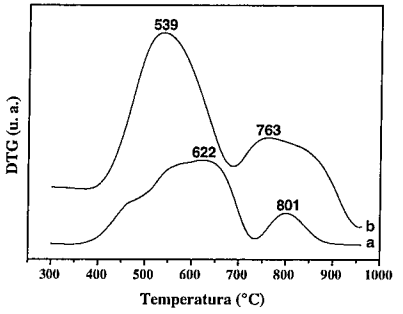


Figura 2. DTG das amostras: (a) HUSY e (b) HY-2.

Diversos autores já reportaram também o surgimento de novas bandas e, conseqüentemente, novas espécies em zeólitas USY (44-45). Liu e colaboradores (41), assinalaram uma banda em 3522 cm^{-1} como Si-O(H)-Al de uma fase amorfa dentro das cavidades da zeólita e concluíram que estes controlam a atividade de craqueamento catalítico dessas zeólitas. Além disso, já foi reportado (41) que a ultra-estabilização da zeólita Y gera deslocamentos batocrômicos nos grupos hidroxila das supercavidades α e deslocamentos hipsocrômicos para as hidroxilas nas cavidades sodalitas e prismas hexagonais, provocados por interações eletrostáticas mais fracas com os átomos de oxigênio da vizinhança devido à redução do conteúdo de Al na rede. Desse modo, a descrição exata das bandas dessa amostra não é possível no momento e técnicas e/ou experimentos mais elaborados se fazem necessários.

Nas amostras com cério observou-se uma redução no número de sítios para amostra Ce/HUSY-2 em relação a HUSY. Isto pode estar relacionado ao bloqueio de poros por um intermediário da decomposição térmica do sulfato de cério (IV) gerado durante a calcinação. Já a amostra Ce/HUSY-1 apresentou uma pequena redução de sítios em relação a HUSY, possivelmente devido à interação de sítios com o óxido de cério formado, já que essa amostra apresentou bandas relativas à acidez de Lewis. Ao comparar o DTG das amostras HUSY e Ce/HUSY-1 observou-se que a amostra com cério tem um comportamento similar, sendo que a segunda

experimentos com indicadores de Hammett. O sólido NaNb500 apresentou uma basicidade equivalente a $H_- = 10,5$. Dentre os indicadores testados, esse material só reagiu com fenolftaleína (8,2 – 9,8) e timolftaleína (9,3 – 10.5). A titulação feita com ácido benzóico 0,05 mol/L registrou um número de sítios básicos de 0,6 meq/g na faixa da fenolftaleína e de 0,4 meq/g para a timolftaleína.

Conclusões

O método empregado para preparação dos catalisadores levou a uma redução significativa de área superficial (~50m^2/g). Porém, a adição de Na na nióbia calcinada a 500°C (fase TT) provocou alterações estruturais, com a formação de uma fase de niobato de sódio (DRX), sem perda de cristalinidade depois da reação. Para esse material, foi possível obter uma basicidade superficial de fraca a média (Hammett e CO_2/IV), traduzindo-se em melhores resultados de conversão a biodiesel, principalmente quando utilizado a 10% em sistema refluxo (25%). Isso leva a dizer que, além da importância da geração de basicidade nos catalisadores, as condições reacionais ainda podem ser otimizadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Prof. Stefano Caldarelli da Univ. de Marseille, França, pelas discussões sobre a avaliação catalítica via espectroscopia por RMN ^1H e à técnica Magali Farias do INT, pelos ensaios de adsorção de CO_2 / IV.

Referências Bibliográficas

1. B. Freedman; E. H. Pryde; T. L. Mounts *JAOCS* **1984**, 61, No. 10, 1638-1643.
2. B. Freedman; R. O. Butterfield; E. H. Pryde *JAOCS* **1986**, 63, No. 10, 1375-1380.
3. F. Ma; M. A. Hanna *Bio Tech* **1999**, 70, 1-15.
4. A. Srisvastana; R. Prasad *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2000**, 4, 111-113.
5. S. Bhattacharyya; C. S. Reddy *J. Agric. Engng. Res.* **1994**, 57, 157-166.
6. H. Fukuda; A. Kondo; H. Noda *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2001**, 92, No. 5, 405-416.
7. U. Schuchardt; R. Sercheli; R. M. Vargas *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, No. 1, 199-200.
8. R. Alcantara; J. Amores; L. Canoira; E. Fidalgo; M. J. Franco; A. Navarro *Biomass and Bioenergy* **2000**, 18, 515-527.
9. C. Blandy; J. L. Pellegatta; B. Gilot *J. Cata.* **1994**, 150, 150-154.
10. H. Deleuze; X. Schultze; D. C. Sherrington *Polymer* **1998**, 39, No. 24, 6109-6114.
11. C. Mazzocchia; G. Modica; A. Kaddouri; R. Nannicini *C. R. Chimie* **2004**, 7, 601-605.
12. J. Zhu; Y. Chun; Y. Wang; Q. Xu *Cat Today* **1999**, 51, 103-111.
13. G. J. Suppes; M. A. Dasari; E. J. Doskocil; P. J. Mankidy; M. J. Goff *Applied Catalysis A: General* **2004**, 257, 213-223.
14. G. Gelbard; F. Vielfaure-Joly *C. R. Acad. Sci. Paris* **2000**, 3, 563-567.
15. H. Zou; X. Ge; J. Shen *Thermochimica* **2003**, 397, 81-86.
16. S. Bancquart; C. Vanhove; Y. Pouilloux; J. Barrault *Applied Catalysis A: General* **2001**, 218, 1-11.
17. K. S. Kim; S. J. Song; J. H. Kim; G. Seo *J. Cata.* **2002**, 205, 244-247.
18. S. Gryglewicz *Bio Tech* **1999**, 70, 249-253.
19. S. Gryglewicz *Applied Catalysis A: General* **2000**, 192, 23-28.
20. V. A. Ivanov; A. Piéplu; J. C. Lavalley; P. Nortier *Applied Catalysis A: General* **1995**, 131, 323-334.
21. G. Suzukamo; M. Fukao; M. Minobe *Chem Lett* **1987**, 585-587.
22. K. Tanaka; H. Yanashima; M. Minobe; G. Suzukamo *App. Surf. Sci.* **1997**, *121/122*, 461-467.
23. H. J. Kim; B. S. Kang; M. J. Kim; Y. M. Park; D. K. Kim; J. S. Lee; K. Y. Lee *Cat Today* **2004**. (no prelo)
24. K. Tanabe; S. Okazaki *Appl. Catal.* **1995**, 133, 191.
25. K. Tanabe *Chem. Lett.* **1984**, 1085.
26. G. Knothe *JAOCS* **2000**, 77, No. 5, 489-493.
27. K. Tanabe, *Solid Acid and Bases,* Tokyo Academic Press, Tokyo, 1970.
28. H. Schäfer; F. Schulte,; R. Gruehn *Angew. Chem-int.* **1964**, 3, 511.
29. H. Schäfer; F. Schulte,; R. Gruehn *Angew. Chem-int.* **1966**, 5, No. 1, 40-52.
30. G. Z. Brauer *Anorg. Allgen. Chem* **1941**, 248, 1.
31. A. Reisman; F. Holtzberg, *J. Am. Chem. Soc* **1959**, 81, 3182.
32. M. W. Shafer; R. Roy *Z. Krist.* **1958**, 100, 241.
33. I. C. M. S. Santos; L. H. Loureiro; M. F. P. Silva; A. M. V. Cavaleiro *Polyhedron* **2002**, 21, 2009-2015.
34. C. H. Lu; S. Y. Lo; Y. L. Wang *Mat. Letters* **2002**, 55, 121-125.
35. M. Tatsumisago; A. Hamada; M. Tanaka *J. Non-Cryst. Solids* **1983**, 56, 423-428.
36. A. A. McConnell et. al. *Spectrochim. Acta* **1976**, 32A, 1067.
37. K. Tanabe *Chemtech.* **1991**, 21, 628.
38. S. Kus; M. Otremba; M. Taniewski *Fuel* **2003**, 82, 1331-1338.
39. A. M. Duarte de Farias; A. L. E. Esteves; F. Ziarelli; S. Caldarelli; M. A. Fraga; L. G. Appel *Applied Surface Science* **2004**, *227* (1-4), 132-138.

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

Benzilação e Benzoilação de Friedel-Crafts do etil-benzeno catalisada pela zeólita FeY

Roberta Aranda Bezerra da Silva, Elizabeth R. Lachter, Claudio J. A. Mota *

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária CT Bloco A, 21949-900, Rio de Janeiro, Brasil (cmota@iq.ufrj.br)*

Resumo-Abstract

A atividade catalítica da zeólita FeY foi avaliada na reação de benzilação do etil-benzeno com cloreto de benzila, em fase líquida. Foi estudada a influencia da temperatura de calcinação do catalisador (150, 200, 300 e 400^{0}C), a quantidade de catalisador e a temperatura de reação (60^{0}C e ambiente) na conversão do cloreto de benzila. A zeólita FeY foi obtida a partir da zeólita NaY após troca com sulfato férrico. Os resultados mostraram que a conversão do cloreto de benzila é total mesmo quando a reação é conduzida à temperatura ambiente. Na reação de benzoilação do etilbenzeno a conversão do cloreto de benzoíla foi de 37% após 4 horas de reação.

The catalytic activity of the FeY zeolite was studied in liquid phase benzylation of ethylbenzene with benzyl chloride. The influence of the calcination temperature (150, 200, 300, 400^{0}C), amount of catalyst and reaction temperature (60^{0}C and room temperature) in the conversion of benzyl chloride were studied. The zeolite FeY was obtained from NaY after ion exchange with iron sulfate. The results show that the conversion of benzyl chloride was complete, even in the reaction at room temperature. In the benzoylation of ethylbenzene the conversion was 37% after 4h.

Introdução

Nos últimos anos, considerável esforço tem se dirigido na indústria química, refino e petroquímica, no sentido de se substituir ácidos de Brönsted fortes, como H_2SO_4 e HF, e ácidos de Lewis solúveis, como $AlCl_3$ e BF_3, por processos alternativos que utilizem sólidos ácidos (1,2). Os catalisadores sólidos apresentam vantagens em relação aos líquidos, pois são menos corrosivos, menos agressivos ao ambiente e geram menos problemas para o descarte dos efluentes produzidos nos processos industriais. Podem ser usados repetidas vezes e a separação do catalisador do meio reacional é mais fácil. Nesse contexto, têm-se buscado novas alternativas de catalisadores para a reação de alquilação e acilação de Friedel-Crafts, tendo em vista a importância dessas reações para obtenção de produtos e intermediários para as indústrias petroquímicas, farmacêuticas e de especialidades (1,2,3). Catalisadores como cloretos de ferro, alumínio, cobre e zinco suportados em sílica, grafite, argila e alumina; resinas de troca iônica; zeólitas e as argilas vêm se destacando na área de alquilação (2,3). O emprego de zeólitas em reações de alquilação tem crescido muito devido às suas características estruturais, que possibilitam seletividade de forma, alta estabilidade térmica, fácil regeneração e separação do meio reacional. Porém, a grande maioria dos trabalhos de alquilação catalisada por zeólitas relata que a reação é conduzida em fase gasosa utilizando, geralmente, álcoois de cadeia pequena (metanol, etanol, propanol, butanol) ou olefinas (4-6). As reações de alquilação de aromáticos, em fase líquida, reportadas na literatura utilizam, em geral, olefinas de alto peso molecular ou cloreto de benzila como agente alquilante, sendo as zeólitas, na sua forma ácida, os principais catalisadores empregados. Também são relatadas reações de alquilação de aromáticos com cloreto de benzila, catalisadas por zeólitas e zeolitóides trocados com metais (7-10). Nosso grupo estudou a reação de alquilação de benzeno, tolueno e etilbenzeno com cloreto de t-butila e verificou que zeólitas trocadas com ferro têm, geralmente, apresentados os melhores resultados (11,12). Por exemplo, na alquilação do etilbenzeno com cloreto de t-butila, em fase líquida, a conversão do haleto foi de 96% e a seletividade em t-butil-etilbenzeno foi de 95% (11,12).

Neste trabalho foi estudada a influencia da temperatura de calcinação do catalisador, temperatura de reação e quantidade de catalisador na atividade catalítica da zeólita trocada com Fe na alquilação de etilbenzeno com cloreto de benzila. A atividade catalítica da zeólita FeY também foi avaliada na benzoilação do etilbenzeno com cloreto de benzoíla.

Experimental

Materiais.

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico. O etilbenzeno (VETEC – PA) foi seco sob refluxo com sódio metálico e submetido à destilação fracionada. O cloreto de benzila (Aldrich) foi usado como recebido, e o cloreto de benzoíla foi destilado antes de ser utilizado. A zeólita utilizada nesse estudo (NaY - Si/Al molar de 2,6 e área específica de 728 m^2/g) foi obtida junto a PETROBRAS/CENPES. A zeólita NaY foi utilizada após troca iônica com solução de sulfato de ferro, conduzida a temperatura ambiente, sob agitação constante por aproximadamente 16 horas. A zeólita (FeY) foi filtrada em funil de vidro sinterizado, lavada com duas porções de 50 mL de água destilada e deionizada, seca em estufa a vácuo (aproximadamente 5 mmHg) por 3 horas a 80^{0}C e guardadas em estufa a 60^{0}C. A análise química mostrou um teor de ferro de 7%.

Procedimento Experimental

Reação de benzilação do etilbenzeno

Em balão de fundo redondo de duas bocas com 100 mL de capacidade pesou-se 320 mg do catalisador (correspondendo a 0,40 mmol de Fe). A zeólita foi ativada no próprio balão de reação durante 2 horas a temperatura de 400^{0}C em forno mufla (rampa de aquecimento de 5^{0}C/ min). Após a calcinação, adaptou-se ao balão um condensador de refluxo, adicionou-se 10 mL de etilbenzeno (82 mmol) e vedou-se a outra boca do balão com um septo de borracha. A mistura foi aquecida em banho de silicone sob agitação constante. Após a estabilização da temperatura foram adicionados n-decano (usado como padrão interno) e 1,0 mL de cloreto de benzila (8,7mmol). O rendimento da reação foi acompanhado retirando-se alíquotas de 0,3 mL em intervalos de 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 minutos, respectivamente. As alíquotas foram recolhidas em frascos de vidro âmbar que continham aproximadamente 0,2g de resina Amberlyst A21 com objetivo de remover a acidez das alíquotas. A quantidade de reagentes e catalisadores empregados bem como as condições de cada reação são apresentadas nas respectivas tabelas de resultados. O rendimento e a seletividade ao produto de monoalquilação foram expressas em relação aos produtos observados nos cromatogramas. Os produtos foram analisados e quantificados por cromatografia em fase gasosa em um cromatógrafo Varian 3800GC, utilizando uma coluna capilar apolar de 30 metros (VA-5) e n-decano como padrão interno. A confirmação dos compostos foi feita por cromatografia em fase gasosa (cromatografo HP 5890) acoplada a espectrometria de massas (espectrômetro HP 5972).

Reação de benzoilação do etilbenzeno

O procedimento da reação de benzoilação do etilbenzeno foi o mesmo utilizado na reação de benzilação. As condições de reação utilizadas foram as que forneceram os melhores resultados para a reação de benzilação.

O catalisador foi ativado por calcinação durante 2 horas a 200°C com rampa de aquecimento de 5°C/min em balão de fundo redondo de 100 mL de duas bocas. Adicionou-se 10 mL de etilbenzeno (82mmol) e 1,0 mL de cloreto de benzoíla (8,8mmol) além de decano (padrão interno). Adaptou-se ao balão um condensador de refluxo e vedou-se a outra boca do balão com septo de borracha. A reação foi conduzida a temperatura de 110°C na presença de fluxo de nitrogênio.

Resultados e Discussão

Reação de benzilação do etil benzeno

Os efeitos da temperatura de reação e quantidade de catalisador foram avaliados na reação de benzilação de cloreto de benzila com etilbenzeno. As reações foram realizadas com o catalisador calcinado a 400°C, por duas horas, com uma rampa de aquecimento de 5°C/ min. A quantidade de catalisador variou de 60 a 320mg e as temperaturas de reação escolhidas foram de 60°C e temperatura ambiente. Os resultados estão apresentados na tabela 1 e figuras 1 e 2. Foi verificado que na reação, a 60°C, em que se utilizou 320mg de catalisador (0,40 mmol de Fe) a conversão do cloreto de benzila foi completa em cinco minutos. Já quando se utilizou 100mg da zeólita (0,125 mmol de Fe) a conversão total ocorreu com 45 minutos de reação, aproximadamente. Na reação realizada a temperatura ambiente obteve-se também conversão total com 100mg de catalisador após 50minutos.

O efeito da taxa de aquecimento durante o processo de calcinação também foi avaliado. Utilizou-se taxas de 5^0 C/min e 10^0 C/min. Os resultados estão apresentados na figura 3. Verificou-se que a conversão do cloreto de benzila nas reações com 100mg de catalisador e temperatura ambiente foi mais lenta quando a zeólita foi ativada a uma taxa de aquecimento maior.

O efeito da temperatura de calcinação foi também avaliado e os resultados estão apresentados na figura 4. Verificou-se que a temperatura de calcinação ideal é de 200^{0}C.

Tabela 1. Reação de Benzilação do etil-benzeno com cloreto de benzila catalisada pela zeólita FeY.

Quantidade de catalisador	Temperatura de reação	Conversão do cloreto de benzila	Tempo de reação
320 mg	60°C	100%	5 min
320 mg	25°C	100%	5 min
120 mg	60°C	100%	5 min
120 mg	25°C	100%	5 min
100 mg	60°C	100%	10 min
100 mg	25°C	100%	50 min
60 mg	60°C	100%	45 min
60 mg	25°C	100%	3 horas

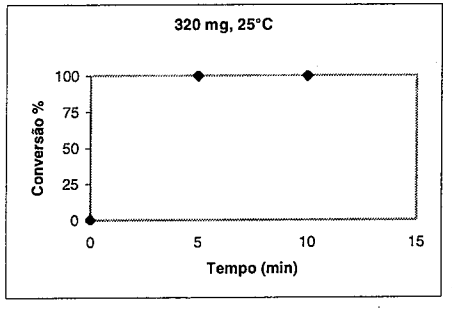


Figura 1. Conversão do cloreto de benzila na reação de benzilação do etilbenzeno.

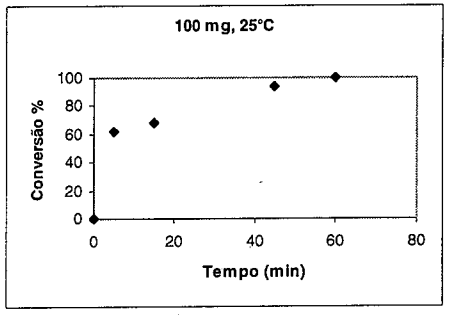


Figura 2. Conversão do cloreto de benzila na reação de benzilação do etilbenzeno.

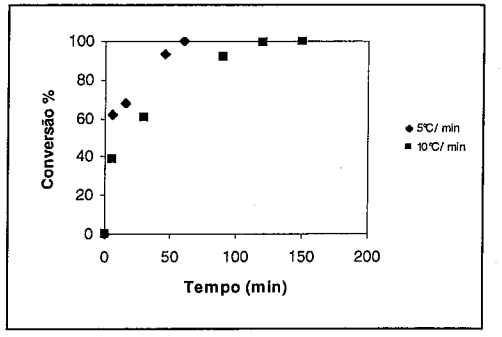


Figura 3. Efeito da taxa de aquecimento na conversão do cloreto de benzila na reação de benzilação do etilbenzeno.

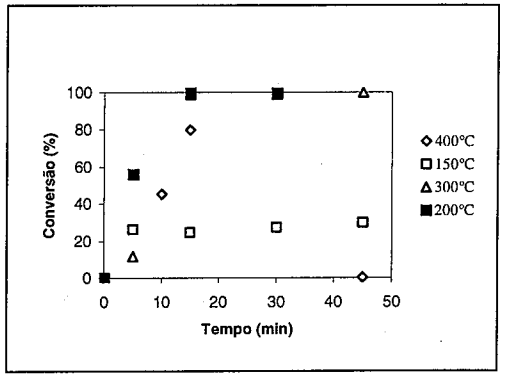


Figura 4. Efeito da temperatura de calcinação na conversão do cloreto de benzila na reação de benzilação do etilbenzeno.

Os resultados mostraram que a zeólita FeY é bastante ativa na benzilação do etilbenzeno. Mesmo para uma quantidade de 0,125 mmol de Fe a conversão foi total em 10 minutos de reação a 60 °C. O aumento da taxa e da temperatura de calcinação desfavorece a atividade catalítica da zeólita. É possível que a temperaturas mais altas haja modificação das espécies de ferro ativas. Por exemplo, sabe-se de zeólitas Y ultra-estabilizadas formam alumina extra rede condensadas, quando tratadas a altas temperaturas. É possível que reações similares, levando a formação de espécies de óxido de ferro, estejam ocorrendo com o aumento da temperatura de calcinação. As condições de reação de benzilação de aromáticos com zeólita FeY foram otimizadas, de forma a se utilizar 100mg de catalisador calcinado a 200^{0}C, com taxa de aquecimento de 5^{0}C/min e temperatura de reação de 25^{0}C, a conversão do agente de aquilação é total. Nestas condições, a seletividade ao produto de monoalquilaçao é superior a 95%.

Reações de benzoilação do etilbenzeno

O esquema da reação de benzoilação do etil -benzeno está representado na figura 5.

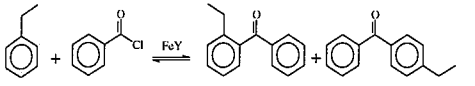


Figura 5. Esquema da reação de benzoilação do etilbenzeno.

As reações de benzoilação foram realizadas com a zeólita FeY calcinada a 200 °C. Foi avaliado o efeito da temperatura de reação na conversão do cloreto de benzoíla. Os resultados estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Benzoilação do etilbenzeno com clorerto de benzoíla[a]

Quantidade de catalisador (mg)	Temperatura de reação (°C)	Conversão do cloreto de benzoíla (%)
450	110	37
450	70	26

a- tempo de reação, 4horas.

Laidlaw e colaboradores (13) verificaram que conversão do cloreto de benzoíla na reação do tolueno em presença da zeólita Fe-Na-Y foi de 20% após 6 horas de reação. Os autores concluíram que o baixo rendimento na cetona aromática se deve provavelmente a uma adsorção preferencial do produto (cetona aromática) aos sítios da zeólita. Nossos resultados foram superiores ao encontrado na literatura (13). Vale salientar que foi encontrada a presença de ácido benzóico nos produtos da reação, mesmo utilizando-se cloreto de benzolíla recém destilado. Isto sugere que ocorre a adsorção do cloreto com destruição da rede cristalina. A otimização da reação de benzoilação, bem como a investigação da formação do ácido benzóico estão em andamento em nosso laboratório.

Nossos resultados demonstraram que a zeólita FeY pode agir como um catalisador heterogêneo efetivo para a reação de benzilação e benzoilação de hidrocarbonetos aromáticos em fase líquida.

Conclusões

Os altos rendimentos observados em condições reacionais brandas e pequenos tempos de reação mostram que a troca iônica da zeólita Y com ferro pode ser uma alternativa viável para substituição do cloreto de alumínio em reações de benzilação de Friedel-Crafts.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq.

Referências Bibliográficas

1. R.A. Sheldon, *J.Mol.Catal.* **1996**, *107*, 75.
2. K. Tanabe, W. F. Holderich, *Appl. Catal. A*, **1999**, *181(2)*, 339.
3. C. Perego, P. Ingallina, *CataL. Today* **2002**, *73*, 3.
4. B. Coughlan, W. M Carrol e J. Nunan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1983**, *79*, 327.
5. M. Raimondo, G. Perez, A. D Stefanis, *Appl. Catal., A* **1997**, *164*, 119.
6. B. M Choudary, M. L. Kantam, M. K. K Sateesh et al.; *Appl. Catal.* A,**1997**, *4* , 257-264.
7. N. He, S. Bao, Q Xu, *Appl. Catal. A* **1998**, *169*, 29.
8. V. R Choudhary, S. K. Jana, B. P.;Kiran, *Catal. Lett.* **1999**,*59*, 217.
9. V. R Choudhary, S. K. Jana, e B. P Kiran, *J. Catal.*, **2000** *192*, 257.
10. K. Badrani, J.M.M., Millet, B.Benaichouba, O. Cherifi, F. Figueras, *J. Catal.*, **2004**, 22, 55
11. A. M. F Bidart, A. P. S. Borges, L.; Nogueira, et al.; *Catal. Lett.* **2001**, *75*, 155.
12. A.M.F. Bidart, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.
13. P. Laidlaw, D. Bethele, S.M. Brown, G.J. Hutchings, *J. Mol. Catal.* **2001**, *174*, 187.

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

Carbono poroso preparado por moldagem de nanoesferas com estrutura MCM-41 ou MCM-48

Martin Wallau, Ljubomir Dimitrov and Ernesto A. Urquieta-González*.

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos - SP, Brasil. E-mail: urquieta@power.ufscar.br

Resumo-Abstract

Nanoesferas com estrutura MCM-41 ou MCM-48 foram preparadas pelo método de Stöber modificado. Estas foram impregnadas com uma solução aquosa de sacarose concentrada e o material orgânico carbonizado ficando ocluído nos mesoporos. Após dissolução da sílica obtiveram-se carbonos porosos contendo macro- e mesoporos regulares com diâmetros médios na faixa de 1 μm e de 40 a 60 Å, respectivamente. A área superficial específica dos carbonos e a uniformidade de seus mesoporos aumentaram com o aumento do material orgânico depositado nos mesoporos.

MCM-41 and MCM-48 nanospheres were prepared by a modified Stöber method. The nanospheres were impregnated with concentrated aqueous solution of sucrose and the organic material carbonised inside the mesopores. After dissolution of the silica, porous carbons were obtained, with regular macro- and mesopores with mean diameters in the ranges of 1 μm and from 40 to 60 Å, respectively. The specific surface area of the carbons and the uniformity of their mesopores was increased by increasing the filling of the silica pores with the organic material.

Introdução

Carbonos mesoporosos altamente ordenados (CMO) são de grande interesse científico e tecnológico para preparação de novos catalisadores com seletividade de forma, adsorventes, sensores, materiais para eletrodos ou como molde para cristalização de zeólitas mesoporosas ou de óxidos mesoporosos de metais de transição no espaço confinado de seus mesoporos (1,2). Nos últimos cinco anos, a preparação de CMO por moldagem foi intensivamente estudada (3). Em geral, uma réplica inversa de um molde de sílica é obtida por impregnação de uma sílica mesoporosa ordenada (SMO) com um precursor de carbono (*e.g.* sacarose; $C_{12}H_{22}O_{11}$). Subseqüentemente, o material orgânico é carbonizado a temperaturas elevadas sob atmosfera inerte e o carbono poroso é gerado por dissolução do molde de sílica.

O primeiro CMO, denominado CMK-1, foi descrito por Ryoo et al. (4), que carbonizaram sacarose nos poros da MCM-48, uma SMO com uma estrutura cúbica e com sistema de poros tridimensional. Após a eliminação da estrutura de sílica por dissolução numa solução aquosa de hidróxido de sódio, eles obtiveram uma peneira molecular de carbono possuindo um arranjo uniforme de mesoporos tridimensionais com diâmetro de 30 Å. Porém, a réplica de carbono obtida a partir da MCM-48 não manteve a simetria estrutural do molde de sílica, sofrendo uma transformação de simetria do grupo espacial *Ia3d* da MCM-48 para o grupo espacial *I4132* do carbono CMK-1. Os autores (4) atribuíram esta mudança de estrutura à tensão gerada na estrutura carbonosa pela contração de volume do material orgânico durante a pirólise, resultando numa estrutura carbonosa tensionada. Depois da remoção da sílica, a transformação estrutural acontece para abrandar esta tensão.

Joo *et al.* (5) descobriram no molde de sílica um sistema de poros interconectados que asseguram a formação de uma estrutura carbonosa tridimensional que é um pré-requisito para preparação de CMO por moldagem. Na ausência de mesoporos interconectados, as fibras de carbono formadas nos mesoporos agregam-se em novelos microporosos não estruturados. Um exemplo dessas estruturas carbonosas desordenados foi descrito por Kruk *et al.* (6), que carbonizaram sacarose nos mesoporos da MCM-41. Depois da dissolução da estrutura hexagonal de sílica, que contém mesoporos unidimensionais não conectados, eles obtiveram um carbono com alta área superficial específica contendo microporos desordenados.

No presente trabalho descrevem-se os primeiros resultados obtidos por carbonização de sacarose nos mesoporos de nanoesferas de sílica com estrutura hexagonal (MCM-41) ou cúbica (MCM-48). Estas nanoesferas foram preparadas seguindo o método descrito por Unger e colaboradores (7), que combinaram o conhecido método de Stöber (8) para a preparação de esferas de sílica com o método de síntese da MCM-41 ou da MCM-48 (9). Estes autores (7) mostraram que a aglomeração destas nanoesferas mesoporosas permite a preparação de materiais porosos contendo meso- e macroporos hierarquicamente ordenados em diferentes níveis. O primeiro nível origina-se a partir dos mesoporos ordenados no interior das partículas primárias (nanoesferas). O segundo e o terceiro nível são resultado da porosidade dos aglomerados, correspondente aos interstícios entre as nanoesferas aglomeradas e aos interstícios entre aglomerados secundários, respectivamente. A replica inversa de sílica porosa, assim, hierarquicamente ordenada, deveria permitir a preparação de carbono poroso hierarquicamente estruturado, que pode ser interessante para a preparação de novos catalisadores com seletividade de forma, por exemplo zeólitas ou óxidos mesoestruturados, adsorventes ou sensores.

Experimental

Preparação das nanoesferas de sílica mesoporosa

Nanoesferas de sílica mesoporosa ordenada, análogas à MCM-41 (SMO-41) e MCM-48 (SMO-48) foram preparadas a temperatura ambiente dissolvendo-se brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) numa mistura de água (H_2O), etanol (C_2H_5OH) e amônia aquosa (NH_3). Esta mistura foi agitada por 10 min e posteriormente adicionado tetraetilortossilicato (TEOS) e a agitação continuada por mais 2 h. As nanoesferas de sílica foram separadas por filtração e secas a 60 °C. Na Tabela 1 se mostram as composições molares usadas para a síntese das nanoesferas.

Tabela 1. Composição molar usada na síntese de nanoesferas de sílica com estrutura de poros hexagonal (SMO-41) e cúbica (SMO-48).

SMO	TEOS*	CTMABr*	NH_3*	C_2H_5OH*	H_2O*
41	1	0,3	11	58	144
48	1	0,4	12,5	54	174

*[mol]

Preparação dos carbonos mesoporosos

Para preparação do carbono mesoporoso, as nanoesferas não calcinadas foram encharcadas com uma solução aquosa de sacarose concentrada (66 % m/m) contendo 0,1 g de H_2SO_4 para cada 1 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$. Uma massa uniforme foi preparada misturando-se a sílica e a solução de sacarose com uma espátula. Depois, esta foi seca ao ar à temperatura ambiente durante a noite e posteriormente a 100 °C por 5 h (taxa de aquecimento 1 °C/min). Posteriormente, as moléculas de surfactante e a sacarose ocluídas foram carbonizadas sob atmosfera de nitrogênio a 800 °C por 5 h (taxa de aquecimento 1 °C/min). Finalmente, a estrutura de sílica foi dissolvida com ácido fluorídrico (40 % m/m). O carbono mesoporoso retirado por filtração, lavado com água destilada e seco a 100 °C. Os carbonos mesoporosos moldados por SMO-41 ou SMO-48 foram denominados CMO-41 e CMO-48, respectivamente.

Adicionalmente, nanoesferas da SMO-48 foram re-dispersas em água por ultra-som e agregadas por centrifugação a 3000 rpm durante 3 h. Depois da centrifugação, a água sobrenadante foi removida com uma pipeta e os agregados secados durante a noite a 100 °C. Os agregados secos foram transferidos a um cadinho de porcelana, calcinados a 550 °C e posteriormente sinterizados a 700 °C por 3 h. Os aglomerados obtidos foram submersos numa solução aquosa de sacarose concentrada (66 % m/m) contendo 0,1 g de H_2SO_4 para cada 1 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$. A solução de sacarose concentrada e sílica possuem índices de refração semelhantes e, portanto, os aglomerados brancos tornaram-se transparentes com a penetração nos mesoporos pela solução de sacarose, o que permitiu a observação do preenchimento dos mesoporos. Os aglomerados completamente transparentes foram lavados com etanol para remover sacarose adsorvida na superfície. Para a obtenção do carbono poroso, denominado $CMO\text{-}48_{ag}$, foi utilizado o método descrito acima.

Uma solução de sacarose (66 % m/m) misturada com H_2SO_4 (0,1 g de H_2SO_4 para cada 1 g sacarose) também foi seca e carbonizada nas mesmas condições (100 °C por 6 h em ar e 5 h a 800 °C sob atmosfera de nitrogênio) na ausência de sílica mesoporosa. O carbono obtido foi denominado carbono não moldado (CNM).

Caracterização

As nanosesferas de sílica SMO-41 e SMO-48 e os carbonos mesoporosos CMO-41 e CMO-48 foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) utilizando radiação Cu-Kα (33 kW e 50 mA) na faixa de $0{,}6° \leq 2\theta \leq 10°$ usando um difratometro Siemens D5000. O tamanho de passo para 2θ foi de 0,01° com tempo de contagem de 1 s por cada passo.

As isotermas de adsorção de nitrogênio das sílicas mesoporosas calcinadas a 700 °C (SMO-41, SMO-48) e dos carbonos (CMO-41, CMO-48, $CMO\text{-}48_{agl}$, CNM) foram obtidas num aparelho da Quantachrome Corporation (Nova 1200). Antes da análise 0,05 g de cada amostra eram tratados sob vácuo a 150 °C por 2 h.

A área superficial específica foi determinada pela equação BET (10). A distribuição de tamanho dos poros foi obtida a partir da isoterma de dessorção utilizando o método BJH (11), enquanto que o volume dos microporos foi determinado pela análise *t-plot* (12) a partir da isoterma de adsorção.

As SMOs e os CMOs foram também caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Zeiss DSM. Antes da caracterização, as amostras foram dispersas em acetona por aplicação de ultra-som. A suspensão foi gotejada num porta-amostra e após evaporação da acetona, este foi coberto com uma camada de ouro.

Resultados e Discussão

Difração de raios-X.

Os difratogramas de DRX da SMO-41 e da SMO-48 são mostrados na Figura 1. O difratograma da SMO-48, com arranjo mesoporoso cúbico pertencente ao grupo espacial *Ia3d*, mostra seis picos de difração bem definidos, que podem ser indexados como se indica na Figura 1. O parâmetro a = 96,2 Å do arranjo mesoporoso cúbico foi determinado por regressão linear a partir do ajuste da função $1/[(d_{hkl})^2] = 4/3\cdot(h^2 + k^2 + l^2)/a^2$. O difratograma da SMO-41 mostra somente um pico em torno de 2,3° 2θ, o que é um indicativo da existência de um sistema de mesoporos em arranjo hexagonal não perfeito, como é também observado para materiais mesoporosos do tipo MSU (13). Para a SMO-41 a distância entre os planos (110) observada, igual a 40,1 Å corresponde a um parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal a igual a 44,7 Å.

Os difratogramas de raios-X dos carbonos CMO-41 e CMO-48 (Figura 2) mostram picos de difração muito largos. Um em torno de 2,5° (2θ) do CMO-48 é atribuído à difração dos planos (211) e o pico em torno de 4,7° (2θ) à difração sobreposta dos planos (420) e (332) do arranjo mesoporoso cúbico com simetria espacial *Ia3d*. A partir da difração do plano (211) foi calculado o parâmetro do arranjo mesoporoso cúbico resultando num valor igual a 86,5 Å. Os valores de 2θ esperados para a difração dos planos (420) e (332), para este valor do parâmetro, são 4,6 e 4,8°, respectivamente, o que está coincidindo com o máximo de 4,7° 2θ observado para o pico de baixa intensidade no difratograma do CMO-48. O máximo do pico observado no difratograma do CMO-41 é em torno de 2,2° 2θ, o que corresponde a um parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal de 46,3 Å.

O difratograma do CMO-48 é bastante diferente do difratograma do carbono CMK-1 preparado por Ryoo et al. (4), o qual é também uma réplica de carbono inversa da MCM-48. Enquanto para o CMK-1 é observada uma transformação de simetria do grupo espacial *Ia3d* (MCM-48) para o grupo espacial *I4132* (CMK-1), o qual resulta num pico de difração dos planos (110) (4), nenhuma evidência de uma reflexão adicional, que deveria aparecer em torno de 1,4° 2θ pode ser observada no difratograma do CMO-48 (Figura 2). A ausência de transformação de simetria pode ser atribuída a uma menor tensão da estrutura carbonosa. Enquanto Ryoo *et al.* (4) impregnaram com sacarose uma MCM-48 calcinada, neste trabalho se usou uma MCM-48 não calcinada, a qual foi misturada com uma solução de sacarose altamente viscosa. Portanto, é de se esperar que uma quantidade menor de material orgânico é incorporada. Isto pode resultar na formação de uma estrutura carbonosa menos tensionada e/ou mais defeituosa com poros muito maiores em regiões onde a sacarose não foi ocluída. A presença de tais poros muito grandes é evidente pela menor superfície observada para os CMOs em comparação com o CMK1.

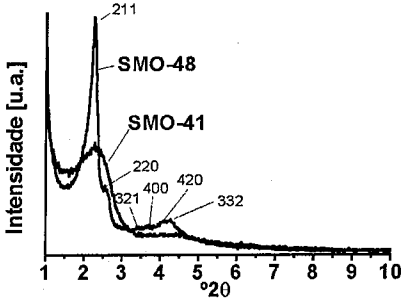


Figura 1. Difratogramas de raios-X das sílicas mesoporosas ordenadas SMO-41 e SMO-48.

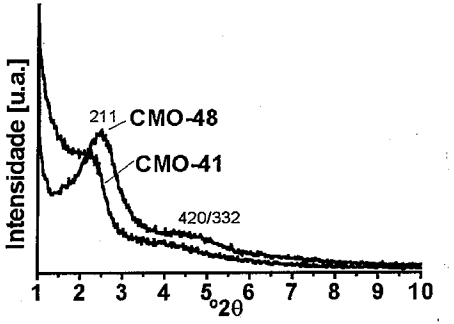


Figura 2 Difratogramas de raios-X dos carbonos mesoporosos ordenados CMO-41 e CMO-48.

Adsorção de nitrogênio.

As Figuras 3 e 4 mostram as isotermas de adsorção de N_2 e a distribuição BJH, respectivamente, obtidas para a SMO-41 e SMO-48. A área superficial específica total (S_{BET}), a área superficial específica externa (S_{ext}), a área superficial especifica dos microporos (S_{mic}), o volume específico total dos poros (V_{tot}), os volumes específicos dos meso- (V_{mes}) e dos microporos (V_{mic}) e o raio médio dos poros (r_p), são mostrados na Tabela 2.

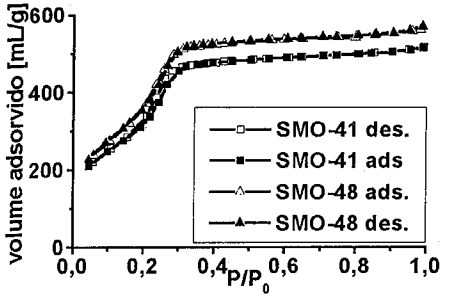


Figura 3. Isotermas de adsorção (ads) e dessorção (des) de N_2 para a SMO-41 e SMO-48.

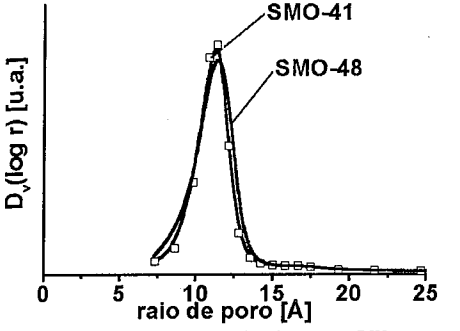


Figura 4. Distribuição de tamanho dos poros BJH para a SMO-41 e SMO-48.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos silicatos e carbonos mesoporosos preparados.

Amostra	S_{BET}*	S_{ext}*.	S_{mic}*.	V_{tot}†	V_{mes}†	V_{mic}†	r_p‡
SMO-41	1267	1267	0	0,80	0,80	0	12
SMO-48	1402	1402	0	0,87	0,87	0	12
CMO-41	589	262	327	0,41	0,26	0,14	18
CMO-48	534	429	105	0,46	0,40	0,05	9/18 /31
CMO-48$_{ag}$	856	851	5,4	0,71	0,67	0,04	11/18
CNM	61	61	0	0,06	-	0	-

*[m²/g], †[mL/g], ‡[Å]

As isotermas de adsorção de nitrogênio do SMO-41 e SMO-48 são típicas de materiais mesoporosos, não se observando a presença de microporos. A SMO-41 e SMO-48 possuem áreas superficiais específicas muito altas (Tabela 2) e, como pode ser visto na Figura 4, mesoporos uniformes com raio médio em torno de 12 Å.

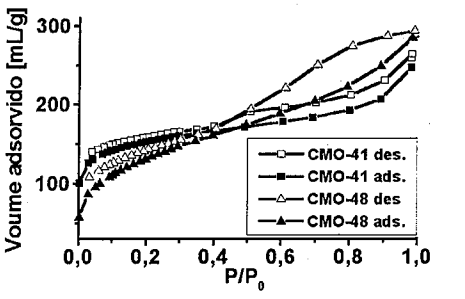


Figura 5. Isotermas de adsorção (ads) e dessorção (des) de N_2 para o CMO-41 e CMO-48.

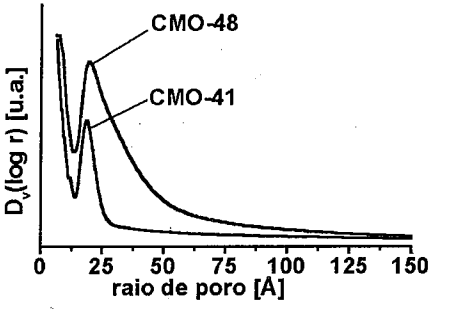


Figura 6. Distribuição de tamanho dos poros BJH para o CMO-41 e CMO-48.

As isotermas de adsorção de N_2 do CMO-41 e CMO-48 são mostradas na Figura 5 e as respectivas distribuições de tamanho dos poros BJH na Figura 6. As isotermas e as distribuições BJH indicam a formação de mesoporos uniformes no CMO-41 e de uma larga faixa de tamanhos para o CMO-48. A formação dos mesoporos no CMO-41, onde uma estrutura análoga à MCM-41 foi utilizada como molde, é inesperado. Como foi descrito por Kruk *et al.* (6), a carbonização nos poros unidimensionais da MCM-41 resulta na formação de carbono microporoso desordenado com alta área superficial específica. Portanto, a presença de mesoporos regulares no CMO-41 indica que a SMO-41, ao contrário da MCM-41, possui poros interconectados (6). Mesoporos interconectados através de microporos são observados para sílica mesoporosa do tipo SBA-15 e MSU (5). Ainda que microporos não tenham sido detectados na SMO-41, a presença de mesoporos regulares no CMO-41 poderia sugerir que a SMO-41, de

fato, possui um sistema de mesoporos interconectados. Deve se lembrar que o CMO-41 foi preparado impregnando uma SMO-41 não calcinada, enquanto que uma SMO-41, calcinada à 700 °C, foi utilizada na adsorção de N_2. Portanto, é possível que os microporos presentes no material não calcinado tenham sido obstruídos durante a calcinação. Como o CMO-41 é uma réplica inversa da SMO-41, o diâmetro de seus poros deveria ser próximo à espessura das paredes da SMO-41. A partir do parâmetro a = 45 Å e do raio médio dos poros da SMO-41 (r_p na Tabela 2), pode-se estimar a espessura de suas paredes por $t = a - 2r_p$, resultando em 21 Å. Esse valor é aproximadamente 3/5 do diâmetro de poros no CMO-41, que é 36 Å. Ryoo et al. (4) atribuiriam este efeito, à contração isotrópica do material orgânico ocluído nos mesoporos durante sua pirólíse.

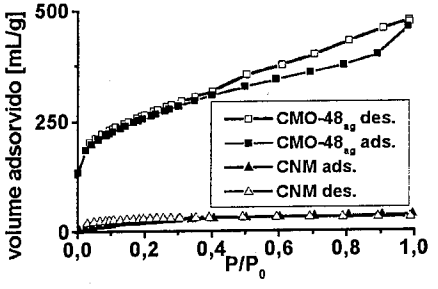


Figura 7. Isotermas de adsorção (ads) e dessorção (des) de N_2 para o CMO-48_{ag} e CNM (carbono não moldado).

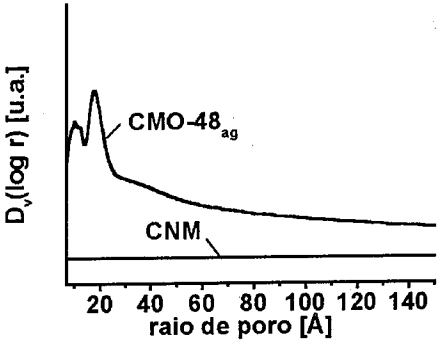


Figura 8. Distribuição de tamanho dos poros BJH para CMO-48_{ag} e CNM (carbono não moldado).

Para o CMO-48, a área superficial específica e o volume de poros (Tabela 2) são muito menores que os respectivos valores encontrados por Ryoo *et al.* (4) para CMK-1 (1380 m^2/g e 1,4 mL/g, respectivamente). Como pode ser visto dos valores dados na Tabela 2 e a partir das Figuras 7 e 8, que mostram as isotermas de adsorção de N_2 e a distribuição de tamanho de poros BJH para o CMO-48_{ag} e CNM, o carbono não moldado (CNM) possui uma área superficial específica muito baixa, não se observando a presença de micro ou mesoporos. Portanto, a área superficial específica relativamente baixa do CMO-48, pode ser atribuída à formação de carbono não poroso por carbonização de sacarose fora dos mesoporos da SMO-48.

Uma outra diferença entre o CMK-1 (4) e o CMO-48 é a distribuição de tamanho dos poros mais larga observada para CMO-48. Enquanto o CMK-1 mostra uma distribuição do tamanho dos poros muito estreita, com raio médio de 15 Å, o CMO-48 possui uma distribuição de tamanho de poros bimodal. Como pode ser visto da Figura 6, o CMO-48 mostra uma distribuição de mesoporos com raios entre 12 e 60 Å e máximo em 18 Å. Estes mesoporos irregulares podem resultar do enchimento incompleto dos mesoporos da SMO-48 não calcinada, a que após à carbonização dá origem a mesoporos irregulares, como se verifica pela distribuição de tamanho dos poros do CMO-48_{ag} (Figura 8). Na preparação do CMO-48_{ag}, a SMO-48 foi calcinada e, como comentado, o preenchimento completo dos mesoporos com sacarose foi verificado pela transparência dos aglomerados da SMO-48. Como pode ser visto na Figura 8, o CMO-48_{ag} mostra uma distribuição de tamanho de poros mais regular, com raio médio de 18 Å. Também a área superficial específica e o volume de poros do CMO-48_{ag} são muito maiores que os do CMO-48, o que pode ser devido à eliminação da sacarose da superfície do SMO-48 pela lavagem com etanol após a impregnação, o que pode evitar a formação de carbono não poroso na superfície externa das partículas da MCM-48 molde.

Devido ao arranjo mesoporoso mais complexo da SMO-48, a sua espessura de parede não pode ser estimada por um cálculo simples, como foi feito para a SMO-41. A consideração de que espessuras de parede em torno de 13 Å são reportadas para MCM-48 (4) e que um valor de diâmetro de poros em torno de 36 Å foi observado para CMO-48 e CMO-48ag (Tabela 2), leva a interpretar que espessura de parede da sílica carbonizada mudou para um valor de aproximadamente 3 vezes o valor da espessura de parede da SMO-48. Essa fato pode ser atribuído à ocorrência de uma forte contração do material orgânico ocluído durante a carbonização. Por outro lado, a discrepância entre o diâmetro de poros do carbono e da espessura de parede da SMO-48 molde pode ser, também, uma indicação para o preenchimento incompleto dos mesoporos da SMO-48 com a sacarose.

Microscopia eletrônica de varredura.

Nanoesferas regulares com diâmetros em torno de 1 μm são observadas para SMO-41 (Figura 9a) e SMO-48 (Figura 9b). A micrografia do CMO-41 (Figura 9c) mostra uma estrutura esponjosa com macroporos em torno de 1 μm, que surgem a partir da dissolução das nanoesferas SMO-41 no carbono obtido. Como as nanoesferas SMO-41 e a sacarose foram misturados por impregnação simples e homogeinização manual, o arranjo dos macroporos resultou completamente irregular e separados por áreas de carbono não moldado. Este carbono, provavelmente de natureza não porosa, explicaria a baixa área superficial específica obtida para o CMO-41.

Para o CMO-48, ao igual que para CMO-41, observam-se macroporos em torno de 1 μm (Figura 9d), o que deve-se à dissolução das nanoesferas SMO-48. Como observado para o CMO-41, estes macroporos são separados por áreas de carbono, provavelmente não poroso, que podem explicar a área superficial específica relativamente baixa do CMO-48. Contrário ao CMO-48, os macroporos do CMO-48_{ag} (Figura 9e) arranjam-se de forma mais densa, o que limita a formação de carbono não poroso, resultando num sólido com maior área superficial específica.

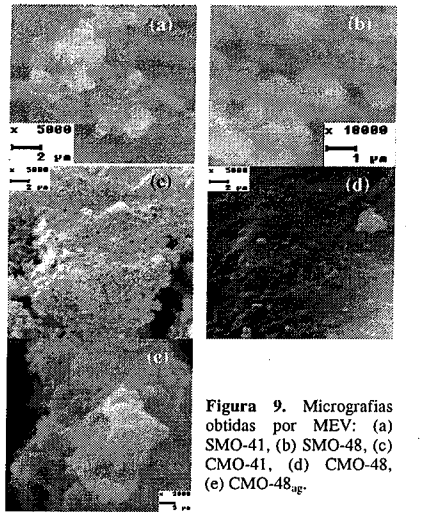


Figura 9. Micrografias obtidas por MEV: (a) SMO-41, (b) SMO-48, (c) CMO-41, (d) CMO-48, (e) CMO-48_{ag}.

Conclusões

Nanoesferas de sílica com estrutura MCM-41 e MCM-48 podem ser usadas como moldes para preparação de carbono mesoporoso por moldagem. Obtiveram-se carbonos com mesoporos regulares, indicativo da presença de mesoporos interconectados não somente na SMO-48, mas também na SMO-41. Além dos mesoporos com raios em torno de 18 Å, detectados por adsorção de N_2, os carbonos moldados possuem macroporos em torno de 1 μm formados a partir da dissolução das nanoesferas de sílica. Se o carbono poroso é formado a partir de nanoesferas calcinadas e aglomeradas, a superfície específica, o volume específico de poros, e a regularidade dos mesoporos são maiores que nos carbonos obtidos com nanoesferas não calcinadas e simplesmente impregnadas com solução de sacarose. Assim, a qualidade das propriedades texturais dos carbonos pode ser controlada através do preenchimento dos mesoporos da sílica mesoporosa com o material orgânico. Pretende-se, em trabalhos futuros, a utilização desses CMO como molde para preparação de zeólitas mesoporosas e óxidos de metais de transição de alta superfície, que poderiam levar a novos catalisadores para transformação de compostos volumosos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro do CNPq processos. 477759/2003-3 e 505157/2004-4. L. D. e M. W. agradecem o Programa PVE/Capes..

Referências Bibliográficas

1. I. Schmidt, C. Madsen, C.J.H. Jacobsen, *Inorg. Chem.* **2000,** *39*, 2279.
2. M. Schwickardi, T. Johann, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3913.
3. C. Yu, B. Tian, D. Zhao, *Curr. Opin. Solid State Mater Sci.* **2003,** *7*, 191.
4. R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7745.
5. S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4640.
6. M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S.H. Joo, *J. Phys. Chem. B* **2000,** *104*, 7960.
7. A. Lind, C. du Fresne v. Hohenesche, J.-H. Smått, M. Lindén, K.K. Unger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *66*, 219.
8. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
9. 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, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
10. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1553.
11. E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
12. B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. de Boer, *J. Catal.* **1964**, *3*, 32.
13. E. Prouzet, F. Cot, G. Nabias, A. Larbot, P. Kooyman, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1999,** *11*, 1498.

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

Catalizadores Bifuncionales de Acidez Regulada a base de WO_x-SO_4-ZrO_2 para Isomerización de Cortes Pesados de Refinería

Javier M. Grau[*,1], Viviana Benitez[1], Juan C. Yori[1], José F. Padilha[2], Luiz A. Magalhaes Pontes[2]

[1]*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;*
[2]*UNIFACS - Laboratório de Catálise e Ambiente - Departamento de Engenharia – Av. Cardeal da Silva 132 - Salvador-BA, Brasil*

Resumo-Abstract

Se estudió el efecto de la carga de WO_3 sobre la acidez y el área específica de catalizadores de Pt soportado en ZrO_2 promovida con SO_4 y WO_3 (PtWS/Z), que permitan generar corrientes de interés para elaboración de nafta reformulada, ricas en isoparafinas C_4-C_7 (iC_{4-7}), a partir de cortes pesados. Los cambios de estructura cristalina se analizaron por DRX. La acidez de los catalizadores se midió por TPD de piridina. La primera selección se realizó evaluando la reactividad con n-octano a 300°C, 0,1 MPa, WHSV=1 y H_2/nC_8=6 mol/mol. La formación de iC_8 es una reacción rápida, que demanda una acidez moderada y se lleva a cabo con buen rendimiento sobre PtW/Z. La incorporación de SO_4 como promotor aumenta la acidez generando centros de capacidad craqueante. El PtS/Z es un catalizador de acidez muy fuerte que genera alto porcentaje de livianos. En este caso se seleccionaron catalizadores de acidez regulada, combinando la acción de ambos promotores. El catalizador mas promisorio se obtuvo con 5% de W y 1,4% S y se evaluó en reacción con n-decano en condiciones de alta presión (1,5 MPa), 300°C, WHSV=4 y H_2/nC_{10}=6 mol/mol. Se ha verificado que este catalizador mejora la relación $iC_{4-7}/iC_{Totales}$, respecto a PtS/Z y PtW/Z, con alta actividad y estabilidad.

The effect of the load of WO_3 on the acidity and the specific area of Pt supported on ZrO_2 promoted with SO_4 and WO_3 (PtWS/Z) catalysts was studied in order to generate streams of interest for elaboration of reformulated naphtha, rich in isoparaffins C_4-C_7 (iC_{4-7}), starting from heavy cuts. The changes of crystalline structure were analyzed by DRX. The acidity of the catalysts was measured by pyridine TPD. The first selection was carried out evaluating the reactivity with n-octane at 300°C, 0.1 MPa, WHSV=1 and H_2/nC_8=6 mol/mol. The formation of iC_8 is a quick reaction that demands a moderate acidity and it is carried out with good yield on PtW/Z. The incorporation of SO_4 as promoter increases the acidity generating centers of cracking capacity. The PtS/Z is a catalyst of very strong acidity that generates high percentage of light hydrocarbons. In this case catalysts of regulated acidity were selected, combining the action of both promoters. The most promising catalyst was obtained with 5% of W and 1.4% S and was evaluated in reaction with n-decane under conditions of high pressure (1.5 MPa), 300°C, WHSV=4 and H_2/nC_{10}=6 mol/mol. It has been verified that this catalyst improves the ratio iC_{4-7}/iC_{Total}, regarding PtS/Z and PtW/Z, with high activity and stability.

Introducción

En la elaboración de combustibles en una refinería los re-direccionamientos de cargas y la incorporación de nuevos catalizadores con propiedades específicas en los procesos de isomerización, craqueo o reformado, son situaciones cada vez más comunes [1] y necesarias para adaptarse a las necesidades del mercado. Las causas que motivan estos continuos cambios están relacionadas con el ajuste de la composición del combustible motivado por restricciones medioambientales y por las fluctuaciones del costo y composición de los crudos a procesar, lo que obliga a utilizar cortes cada vez más pesados [2] y con altas cargas de azufre, veneno para el catalizador.

La nafta es el combustible que ha tenido mayores modificaciones en su composición para atender los problemas medioambientales. Hace ya varios años se ha iniciado una revisión de las normas y leyes referidas a su composición y utilización de modo de promover el cuidado del medio ambiente [3]. Los cambios en la legislación han introducido limitaciones progresivas principalmente en el contenido de aromáticos que a pesar de mejorar la calidad del combustible, cuantificada a través de su octanaje, son peligrosos para la salud humana y pueden contaminar el ambiente durante traslados, almacenaje o combustiones incompletas. El octanaje de la nafta es el parámetro de calidad que afecta el desempeño del motor de combustión interna. Su incremento permite utilizar una mayor relación de compresión en el motor y mejor el rendimiento termodinámico de la combustión. La disminución de aromáticos en la nafta obliga a la utilización de otros compuestos que repongan el octanaje perdido. Esto obliga a los refinadores a buscar fuentes alternativas de provisión de octanaje, como por ejemplo el alquilato (iso-octano obtenido desde iso-butano y 1-buteno), naftas de isomerización (parafinas ramificadas) que se obtienen por tratamiento de cortes C_5-C_7, y las naftas provenientes de la isomerización y craqueo de parafinas largas, excedentes de poco valor agregado.

La fuerza ácida necesaria para lograr la isomerización de una n-parafina depende del largo de la cadena de C. Así, para isomerizar n-parafinas ligeras (butano, pentano) es necesario un catalizador superácido del tipo: óxido de metal de transición promovido con oxoaniones (ZrO_2, TiO_2, Fe_2O_3; promotores: WO_3, SO_4^{2-}) sobre el que se soportan metales del grupo VIII (Pt, Ni, Pd) como estabilizadores de actividad y promotores de acidez. Al incrementarse la longitud de la cadena de C, la fuerza ácida necesaria para isomerizar disminuye y solo se necesita acidez fuerte para lograr el craqueo de los isómeros formados. Por ello para el tratamiento de cortes pesados necesitamos un catalizador de acidez regulada. Un excesivo incremento de la fuerza ácida, tal como se produce en los catalizadores de PtS/Z, genera demasiado craqueo y formación de gases. Una actividad ácida menor, tal como la que presenta el catalizador de PtW/Z es capaz de generar isoparafinas pero no alcanza a craquearlas para incrementar la fracción C_6-C_8. Una alternativa que se ha presentado en los últimos años para la isomerización de livianos [4-7] es la combinación de ambos promotores para lograr un catalizador de fuerza ácida intermedia de mejor rendimiento a isoparafinas livianas. La combinación de variables de síntesis y de pretratamientos permite modificar la distribución del promotor de acidez, estabilizar al soporte para lograr mayor área o el direccionamiento de fases cristalinas específicas, mejorar la mesoporosidad o resistencia al sinterizado y regular la distribución de fuerza ácida de sitios superficiales, con lo que se logra inhibir parcialmente el envenenamiento de la función metálica.

En función de estos requerimientos se plantea como objetivo de este trabajo: sintetizar, caracterizar y evaluar el rendimiento de nuevos catalizadores de acidez modificada a base de zirconia promovida con sulfato y tungstato (WSZ) y con Pt como agente estabilizante, que permitan generar corrientes de valor enriquecidas en isoparafinas C_4-C_7, a partir de cortes pesados.

Como etapa inicial de estudio de estos soportes se analiza la variación de propiedades con el contenido de tungsteno para una concentración fija de sulfato, para encontrar una relación óptima entre ambos promotores para la generación de isoparafinas ligeras a partir de pesados. La reacción modelo utilizada en esta selección será la hidroisomerización-craqueo de n-octano a presión atmosférica. Luego se verá el comportamiento del catalizador con la relación W/S más promisoria en reacción con n-decano en un reactor a alta presión, analizando la estabilidad del catalizador.

Experimental

Preparación de los catalizadores.

El xerogel de $Zr(OH)_4$: (ZH) (220 m^2g^{-1}) fue preparado mediante la disolución de $ZrOCl_2$ (Strem Chem. 99,99%) en agua acidificada, precipitación mediante agregado de NH_4OH, pH=10, filtrado y secado 12h en estufa. La promoción con sulfato para obtener SO_4- ZrO_2: (S/Z) se realizó mediante inmersión de ZH en una solución 1 N de H_2SO_4 (10 ml g^{-1}, 2 h), filtrado, secado 12h en estufa y calcinado en aire 3h a 600 °C. La promoción con tungstato para obtener WO_x-ZrO_2 : (W/Z) se realizó mediante inmersión de ZH en una solución de meta-tungstato de amonio (MTA) (10 ml g^{-1}, 12 h), estabilizada previamente a pH=6 durante una semana para regular el tamaño del ión promotor [8] y de concentración adecuada para obtener 15% de W en el catalizador final. Una vez seco 12h a 110°C se calcina en aire 3h a 800°C. Para obtener el soporte con ambos promotores (WS/Z), se agrega ZH a la solución de MTA estabilizada a pH=6 y de concentración adecuada para obtener diferentes contenidos de W sobre catalizador final (%W: 1, 3, 5 y 10). Este soporte seco es impregnado nuevamente con H_2SO_4 1N para incorporar el SO_4, se deja estabilizar 12 h y se seca en estufa. Finalmente el material se calcina en aire 3h a 600°C. Estos soportes fueron identificados como: (W_1S/Z), (W_3S/Z), (W_5S/Z) y ($W_{10}S/Z$). En todos los soportes el Pt fue incorporado por impregnación a humedad incipiente de una solución de H_2ClPt_6 de concentración adecuada para obtener 1% Pt en el catalizador final. Una vez impregnadas, las muestras se estabilizan 12 h a temperatura ambiente, se secan en estufa y se calcinan en aire 3h a 500°C. Para la evaluación en reacción el catalizador en polvo fue prensado a 1 Tn/cm^2, y molido a fracción 24-42 mesh.

Técnicas de Caracterización utilizadas

Los contenidos finales de Pt, W y S se analizaron por fluorescencia de rayos X (TXRF) en un espectrometro Seifert EXTRA-II (Rich Seifert & Co), equipado con una fuente de rayos X con ánodo de Mo y detector de Si(Li).

La estructura cristalina, por difracción de rayos X (DRX). Para obtener el espectro se trabajó con un difractómetro Shimadzu DX-1, utilizando la radiación CuKα filtrada con Ni, en un rango 2θ entre 20 y 65° y con una velocidad de barrido de 1,2° min^{-1}. El porcentaje de fase tetragonal de las muestras fue calculado de acuerdo al procedimiento de Mercera et al [9], considerando que los picos localizados a 2θ=28° y 31° corresponden a la fase monoclínica de la zirconia, los picos localizados a 2θ=30° corresponden a la fase tetragonal y el localizado a 2θ=23-25° se asigna a cristales de WO_3.

La superficie específica de los catalizadores fue medida en un equipo Micromeritics 2100E, a la temperatura de nitrógeno líquido y luego de un tratamiento de las muestras 2 h a 200 °C y en vacío.

La cantidad y distribución de sitios ácidos se midió por desorción a temperatura programada de piridina (Merck, >98%), para caracterizar sitios de acidez Brönsted y Lewis. Para ello las muestras fueron impregnadas con un volumen en exceso del reactivo puro a temperatura ambiente por 6h. Luego fueron filtradas, secadas en aire a temperatura ambiente, colocadas en un microreactor y estabilizadas en corriente de N_2 1 h a 100 °C. Luego fueron calentadas de 100 a 650 °C a una velocidad de 10°Cmin^{-1}. La piridina desorbida fue analizada en línea mediante un detector FID.

Ensayos catalíticos

Hidroisomerización-craqueo de n-octano: esta reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo, con 0,25 g de catalizador, a 0,1 MPa, T=300°C, WHSV=4 y relación molar H_2/nC_8= 6. Previo a cada experimento el catalizador es activado 1h en aire a 500°C y reducido en H_2 1h a 300°C. Los productos de reacción son analizados en línea por cromatografía de gases utilizando una columna capilar de escualeno para su separación y un detector FID. A partir de estos datos se realiza un balance de carbono y se calcula la conversión y el rendimiento a los distintos productos de reacción, según [10].

La isomerización y craqueo de n-decano fue estudiada en un micro reactor catalítico Berty de acero inoxidable, de reflujo interno. El reactor se cargó con 1g de catalizador fresco diluido en 4g de alúmina (inerte en las condiciones de reacción) de la misma granulometría. La activación del catalizador se realiza in situ y en forma análoga a la del ensayo con nC_8. Durante la activación a presión atmosférica, el reactor se mantiene con agitación continua con una velocidad de rotación de 2000 rpm. Terminada esta etapa la agitación sube a 3000 rpm, y se estabilizan las condiciones de reacción: T= 300°C, presión total= 1,5 MPa, relación molar H_2/n-C_{10}=6 y WHSV=4. El n-decano se vaporizó en la corriente de hidrógeno. El control del caudal de n-decano se realizó por medio de una bomba de impulsión de líquido y el de H_2 mediante un caudalímetro calibrado a la presión de operación. El primer muestreo fue tomado a 30 min del inicio de la reacción: Los análisis restantes se realizaron a intervalos de 70-90 min. Para determinar la distribución de productos obtenidos, la corriente de salida del reactor fue despresurizada y analizada en línea mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu con detector FID, utilizándose para la separación de compuestos una columna capilar de 100 m de longitud de Metil Silicona. Para la identificación de los componentes fue utilizado como referencia un análisis de un patrón de nafta Supelco 4-8265-U.

Resultados y Discusión

Caracterización de los catalizadores

En la Tabla 1 se pueden observar resultados de superficie específica y composición química de los catalizadores obtenidos. Se ve que en general los porcentajes de cada elemento detectados experimentalmente se aproximan a los valores teóricos esperados. Respecto a la superficie específica, el soporte promovido con SO_4 y calcinado a 600°C es el que presenta mayor área. El promovido con WO_3 y calcinado a 800°C, tiene el área mínima y los promovidos con ambos, SO_4 y WO_3 y calcinados a 600°C, presentan valores de área intermedios entre los anteriores. Además se observa que a medida que aumenta el porcentaje de tungstato agregado, la superficie específica disminuye, lo cual indica una posible pérdida de área por obstrucción de poros.

Tabla 1. Composición química y área específica

Catalizador	Sg, m^2g^{-1}	Composición, %		
		Pt	W	S
PtS/Z	120	0,98	--	1,70
PtW/Z	55	0,96	14,5	--
PtW_1S/Z	94	1,01	1,2	1,45
PtW_3S/Z	83	1,00	2,9	1,41
PtW_5S/Z	78	0,99	4,8	1,39
$PtW_{10}S/Z$	58	0,97	9,3	1,10

La Figura 1 muestra los difractogramas de rayos X obtenidos para las dos muestras de referencia y para la muestra combinada WSZ de composición intermedia.

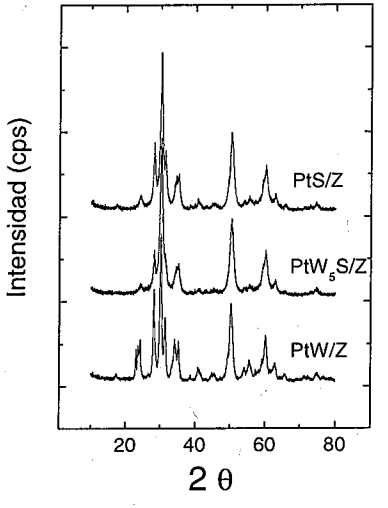


Figura 1. DRX de los catalizadores en estudio.

En los tres catalizadores estudiados se observan señales correspondientes a la formación de estructura tetragonal (T) y monoclínica (M) de la zirconia, con un alto porcentaje de formación de estructura T. La estabilización de esta estructura es necesaria para generar sitios de acidez fuerte en el soporte, tal como hemos verificado en trabajos anteriores [11]. En los catalizadores con SO_4, PtS/Z y PtWS/Z, el porcentaje de tetragonalidad del soporte es de T=92% y 88% respectivamente, mayor que el del catalizador de PtW/Z, donde resultó de T=74%. En este último catalizador también aparece la señal correspondiente a cristales de WO_3 a θ= 28°.

La Tabla 2 muestra los valores de acidez total y de la distribución de fuerza ácida para las mismas muestras, con y sin Pt. La distribución de fuerza ácida fue evaluada midiendo el área bajo la curca de desorción de piridina en distintos rangos de temperatura, tal como se especifica en la Tabla. La S/Z muestra principalmente acidez fuerte que de acuerdo a bibliografía es de tipo Lewis [12]. La incorporación de Pt disminuye la concentración de sitios ácidos fuertes, posiblemente por bloqueo de algún centro Lewis del soporte, no obstante, aumenta la acidez total, especialmente la acidez media. El Pt en presencia de hidrógeno puede generar centros de acidez Brönsted, tal como fue reportado por otros autores [13]. El tungstato como promotor de la ZrO_2, produce un soporte de acidez menor, que es mas apto para la isomerización de n-parafinas pero con menor efectividad para el craqueo, [14]. En la serie de WS/Z el efecto combinado de ambos promotores genera un soporte de acidez intermedia. La concentración de sitios ácidos de distinta fuerza dependerá de las cargas de W del soporte. En este tipo de sólidos coexisten centros ácidos Brönsted y Lewis, según lo verificado por FTIR por Ivanov y col.[7] utilizando CD_3CN y C_2D_4.

Tabla 2. Propiedades ácidas de los catalizadores.

Catalizador	Acidez Total / [µmol Py g^{-1}]	Distribución de Acidez [µmol Py g^{-1}]		
		Débil 150-300°C	Media 300-500 °C	Fuerte 500-650 °C
S/Z	238	57	83	97
Pt/SZ	280	56	151	73
W/Z	90	37	43	9
PtW/Z	120	44	64	12
W_1S/Z	220	49	84	90
W_3S/Z	205	50	80	75
W_5S/Z	190	47	75	68
$W_{10}S/Z$	106	33	56	17
PtW_1S/Z	262	67	105	87
PtW_3S/Z	245	87	96	62
PtW_5S/Z	212	75	95	42
$PtW_{10}S/Z$	168	58	97	13

Reactividad con n-octano

La Figura 2 muestra los resultados de conversión de n-octano en función de la acidez total de los catalizadores con Pt soportado y de los soportes sin metal, después de 5 minutos de iniciada la reacción y a los 240 min, una vez alcanzado un estado seudo-estacionario. Si se comparan dos catalizadores, con y sin Pt pero de igual acidez, se observa un incremento importante de la conversión con el agregado de metal y una menor pérdida de actividad hasta alcanzar el estado estacionario. Esto indica en principio que la acción del Pt mantiene la superficie del catalizador mas libre de coque favoreciendo la hidrogenación de precursores y además que en presencia de la función metálica se produce un cambio de mecanismo de reacción que aumenta la conversión. En todos los catalizadores con SO_4, la conversión a 5 min, es decir antes de iniciarse la desactivación por coque, es mayor al 40% en ausencia de Pt y mayor al 90% cuando se les deposita el metal. Después de alcanzado el estado seudo-estacionario, los catalizadores con Pt mantienen un alto nivel de actividad, mientras que las muestras sin metal se desactivan casi totalmente, manteniendo una conversión menos al 5% en todos los casos. Evidentemente esto nos lleva a fijar nuestra atención en las muestras bifuncionales. Si analizamos la evolución de la conversión a los dos tiempos graficados observamos que a medida que aumenta la acidez, la conversión crece.

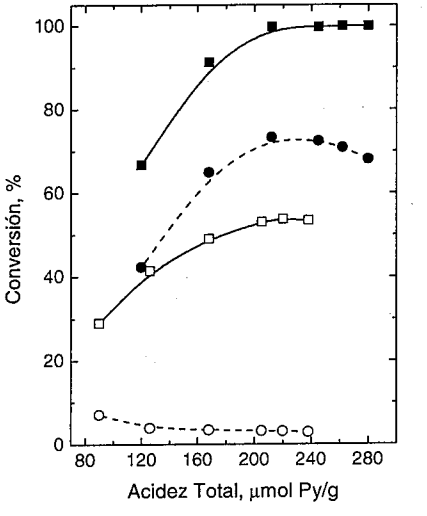


Figura 2. Conversión en función de la acidez total de catalizadores con Pt soportado (■,●) y sin Pt (□,○), a 5 min de reacción (línea llena) y a 240 min (línea de trazos)

La conversión es prácticamente total por encima de 212 μmol Py g^{-1} correspondiente al catalizador PtW_5S/Z, cuando el catalizador esta libre de coque y presenta un máximo para este catalizador una vez alcanzada su estabilización. Para valores de acidez mayores, la curva comienza a decaer levemente. Quizás en este punto pueda presentarse un balance óptimo entre actividad metálica y ácida. Si recordamos los valores de las Tablas 1 y 2, el PtS/Z es el catalizador mas ácido, el que mayor contenido de azufre tiene y si tenemos en cuenta que este azufre puede envenenar al Pt es también el que menor actividad metálica presenta, tal como fue comprobado anteriormente mediante reacción de deshidrogenación de ciclohexano [15]. En el extremo opuesto el PtW/Z, es el catalizador menos ácido de la serie de los bifuncionales y el que mayor actividad metálica tiene en esta serie, [16]. Los de soporte combinado PtWS/Z tendrían una actividad metálica intermedia entre ambos extremos. El catalizador PtW_5S/Z sería el que presenta el balance metal/ácido mas conveniente desde el punto de vista de su actividad catalítica.

En cuanto a la distribución de productos obtenida en cada caso, los catalizadores ácidos sin Pt muestran una actividad inicial importante, capaz de generar iC_8.

A medida que crece su fuerza ácida son capaces craquear los isómeros formados y generar isómeros menores y gases. La ausencia de actividad metálica genera una alta formación de olefinas, precursoras de coque que aceleran la desactivación.

La Figura 3 muestra los rendimientos a distintos productos de los catalizadores bifuncionales en función de la acidez total, a 5 min de reacción. En función de la actividad ácida y metálica de cada catalizador se obtiene una distribución de productos diferentes. Si la acidez es predominantemente débil o media se formarán gran cantidad de isómeros pesados que no alcanzarán a craquearse para dar isoparafinas del rango de interés industrial. Si la actividad ácida es muy fuerte, por presencia de sulfato (generador de acidez Lewis), habrá demasiada generación de gases y se debilitará mucho la actividad metálica, lo que puede aumentar la velocidad de ensuciamiento por coque. Nuevamente se verifica que el catalizador PtW_5S/Z (212 μmol Py g^{-1}) es el que presenta mayor rendimiento a isobutano, proveniente fundamentalmente del craqueo del los isómeros de C_8. Es de esperar que este catalizador en reacción con cortes mas pesados tenga el mejor rendimiento a isoparafinas de C_5 a C_7, de interés para su utilización en naftas reformuladas. Catalizadores con mayor acidez generan mas cantidad de compuestos ligeros por reacciones de craqueo sucesivo. De acuerdo con estos resultados se ha seleccionado al catalizador PtW_5S/Z para analizar su comportamiento en condiciones de alta presión, más semejantes a las de un reactor industrial.

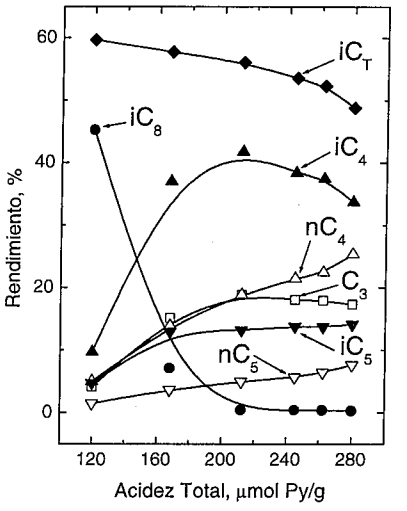


Figura 3. Rendimiento en función de la acidez total de los catalizadores a 5 min de reacción. iC_X : isoparafinas de x át. de C con x: 4, 5, 8; iC_T: isoparafinas totales; nC_x: parafinas normales de x át.de C.; C_3: propano.

Reactividad con n-decano

Los resultados de reacción con n-decano a alta presión se muestran en la Tabla 3. En general, en las condiciones de operación, los tres catalizadores alcanzan rápidamente un estado estabilizado, siendo el PtW/Z el catalizador que mayor actividad presenta al final del experimento. Respecto a su reactividad inicial, el comportamiento es similar al que tienen estas muestras con n-octano a presión atmosférica.

La actividad hidrogenolítica de los catalizadores (formación de C_1) es menor a 0,5 % en los catalizadores sulfatados y no se detecta en PtW/Z. Respecto a la formación de gases (S C_2-C_4) se observa alta actividad en PtS/Z pero una notable reducción en el catalizador promovido por ambos oxoaniones.

Si analizamos la selectividad a isoparafinas totales, se observa que el catalizador mas selectivo es el de PtW/Z. No obstante si se considera la fracción iC_4-iC_7, que sería de mayor interés para adicionar directamente a la nafta reformulada, el catalizador de PtWS/Z es el que mejor comportamiento presenta. La fracción $iC_{4\text{-}7}/iC_{Total}$ en este caso da valores de 0,89 y 0,84, a los 30 y 300 minutos de reacción respectivamente.

Tabla 3. Conversión y Selectividades (%).Condiciones de reacción: 300°C; 1.5 MPa; WHSV= 4, H_2/nC_{10}= 6 Reactor: Berty

Catalizador	PtS/Z		PtW_5S/Z		PtW/Z	
TOS, min	30	300	30	300	30	300
Conv, %	89,3	69,2	85,3	72,2	79,9	74,9
S C_1	0,3	0,4	0,3	0,4	0,0	0,0
S C_2-C_4	39,1	21,8	6,2	4,8	6,4	5,9
S C_5-C_9	20,7	27,1	28,8	27,8	12,9	12,1
S iC_4	0,0	0,0	18,3	17,0	11,7	10,7
S iC_5	21,6	17,7	19,0	17,7	19,1	17,8
S iC_6	8,4	18,2	17,9	18,0	16,2	15,4
S iC_7	0,0	2,9	2,1	3,0	4,0	4,1
S iC_9	4,8	0,0	1,6	0,0	0,7	1,0
S iC_{10}	3,9	10,9	5,5	10,9	28,6	32,7
S iC_{Total}	38,7	49,7	64,4	66,6	80,3	81,7
$iC_{4\text{-}7}/iC_{Total}$	0,78	0,78	0,89	0,84	0,64	0,59

Ref.: TOS: tiempo de reacción; Conv: conversión de n-decano; S C_X: selectividad a normal parafina de x át.de C; S iC_X: selectividad a isoparafinas de x át. de C.

Conclusiones

La promoción de hidróxido de zirconia con SO_4 y WO_3 y su posterior calcinación a 600°C, produce un soporte superácido de estructura preferentemente tetragonal y de acidez intermedia entre los obtenidos utilizando un único promotor y de mayor área específica que el SZ, que puede ser utilizado para la reacción de hidroisomerización y craqueo de n-parafinas. Es posible modificar la acidez de este soporte, variando la cantidad de WO_3 adicionado.

La adición de Pt a este soporte combinado genera un catalizador estable de mayor acidez, con buena capacidad isomerizante y menor fuerza craqueante que el Pt/SZ, capaz de incrementar la fracción de isómeros medios (C_4-C_8) de interes para su utilización en combustibles reformulados.

El catalizador bifuncionales de PtWS/Z presentó un comportamiento estable y alta actividad frente a n-decano y en condiciones de alta presión de hidrógeno y puede ser una alternativa rentable para generar cortes de alto octanaje a partir de cargas parafínicas pesadas de menor valor comercial, con un elevado rendimiento en isoparafinas y baja produción de gases (C_2-C_4).

Agradecimentos

Se agradece la asistencia financiera de UNIFACS, de Brasil y de CONICET, ANPCyT y UNL (CAI+D), de Argentina para la realización de este trabajo. VB agradece a UNIFACS el financiamiento de su estancia en Salvador, Bahía, para concretar medidas experimentales y discutir resultados.

Referencias Bibliográficas

1. D. Seddon; Catal. Today 15 (**1992**)1.
2. G.E. Giannetto, G.R. Perot and M.R. Guisnet, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25(3) (**1986**) 481.
3. D. Schuetzle, W. Siegl, T. Jensen, M. Dearth, E. Kaiser, R. Gorse, E. Kulik; Enviromental Health Perspectives, 102(4) (**1994**) 3.
4. A. Corma, Chem. Rev. **95** (1995) 559.
5. X. Song, A.Sayari, Catal.Rev. Sci.Eng.,38 (**1996**) 329.
6. V. Adeeva, H.Y. Liu, B.Q. Xu, W.M.H. Sachtler; Top. Catal. 6 (**1998**) 41.
7. A.V. Ivanov, T.V. Vasina, O.V. Masloboishchikova, E.G.K. Sergeeva, L.M. Kustov, J.I. Houzvicka; Catal. Today 73(**2002**) 95.
8. J.C. Yori, C.R. Vera, J.M. Parera; Appl. Catal. A 163 (**1997**) 165.
9. P.D.L. Mercera, J.G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross, *Appl. Catal.* 57,(**1990**) 127.
10. J.M. Grau, J.C. Yori, J.M. Parera; Appl. Catal. A 213 (**2001**) 247.
11. J.M. Grau, J.C. Yori, C.R. Vera, F.C. Lovey, A.M. Condó, J.M. Parera; Appl. Catal. A 265 (**2004**) 141.
12. Y.Y. Huang, G.L. Zhang, W.P. Zhang; Ziran Kexue Ban; Beijing, 28 (**1992**) 78.
13. S.R. Vaudagna, S.A. Canavese, R.A. Comelli, N.S. Fígoli, Appl. Catal. A 168 (**1998**) 93.
14. E. Iglesia, D.G. Barton, S.L. Soled, S. Miseo, J.E. Baumgartner,B.C. Gates, G.A. Fuentes, G.D. Meitzner, Stud. Surf. Sci. Catal. 101(**1996**) 533.
15. J.M. Grau, J.C. Yori, J.M. Parera; An.1° Cong. Catál. Merc.11° Cong. Bras. Catál; Bento Goncalves, Brasil, vol 2, **2001**, p. 560-565.
16. J. M. Grau, J. C. Yori, J. M. Parera; 12 Cong. Bras. Catál.; Angra dos Reis, Brasil;**2003**, Vol I, 150-155.

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

Comprehensive experimental and DFT study of benzene partial oxidation by N_2O over H-ZSM5 : an electrophilic aromatic substitution ?

Pierre Mothé Esteves[a] and Benoît Louis [b,*]

a) Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Cidade Universitária - Ilha do Fundão, Centro de Tecnologia - Bloco A, Rio de Janeiro – RJ, 21949-900, Brasil (pesteves@iq.ufrj.br b) Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC, UMR 7515), ECPM-ULP, 25, rue Becquerel, F-67087 Strasbourg Cedex 2, France. (blouis@chimie.u-strasbg.fr) Part of the ELCASS (European Laboratory of Catalysis and Surface Science)

Resumo-Abstract

O mecanismo de reação para a hidroxilação de benzeno por N_2O foi estudado com catalisadores ZSM-5 modificados. Um máximo de atividade catalítica e seletividade foi alcançada com para amostras desaluminizadas sob condições brandas (cerca de 30% de conversão com 94% de seletividade). As modificações químicas, através de troca iônica (H^+ versus Na^+), demonstraram a importância de sítios ácidos de Bronsted. Os resultados obtidos sugerem um mecanismo de Lagmuir-Hinshelwood entre benzeno e N_2O adsorvidos em dois sítios ativos distintos. Um estudo DFT considerando possíveis intermediários de reação tambem confirmaram a possível formação de N_2O protonado, levando a intermediário do tipo Wheland, suportando, desta forma, um mecanismo de substituição eleotrfílica aromática.

The reaction mechanism for benzene hydroxylation by N_2O has been studied on chemically modified ZSM-5 catalysts. A maximum in catalytic activity and selectivity was reached for steamed samples under soft conditions (about 30% conversion with 94% selectivity). Chemical modifications, through ion exchange (H^+ versus Na^+), demonstrated the importance of the presence of Brönsted acid-sites. The results obtained suggest a Langmuir-Hinshelwood mechanism between benzene and N_2O adsorbed on two distinct active sites. A Density Functional Theory study considering the possible reaction intermediates also confirmed the possible formation of protonated nitrous oxide, leading to a Wheland-type intermediate, thus supporting an electrophilic aromatic substitution.

Introduction

Aromatics partial oxidation is one of the most challenging reactions in the field of organic synthesis [1,2]. The actual cumene process has the main drawback to produce phenol in a three-step synthesis; its efficiency is only due to the market price of by-product acetone. Therefore, efforts to develop a new way of phenol production (Alphox™ Solutia process), through a one-step synthesis are undertaken. Several attempts to realise the one step reaction with molecular oxygen failed, since carbon dioxide was the only product formed. Alternative oxidants were tested in the direct hydroxylation: H_2O_2 [3,4] or O_3 in superacid media [5].

Iwamoto et al. were first to introduce N_2O as oxidant, which open a new opportunity for the gas-phase synthesis [6]. Suzuki et al. obtained 90% selectivity towards phenol by using N_2O with the HZSM-5 zeolite [7]. Since the last decade, this reaction is known to proceed between 300-400°C on ZSM-5-type catalysts with a close to 100% selectivity.

Unfortunately the chemical nature of the active sites and the reaction mechanism are still unclear. While some of the research groups suggested that only Brönsted acidity was responsible of the catalytic activity [7-9]; by contrast, Panov and co-workers gave clear evidence for the necessity of having small iron clusters to catalyse the reaction [10-13]. They claimed that iron centres are the α-sites necessary to decompose N_2O in nitrogen, leaving an active surface species so-called α-oxygen, responsible for the phenol formation, in a biomimetic manner like enzyme monooxygenases [10-13].

Recently, several research groups have related the zeolite activity to Lewis acid sites formed by coordinately unsaturated aluminium species present in the channels of the lattice [14-17].

It is well demonstrated in the literature that extra-framework aluminium (EFAl) species formed during chemical, thermal or hydrothermal treatment are responsible for an enhancement of the zeolites activity in many acid-catalysed processes [18-26].

Selectivity towards phenol is increased by thermal and hydrothermal treatment, which is known to dealuminate the zeolite framework [22-26]. Dealumination proceeds through a release of Al from the zeolite lattice to form Lewis EFAl, which stays into the channels of the ZSM-5 zeolite structure. Despite the lack of knowledge in their exact nature, and in their involvement in the reaction, two general possibilities exist:

EFAl species can be itself a catalytic site.

EFAl can interact with framework Al, stabilising the negative charge of the framework and thus increasing the strength of neighbouring protons. "Superacid sites" are created by this association [27].

The special geometry of the MFI structure, with its well-structured microporous network, is able to stabilise small metal complex [28]. Furthermore, the highly electrostatic MFI matrix exhibits the property to guide the reactants toward the active sites [29-34]. This confinement effect can also favour the stabilisation of carbocationic intermediates [35-39]. The zeolite framework can therefore act as a solid solvent that absorbs before adsorbing the reactants [32,33].

The present work reports the influence of different modifications of the ZSM-5 zeolite, either by steaming-calcination or by chemical modification. Our aim is to study the influence of the Brönsted and Lewis acidity, separately and together, in the benzene partial oxidation by N_2O. In this context, the issue whether an (super)acid-catalysed pathway might be an alternative to the iron-mediated process is also investigated by means of DFT calculations.

2. Experimental Section

2.1 Catalyst Preparation

The H-ZSM-5 zeolite (Zeocat PZ-2/50-H) was provided by Uetikon, Switzerland. This zeolite was chosen for different chemical modifications:

Back-exchange: H^+ for Na^+

Prior to the exchange procedure, the catalyst was activated at 773 K for 2h in air. Then, 6g of extrudated pellets were impregnated in a 100 ml solution of sodium methanolate in THF (0.1 M) at 323 K for 3h (anhydrous conditions). Afterwards, the catalyst was filtrated and thoroughly washed with THF and dried at 453 K. Finally, the material was calcined at 823 K for 15h in air.

Leaching with hydrochloric acid

The protonated sample was treated with an aqueous HCl (32 wt%) solution at 323 K for 4h as already reported [9]. After cooling to room temperature, the solution was maintained at 273 K for 2h. After washing with demineralised water, the zeolite was dried at 373 K over night.

TEOS treatment

In order to selectively deactivate the outer surface, the sample was impregnated for 15 h by a solution of tetraethylorthosilicate (TEOS) in dry hexane. To remove the organics, the sample was dried at 393 K for 3h, and subsequently calcined in air at 823 K for 5h.

Steaming and calcination

In case of hydrothermal treatment, the catalyst was steamed at 823 K and a water partial pressure of 310 mbar. The period of steaming was varied in order to find a correlation between the steaming duration and the catalytic properties. For comparison, in the catalytic performance, the commercial catalyst was simply calcined in air at 973 K for 2h.

Synthesis of H[F]ZSM-5

The mole ratio of the reactants was as follows: TPA-Br : TEOS : $NaAlO_2$: NH_4F : H_2O = 0.07 : 1 : 0.012 : 0.3-1.6 : 80 as reported elsewhere [40]. The pH was adjusted to 7 by adding few drops of hydrofluoric acid solution (40 wt%). The gel was then poured into an autoclave and maintained for 135h at 443 K. The crystalline material was filtered, washed with demineralised water and dried at 393 K. The H-forms were obtained by 5h calcination at 773 K in air.

The chemical composition of all these materials and their sorption properties are given in Table 1.

2.2 Characterisation

Specific surface areas (SSA) of the catalysts used were determined by nitrogen adsorption (77 K) employing BET method via Sorptomatic 1900 (Carlo-Erba). X-ray diffraction (XRD) patterns of powdered catalysts were carried out on a Siemens D500 diffractometer with Cu Kα monochromatic radiation (λ=1.5406 Å). The Si/Al ratios of the crystals were determined by Energy Dispersive X-Ray (EDX) Analysis coupled with the SEM chamber.

The chemical composition of the samples was determined either by XPS spectroscopy (PHI-550 ESCA-system, Perkin-Elmer GmbH), or by AAS (AA-1100, Perkin-Elmer GmbH).

2.3 Set-up and procedure

The catalytic reaction was carried out at 623 K and atmospheric pressure in a stainless steel tubular reactor. The catalyst (5g) was placed in the middle part of the reactor between to zones of glass beads. Activation of the catalyst was performed either by steaming, or single calcination.

The reaction mixture contained 4 mol% of benzene and 16 mol% of N_2O; nitrogen was used as diluent. The total flow was set to 100 ml STP /min. Aromatics were analysed by GC on-line (Shimadzu GC-14A, 30m HP-5, FID). The CO_2 formation was monitored by an IR analyser (Siemens Ultramat-22P).

A considerable loss in activity during the reaction was observed due to catalyst coking. Therefore the

conversion (quantity of benzene having reacted) and phenol yield were only measured after 1h on stream, since at this point, steady state was reached (Figure 1). The phenol yield was calculated in terms of quantity of phenol formed from the initial amount of benzene introduced in the reactor.

The catalyst regeneration was performed over a night under flow of air at 773 K and the initial activity could be restored. The reaction conversion was calculated from the quantity of the reacted benzene. The selectivity towards phenol was defined as the molar ratio of the phenol formed to the benzene converted.

3. Results on benzene partial oxidation

3.1 Characterisation

AAS measurements showed that Uetikon catalyst contains an iron amount between 0.06 and 0.1 wt%. While, as-synthesised [F]-ZSM-5 has only an iron content of 0.02 wt%. Table 1 shows the chemical properties of the different zeolites. Before mofication, the Uetikon catalyst presented almost the same SSA and pore volume values than the H-[F]ZSM-5 catalyst. The former shows an increase from 25 to 52 for the Si/Al ratio after hydrochloric acid treatment. This is not surprising since mineral acids are commonly used for the dealumination of zeolites. Leaching of zeolitic materials with HCl removes a large number of aluminium atoms from the framework and extra-framework, through a coordination-dissolution mechanism [30]. Furthermore, both SSA and pore volume are increased, thus indicating the formation of mesopores (hysterisis loop at P/P_0 between 0.2-0.4).

TEOS-treated sample shows a large decrease in the SSA value (about 80 m^2/g); this corresponds to the selective passivation of the zeolite outer surface via silanisation. Due to the small size of the MFI pores (i.e. large size of TEOS), only silanisation of the outer surface may be achieved. This high SSA of the external surface (ESA) gives interesting information concerning the ease of dealumination; it has been demonstrated that the dealumination is higher for samples with larger ESA values [41].

The XRD powder patterns confirmed that the crystallinity remained unchanged for all chemically modified Uetikon samples.

The characteristics of the H[F]ZSM-5 materials were reported in our previous study [40]. However, XPS measurements after calcination steps confirmed the presence of fluoride anion inside the zeolite lattice (1.6wt%). Fluorine is known to modify the surface composition [42-43], thus influencing the catalytic properties.

3.2 Acid-Base properties

The amount of Brönsted acid sites tends to decrease while introducing fluoride ions in the synthesis gel as already observed after a TPD of pyridine study [40]. For instance the zeolite sample with F/Si = 1.6, and having a Si/Al = 41, the theoretical amount of Brönsted acid sites should be about 0.4 mmol H^+/g. The measured value for this sample was about 0.05 mmol $H^+/g_{zeolite}$. The strength of these remaining sites has also be shown to be lower when compared to the zeolite synthesised in basic media [40]. So, the fluoride anions really present a detrimental effect both on the number and strength of the Brönsted acid sites.

Hölderich et al. proved by FT-IR measurements, under the same steaming conditions with an Uetikon zeolite, the formation of EFAl species [14]. After 3 h of steaming, the frequency of the asymmetrical Al-O-Al stretching vibration showed an increase of 4 cm^{-1} to higher values. The shift toward higher wavenumbers is an undoubtedly proof for the dealumination of the lattice [14,15]. Moreover, non-framework Al species exhibits Lewis acidity. Secondly, the steaming led to EFAl formation, known to increase the acid strength of the remaining neighbouring Brönsted acid sites [19,24,27].

While exchanging the zeolite by Na^+ cations, a complete depletion of Brönsted acid sites could be observed by TPD of pyridine.

To summarize, we have prepared different samples presenting different kinds of acidity: Brönsted acidity (BA) alone, Brönsted and exhibited Lewis acidity (LA), reduced BA (both in number and strength), reduced Lewis acidity. Despite the fact that there is no doubt that iron centers, presumably binuclear complexes [10-13,28,44,45], can activate N_2O molecules and generate α-oxygen species. First, our samples possess a relatively low amount of iron and secondly we have compared their activity to H[Fe]ZSM5 prepared according to Turek et al. [46]. No change both in activity and selectivity was be observed [47]. It seems that for low-iron containing zeolites, the active sites responsible for the production of phenol are probably not only iron. Kustov et al. came to the same conclusions an iron loading below 0.05 wt% [17].

3.3 Catalytic activity

Figure 1 shows a typical reaction profile for the catalytic reaction. Activity of different catalysts was compared after 70 min on stream. Figure 2 presents the results of conversion and selectivity for thermally and hydrothermally-treated Uetikon catalyst. Calcination at 973K led to an enhanced catalytic activity. Zholobenko et al. explained this effect by the formation of structural defects, acting as active centres for α-oxygen formation [48,49]. Recently, Fraissard et al. have shown by a ^{129}Xe-NMR the ability of the ZSM-5 lattice to create O-vacancy after severe thermal treatments [50]. Since coordinatively unsaturated aluminium appears in these structural defects, there is a relationship between these assumptions and Lewis acid-sites as active centres for N_2O activation. A further increase in the catalytic activity is observed after a mild steaming of 3h. A steaming of 14h led to a selectivity enhancement, with no further increase in conversion. This indicates that after longer steaming procedures, the dealumination process stops (no EFAl created). Anyway, these results are in agreement with those from Hölderich who found a direct correlation between the amount of EFAl species and the phenol formation [15,16].

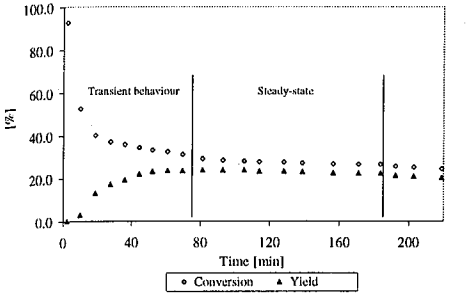


Figure 1 Reaction profile for the catalytic reaction

Table 2 gives the results for the chemically modified catalysts. The HCl-treated catalyst shows a drastical decrease in benzene conversion (from 21 to 10.6%), indicating that acid-sites are directly involved in the reaction mechanism. In fact, this treatment is known to leach out Lewis acid sites, and also to remove acidic OH groups [30,51].

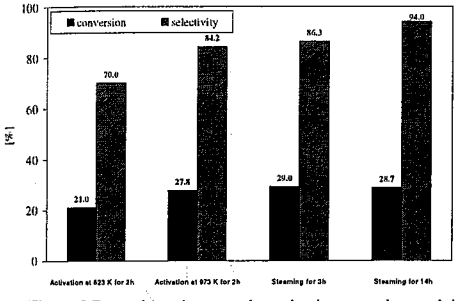


Figure 2 Dependence between the activation procedure and the catalyst activity and selectivity.

Passivation with TEOS decreased from 5.5 to 1.5% the yield of CO_2, thus suppressing the parallel pathway on the non-selective sites from the external surface of the zeolite. The high selectivity improvement indicates that the phenol formation takes place inside the zeolite channels. Therefore, the characteristics of the MFI structure (channel size, confinement effects, strong acidity) have to be taken into account.

H-[F]ZSM-5 zeolite exhibited only a low phenol yield (above 1%). The very low amount of BA with reduced strength could be an explanation. The low selectivity is due to CO_2 and dibenzofuran formations. The bigger size of the crystals favours the consecutive reactions.

Figure 3 shows the influence of Brönsted acidity on this reaction. The Na^+-exchanged catalyst presents no catalytic activity at all (the MFI structure is preserved during the exchange procedure). It is consistent with this result to assume the necessity of having Brönsted acidity for performing the reaction. However, this is a necessary condition but not sufficient since LA, exhibited by EFAl species (or iron in other cases), have been proven to be vital for α-oxygen formation.

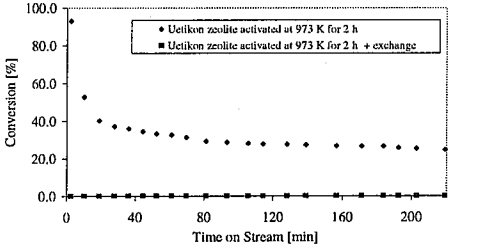


Figure 3 Evolution of benzene conversion with time on stream, for Uetikon and Na-Uetikon- exchanged catalysts

Table 1 Composition and properties of the materials

Catalyst	Si/Al	SSA(m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)
Uetikon (PZ/50H)	25	335	0.317
HCl-Uetikon	52	435	0.762
TEOS-Uetikon	33	259	0.292
H-[F]ZSM-5	41	358	0.267

Table 2 Catalytic activity for the different chemically modified catalysts

Sample	$X_{,Be}$	$S_{,Ph}$
Uetikon	21	70
HCl-treated	10.6	72
$Si(OEt)_4$	10.3	87
H[F]ZSM-5	5.2	21

4. DFT calculations

Calculations on the possibilities for the reaction of N_2O and N- or O-protonated N_2O with benzene were investigated at B3LYP/6-31++G** level. Geometries of the species were optimized and energies of the several isomers were compared. All energy differences refer to enthalpy differences at 298 K and 1 atm. Differences in enthalpies do not usually change very much with temperature. Thus, despite the reaction was made at 623 K, the conclusions maded at 298K can be safely extrapolated.

The DFT calculations show that N_2O is slightly preferred protonated at the oxygen atom, this one being 1.8 kcal/mol more stable in relation to the protonation at the terminal nitrogen. The interaction of the protonated N_2O promotes the electrophilic attack to benzene, leading to the respective arenium ions, as shown in figure 4. The reaction of benzene protonated at the oxygen atom leads to the electrophilic attack by the nitrogen atom into the benzene. On the other way, protonation on the terminal nitrogen atom leads to addition through the oxygen atom, leading directly to a species that, upon Deprotonation-reprotonation and N_2 loss, leads directly to a phenol molecule.

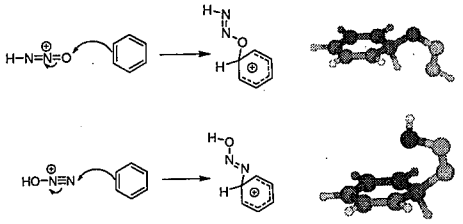


Figure 4 DFT geometries for the sigma complex resulting from electrophilic addition from the reaction of N- and O-protonated N_2O with benzene.

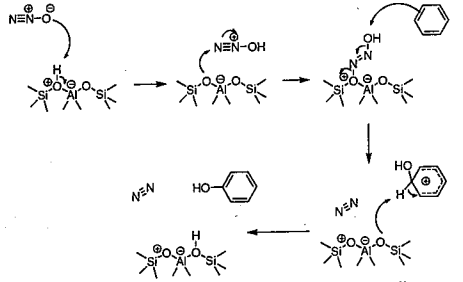


Figure 5 Mechanistic scheme for participation of the zeolite active sites in the reaction.

5. Reaction mechanism: superacid-catalysed activation?

In a recent publication devoted to the kinetics of this reaction [52], we have shown that both benzene and nitrous oxide are adsorbed on two different acid sites. The partial order of reaction with respect to N_2O was close to zero, indicating an extremely fast saturation of all the active centers at low N_2O concentration. In other words, the amount of acid sites necessary to activate nitrous oxide are limited. The adsorption of benzene occurs on an acid site which should be in the vicinity of the other which activates nitrous oxide [26].

The three-dimensional H-ZSM-5 is known to be a very strong acidic material equivalent to a 70% solution of sulfuric acid [53]. Therefore, the participation of BA of the MFI structure seems reasonable [7-9,54]. Haw and coworkers have demonstrated by H/D exchange and theoretical investigations an interaction between benzene and bridging OH groups [37,55-57] forming a π-complex species. It is possible that these complex can also be formed over LA sites.

Carbenium ion-like species are stabilised within the zeolitic framework via interaction with two oxygens [35]. Zeolites are not true superacids [39], but they can mimic them by diminishing the energy-barrier towards the carbenium ion. Confinement effects in the pores by the long-range electrostatic field [29,32-34] should permit the absorption of benzene and N_2O molecules in the solid solvent and guide them towards the strong acid sites. However, the π-complex between benzene and the acid site is the most stable configuration of this system. The protonation of the N_2O by either the EFAL or framework acid sites, followed by its adsorption into the zeolitic structure could afford a adsorbed species with ability of undergo further electrophilic attack by the benzene adsorbed on the surface as a π-complex, leading to the bimolecular mechanism (figure 5).

Based on our previous kinetic model [52], we propose an electrophilic substitution on the aromatic ring by an electrophilic species. The existence of superelectrophiles in zeolites has been recently proven [58-59]. The confinement effects that enhance considerably the van der Waals interactions with the framework also support this Langmuir-Hinshelwood mechanism [32]. The following question arises: Is it statistically reasonable to have an Al-pairing in the same unit cell? Derouane and Fripiat have shown by quantum chemical calculations that the pairing of Al in the MFI structure is favoured as Al-O-Si-O-Al linkage [60]. Statistical studies also confirmed the relatively high probability of having a second Al in the NNN coordination spheres [61-63]. Notte has already proposed that an optimum should be found between the amount of extra-framework species and Brönsted sites [26]. A specific spatial geometry between the protonic acid sites and EFAl is created through the mild steaming procedure [64] that led to improve catalytic activity. These interactions can create specific "superacid-sites" able to selectively activate benzene and N_2O for the phenol formation.

6. Conclusions

This study shows the primary importance of Brönsted acid sites in the gas-phase benzene hydroxylation by N_2O. Those sites work in combination with the Lewis acidity: EFAl species present in the vicinity of framework Al.

Our previous Langmuir-Hinshelwood model, supposing a most abundant surface intermediate (MASI), and the present data point out consistently the coexistence of two neighbouring acid-sites. Therefore, an acid-catalysed mechanism is proposed, through a Wheland-type intermediate stabilised within the zeolite framework.

Since, the confinement effects are very important in the MFI zeolite, especially for benzene molecules which size is appropriate to the channel aperture, the shape-selectivity is also a key parameter for performing this reaction.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Mrs A. Udriot, Mr E. Casali for technical assistance in catalyst characterisation.

References

[1] Hölderich, W.F. New reactions in various fields and production of specialty chemicals, *Proceedings of the 10th International congress on Catalysis*, Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V. (1993) 127-163.
[2] Hölderich, W.F. ,Bekkum, H. van Stud. Surf. Sci. Catal. 58 (1991) 631.
[3] Olah, G.A. ,Ohnishi, R., J. Org. Chem. 43 (1978) 865.
[4] Sheldon, R.A., ChemTech (1991) 566-577.
[5] Yoneda, N. ,Olah, G.A., J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 3113.
[6] Iwamoto, M., Hirata, J., Matsukami, K. ,Kagawa, S. J. Phys. Chem. 87 (1983) 903-905.
[7] Suzuki, E., Nakashiro, K. ,Ono, Y., Chem. Lett. (1988) 953-956.
[8] Burch, R. ,Howitt, C., Appl. Catal. A 86 (1992) 139-146.
[9] Gubelmann, M. ,Tirel, P.J., US 5,001,280, United States (1991).
[10] Panov, G.I., Kharitonov, A.S. ,Sobolev, V.I. Appl. Catal. A 98 (1993) 1-20.
[11] Panov, G.I. Cattech. 4 (2000) 18-32.
[12] Panov, G.I., Uriarte, A.K., Rodkin, M.A. ,Sobolev, V.I. Catal. Today 41 (1998) 365-385.
[13] Panov, G.I., Sobolev, V.I., Dubkov, K.A. ,Kharitonov, A.S. Stud. Surf. Sci. Catal. 101 (1996) 493-502.
[14] Motz, J.L., Heinichen, H. ,Hölderich, W.F., J. Mol. Catal. A 136 (1998) 175-184.
[15] Motz, J.L., Heinichen, H. ,Hölderich, W.F., Stud. Surf. Sci. Catal. 105B (1997) 1053-1060.
[16] Hölderich, H., Motz ,HeinichenDE 196,34,406, Germany, (1998).
[17] Kustov, L.M., Tarasov, A.L., Bogdan, V.I., Tyrlov, A.A. ,Fulmer, J.W. Catal. Today 61 (2000) 123-128.
[18] Wang, Q.L., Giannetto, G. ,Guisnet, M., J. Catal. 130 (1991) 471-482.
[19] Sendoda, Y. ,Ono, Y. Zeolites 8 (1988) 101-105.
[20] Lago, R.M., Haag, W.O., Mikovsky, R.J., Olson, D.H., Hellring, S.D., Schmitt, K.D. ,Kerr, G.T. Stud. Surf. Sci. Catal. 28 (1986) 677-684.
[21] Kumar, S., Sinha, A.K., Hegde, S.G. ,Sivasanker, S. J. Mol. Catal. A 154 (2000) 115-120.
[22] Freude, D., Ernst, H., Mildner, T., Pfeifer, H. ,wolf, I. Stud. Surf. Sci. Catal. 90 (1993) 105-116.
[23] Datka, J., Marschmeyer, S., Neubauer, T., Meusinger, J., Papp, H., Schütze, F.W. ,Szpyt, I., J. Phys. Chem. 100 (1996) 14451-14456.
[24] Biaglow, A.I., Parrillo, D.J., Kokotailo, G.T. ,Gorte, R.J. J. Catal. 148 (1994) 213-223.
[25] Lónyi, F. ,Lunsford, J.H. J. Catal. 136 (1992) 566-577.
[26] Notte, P.P. Topics in Catal. 13 (2000) 387-394.
[27] Mirodatos, C. ,Barthomeuf, D. J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1981) 39.
[28] Dubkov, K.A., Ovanesyan, N.S., Shteinman, A.A., Starokon, E.V. ,Panov, G.I., J. Catal. 207 (2002) 341-352.
[29] Zicovich-Wilson, C.M., Corma, A. ,Viruela, P. J. Phys. Chem. 98 (1994) 10863-10870.
[30] Haouas, M., Kogelbauer, A. ,Prins, R. Catal. Lett. 70 (2000) 61-65.
[31] Fraissard, J. Stud. Surf. Sci. Catal. 5 (1980) 343.
[32] Derouane, E.G. ,Chang, C.D., Microp. Mes. Mater. 35-36 (2000) 425-433.
[33] Corma, A., Stud. Surf. Sci. Catal. 94 (1995) 736-747.
[34] Barthomeuf, D. Stud. Surf. Sci. Catal. 105 C (1997) 1677-1706.
[35] Chang, C.D:, Xiong, Y. ,Rodewald, P.G., J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 9427-9431.
[36] Esteves, P.M., Mota, C.J.A., Ramirez-Solis, A. ,Hernandez-Lamoneda, R. Topics in Catal. 6 (1998) 163-168.
[37] Haw, J.F., Nicholas, J.B., Xu, T., Beck, L.W. ,Ferguson, D.B. Acc. Chem. Res. 29 (1996) 259.
[38] Nicholas, J.B. Topics in Catal. 6 (1998) 181-189.
[39] Olah, G.A., Prakash, G.K.S. ,Sommer, J., *Superacids*, New York, Wiley (1985).
[40] Louis B., Kiwi-Minsker L., Microporous Mesoporous Mater. 74 (2004) 171.
[41] Müller, M., Harvey, G. ,Prins, R., Microp. Mesop. Mater. 34 (2000) 135-147.
[42] Koller, H., Wölker, A., Eckert, H., Panz, C. ,Behrens, P. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (1997) 2823-2825.
[43] Fyfe, C.A., Brouwer, D.H., Lewis, A.R. ,Chezeau, J.M. J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 6882-6891.
[44] Pirutko, L.V., Chernyavsky, V.S., Uriarte, A.K. ,Panov, G.I. Appl. Catal. A 227 (2002) 143-157.
[45] Sobolev, V.I., Panov, G.I., Kharitonov, A.S. ,Paukshtis, Ye.A. J. Mol. Catal. 84 (1993) 117-124.
[46] Kögel, M., Mönnig, R., Schwieger, W., Tissler, A., Turek, T., J. Catal. 182 (1999) 470.
[47] Louis, B., PhD Thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, n°2651 (2002) Lausanne, Switzerland.
[48] Zholobenko, V., Senchenya, I.N., Kustov, L.M. ,Kazansky, V.B., Kinetics Catalysis 32 (1991) 132.
[49] Zholobenko, V. Mendeleev Commun. (1993) 28-29.
[50] Balint, I., Springel-Huet, M-A., Aika, K-I. ,Fraissard, J. Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 3845-3851.
[51] Barthomeuf, D. Mater. Chem. Phys. 17 (1987) 49-71.
[52] Louis, B., Kiwi-Minsker, L., Reuse, P. ,Renken, A. Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1454-1459.
[53] Xu, T., Munson, E.J. ,Haw, J.F., J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 1962.
[54] Burch, R. ,Howitt, C. Appl.Catal. 106 (1993) 167-183.
[55] Beck, L.W., Xu, T., Nicholas, J.B. ,Haw, J.F. J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 11594.
[56] White, J.L., Beck, L.W. ,Haw, J.F., J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 6182.
[57] Xu, T., Barich, D.H., Goguen, P.W., Song, W., Wang, Z., Nicholas, J.B. ,Haw, J.F. J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 4025-4026.
[58] Klumpp, D.A., Rendy, R., McElrea, A., Tetrahedron Lett. 45 (2004) 7959.
[59] Koltunov, K.Y, Walspurger, S., Sommer, J., Catal. Lett. 98 (2004) 89.
[60] Derouane, E.G. ,Fripiat, J.G. Zeolites 5 (1985) 165.
[61] Goodman, B.R., Haas, K.C., Schneider, W.F. ,Adams, J.B. Catal. Lett. 68 (2000) 85-93.
[62] Dédeček, J., Kaucký, D. ,Wichterlová, B. Chem. Commun. (2001) 970-971.
[63] Rice, M.J., Chakraborty, A.K. ,Bell, A.T., J. Catal. 186 (1999) 222-227.
[64] Brunner, E., Ernst, H., Freude, D., Fröhlich, T., Hunger, M. ,Pfeifer, H. J. Catal. 127 (1991) 34-41.

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

Conversão do etanol em hidrocarbonetos sobre diferentes zeólitas

Roberto Carlos Pontes Bittencourt [1*]

1)PETROBRAS/CENPES/Hidroprocessamento e Processos Especiais;
**Cidade Universitária Q.7 – Ilha do Fundão – CEP 21949-900 – Rio de Janeiro – RJ, rcarlospb@.petrobras.com.br*

Resumo-Abstract

A conversão do etanol foi estudada sobre zeólitas HZSM5, HBeta, HMordenita e HFerrierita a pressão atmosférica e temperaturas entre 200 a 500°C. A acidez foi mensurada pela reação de craqueamento do n-hexano. As zeólitas H-Ferrierita e HBeta se mostraram altamente seletivas para a formação de eteno em todas as temperaturas testadas, enquanto as zeólitas HZSM5 e HMordenita mostram formação de hidrocarbonetos maiores (olefinas, parafinas e aromáticos) acima de 200°C. É proposto a existência de efeitos associados à acidez e à estrutura das zeólitas para explicar o comportamento observado.

The conversion of ethanol to hydrocarbons was studied at atmospheric pressure and 200 – 500°C over HZSM5, HBeta, HMordenite and HFerrierite zeolites. The acidity was characterized by n-hexane cracking. The H-Ferrierite and H-Beta zeolites were very selective catalysts for the ethene formation in all range of temperature. The HZSM5 and HMordenite zeolites show formation of higher hydrocarbons (paraffin, olefins and aromatics products) over 200°C. The participation of acidity and structural constraint is proposed to explain the results.

Introdução

A conversão de etanol a hidrocarbonetos deve passar por um renovado interesse por se constituir numa opção para a indústria de petróleo reduzir suas emissões de carbono, dentro dos objetivos acordados no protocolo de Kyoto.

Atualmente os processos comerciais comprovados para conversão de álcoois em hidrocarbonetos utilizam o metanol como matéria-prima. O processo da Móbil denominado MTG ("methanol to gasoline") foi provado comercialmente na Nova Zelândia com a produção de 600.000 t/ano de gasolina a partir de 1986. Utiliza temperaturas em torno de 400°C podendo operar em leito fixo ou fluidizado com zeólitas do tipo HZSM5. Operando-se em temperaturas mais elevadas da ordem de 500°C, o processo se torna seletivo para a produção de olefinas e passa a ser chamado de MTO ("methanol to olefins") (1). No Brasil, a SALGEMA operou uma unidade de desidratação do etanol a eteno, utilizando γ-Al_2O_3 como catalisador.

A conversão de etanol a hidrocarbonetos foi estudada por vários autores utilizando zeólitas HZSM5, tendo sido mostrado que o etanol pode ser convertido a uma mistura de hidrocarbonetos olefínicos, parafínicos e aromáticos em temperaturas acima de 300 °C, tipicamente. A baixa temperatura o di-etil-éter (DEE) é formado em quantidades significativas (2-6). Sobre as zeólitas HZSM5 a formação de eteno é favorecida pelo aumento da razão Si/Al (2-4), pelo uso de temperaturas acima de 400°C (3,4) e pela ausência de ligante na formulação do catalisador (4). Para elevados valores de Si/Al (> 1000) e temperaturas de 400°C, o eteno pode ser obtido com seletividade próxima a 100 % (1), tendo sido identificado por IR que os grupamentos silanois seriam os sítios ativos nestas condições (5). No entanto, poucos estudos são reportados utilizando outras zeólitas. Mikhail e colaboradores (7) observaram que sobre H-Mordenita, a reação de desidratação produzindo eteno predomina em temperaturas abaixo de 350°C. Acima desta temperatura o eteno é convertido a produtos aromáticos e parafinas leves, sendo esta conversão favorecida pela redução da velocidade espacial. Oudejans e colaboradores (8) observaram somente atividade de desidratação para uma zeólita HUSY e pequena formação de hidrocarbonetos maiores sobre a HMordenita. Por sua vez, a peneira molecular SAPO-34 se mostrou bastante seletiva para a produção de eteno (9).

O objetivo principal do presente trabalho é comparar diferentes zeólitas na reação de conversão do etanol a hidrocarbonetos, particularmente em condições favoráveis a formação de eteno.

Experimental

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores utilizados foram zeólitas HZSM5, HBeta, H-Mordenita e HFerrierita comerciais (tabela 1). A acidez das amostras foi caracterizada pela reação de craqueamento do n-hexano (Aldrich) conduzida em unidade de micro-atividade operando a pressão atmosférica, temperaturas de 450 °C e concentração de n-hexano de 6.8% v/v, alimentado via saturador, em fluxo de nitrogênio. Antes da reação os catalisadores foram pré-tratados em fluxo de nitrogênio a 150 °C por 30 minutos, seguido de patamar de 500 °C por 40 minutos. A constante aparente da taxa de reação foi obtida considerando-se cinética de 1ª ordem.

Conversão do etanol

A conversão do etanol (VETEC PA > 99,8%) foi efetuada em unidade de micro-atividade, operando a pressão atmosférica, temperaturas entre 150 a 500 °C, velocidade espacial de 400 ml/g.cat.min (GHSV) e concentração de etanol (PA, VETEC) de 3,1 % molar em nitrogênio (utilizado como gás de arraste no saturador). Antes da reação os catalisadores foram pré-tratados em fluxo de nitrogênio a 150 °C por 30 minutos, seguido de patamar de 550 °C por 30 minutos. A maior parte dos experimentos foi conduzida de maneira seqüencial, utilizando-se temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C, 300°C (repetindo-se esta temperatura para possibilitar a verificação da ocorrência de desativação e/ou alterações na zeólita provocadas pela presença de vapor em alta temperatura) e 200°C. Para minimizar a ocorrência de efeitos de desativação, a alimentação de etanol foi interrompida durante os períodos de análise cromatográfica e de alteração da temperatura do reator. Reagentes e produtos foram analisados em linha por cromatografia gasosa. Para maior facilidade de discussão os produtos foram agrupados nas frações: a) leves (metano e etano); b) eteno; c) C3+C4 (propano e butanos); d) $C3^{=}$ + $C4^{=}$ (propeno e butenos); e) $C5^{+}$ (hidrocarbonetos com 5 ou mais átomos de carbono) e f) di-etil-éter (DEE).

Resultados e Discussão

As zeólitas utilizadas são descritas na tabela 1. Procurou-se utilizar zeólitas com diferentes estruturas, mas com razões Si/Al similares. A ordem de atividade da conversão do n-hexano a 450°C foi HZSM5 > HBeta > HMordenita > HFerrierita (tabela 2), o que sugere a mesma ordem para a acidez forte.

Tabela 1. Zeólitas comerciais utilizadas

Zeólita	Tipo	Fornecedor	Si/Al	S (m^2/g)	Kapp
CP914C	HFerrierita	Zeolyst	10	400	18
SM27	HZSM5	Alsi Penta	12	378	121
KM607	HZSM5	Degussa	18	363	126
CP811E75	HBeta	Zeolyst	38	650	52
H-Beta25	HBeta	SudChemie	12	575	74
CBV21A	HMordenita	Zeolyst	10	500	46

As amostras CP914C e CBV21A foram calcinadas a 450°C por 4.5 horas em ar estático para obtenção da forma ácida H-Ferrierita e H-mordenita, respectivamente. Kapp = constante aparente da taxa de reação do craqueamento do n-hexano em $l/s.m^2$ x $10E^7$ a 450°C. Desvio padrão no valor de Kapp estimado em 8%.

Tabela 2. Estrutura das zeólitas utilizadas (10).

Zeólita	Clas.	Dimensão dos canais
HFerrierita	FER	[001] **10** 4.2x5.4* ↔ [010] **8** 3.5x4.8*
HZSM5	MFI	{[010] **10** 5.3x5.6 ↔ [100] **10** 5.1x5.5}***
HBeta	BEA	[001] **12** 7.6x6.4* ↔ <100>**12** 5.5x5.5 **
HMordenita	MOR	[001] **12** 6.5x7.0* ↔ [010] **8** 2.6x5.7*

Para a notação das dimensões dos canais consultar a referência citada

A distribuição de produtos na conversão do etanol sobre a zeólita HZSM5 (SM27) com razão Si/Al de 12 é apresentada na figura 1. A baixa temperatura, os produtos principais foram eteno e di-etil-éter (DEE). Acima de 200°C, a conversão do etanol é essencialmente completa e não se observa a presença de di-etil-éter nos produtos de reação. Este comportamento tem sido interpretado considerando-se que, a elevadas temperaturas, o eteno é formado diretamente a partir do etanol, enquanto que a baixa temperatura, existiria também uma rota em que o DEE participaria como intermediário de reação (10). Com o aumento da temperatura a conversão para eteno passa por um mínimo, enquanto a formação de produtos C5+ (oligômeros e aromáticos) passa por um máximo (figura 1). Este comportamento também tem sido observado na literatura (3), embora os valores de temperatura para ocorrência do mínimo valor de conversão para eteno e do máximo para conversão em C5+ possam variar. A zeólita HZSM5 de maior razão Si/Al (Si/Al=18, KM607) apresentou uma maior seletividade para eteno. Outros autores também têm observado que a seletividade para eteno é favorecida pelo aumento da razão Si/Al da zeólita HZSM5 (2-4).

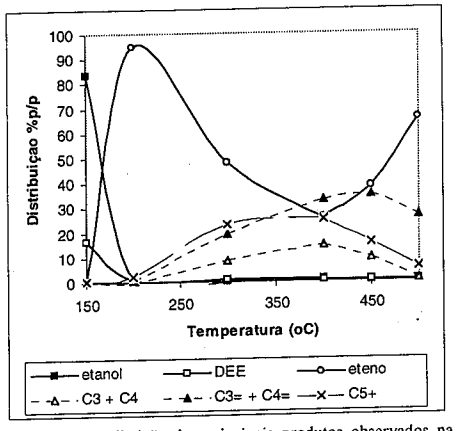


Figura 1. Distribuição dos principais produtos observados na conversão do etanol sobre a zeólita HZSM5 (SM27) com razão Si/Al=12; GHSV de 400 ml/g.min e concentração do etanol de 3.1% molar em N_2.

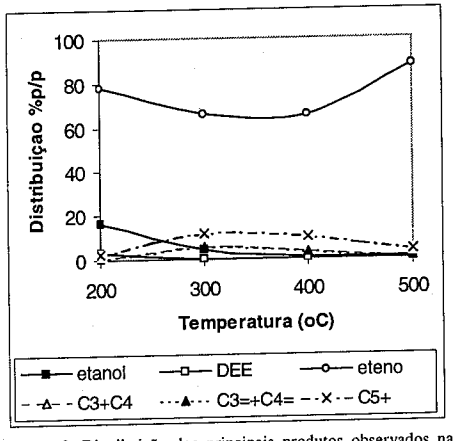


Figura 2. Distribuição dos principais produtos observados na conversão do etanol sobre a zeólita HZSM5 (KM607) com razão Si/Al=18; GHSV de 400 ml/g.min e concentração do etanol de 3.1% molar em N_2.

A distribuição de produtos observada na conversão do etanol sobre a zeólita HMordenita (CBV21A) é apresentada na figura 3. O perfil de produtos é similar ao observado sobre a zeólita HZSM5 (figuras 1 e 2). A temperaturas próximas a 200°C o di-etil-éter (DEE) e o eteno são os produtos principais. Com o aumento de temperatura o eteno passa por um valor mínimo em torno de 400°C e se observa a formação de parafinas leves e produtos $C5^+$.

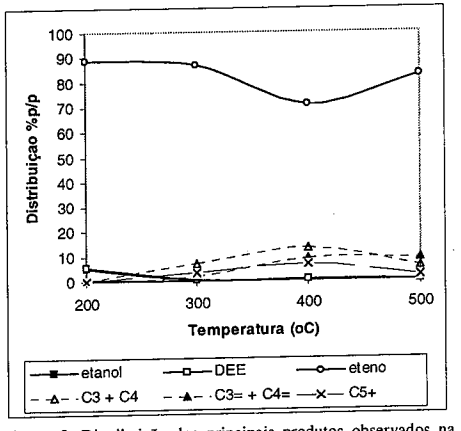


Figura 3. Distribuição dos principais produtos observados na conversão do etanol sobre a zeólita HMordenita (CBV21A); GHSV de 400 ml/g.min e concentração do etanol de 3.1% molar em N_2.

A zeólita H-Ferrierita apresentou, a semelhança do observado para as zeólitas HZSM5 e HMordenita, a formação de eteno e di-etil-éter (DEE) como produtos principais na conversão do etanol em temperaturas próximas a 200°C (figura 4). Diferentemente, no entanto do observado para as zeólitas HZSM5 e HMordenita, acima de 300°C a zeólita H-Ferrierita continua a ser altamente seletiva para a formação de eteno (figura 4). As zeólitas HBeta testadas (com razão Si/Al de 12 e 38) também se mostraram altamente seletivas para a formação de eteno acima de 300°C (figuras 5 e 6).

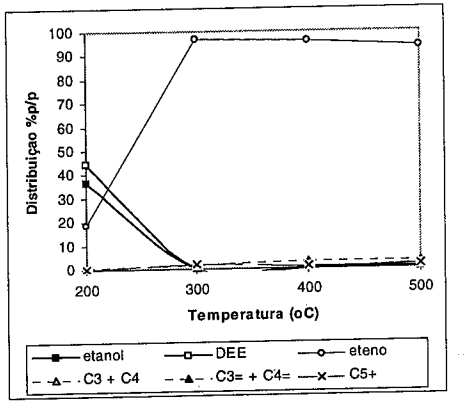


Figura 4. Distribuição dos principais produtos observados na conversão do etanol sobre a zeólita HFerrierita (CP914C); GHSV de 400 ml/g.min e concentração do etanol de 3.1% molar em N_2.

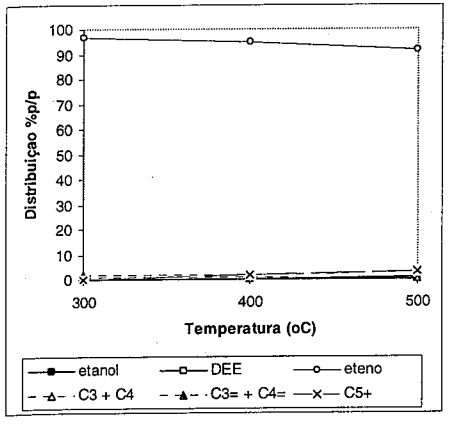


Figura 5. Distribuição dos principais produtos observados na conversão do etanol sobre a zeólita HBeta (HBeta25) com Si/Al=12; GHSV de 400 ml/g.min e concentração do etanol de 3.1% molar em N_2.

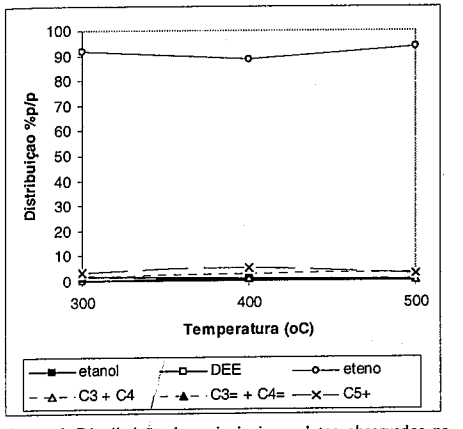


Figura 6. Distribuição dos principais produtos observados na conversão do etanol sobre a zeólita HBeta (CP811E75) com Si/Al=38; GHSV de 400 ml/g.min e concentração do etanol de 3.1% molar em N_2.

Para racionalizar a distribuição de produtos observada com as zeólitas testadas, temos de considerar o mecanismo reacional. É proposto (11) que o eteno forme inicialmente um íon carbênio primário sobre os sítios ácidos da zeólita e, a seguir, reaja com outra molécula de eteno formando um íon $C4^+$. A seguir o íon carbênio $C4^+$ poderia se dessorver como butenos ou sofrer reações de oligomerizaçao, craqueamento ou de transferência de hidrogênio (formando parafinas leves). Os oligômeros formados poderiam se ciclizar e a seguir, por reações de transferência de hidrogênio com olefinas, formar compostos aromáticos e parafinas leves. Em todas as etapas deste mecanismo proposto ocorre a participação dos sítios ácidos da zeólita. Podemos propor que a redução da acidez forte favoreça a dessorção do eteno, reduzindo as taxas de conversão a outros hidrocarbonetos (ex: butenos ou oligômeros). Este comportamento foi mostrado pelos presentes autores (13) para a zeólita H-ZSM5, que se tornou altamente seletiva para formação de eteno, quando a sua acidez forte foi reduzida por impregnação com ácido fosfórico, troca iônica com cálcio ou substituição do alumínio na rede por ferro. Os resultados sugerem, no entanto, que a ocorrência de uma acidez forte não seja o único fator que contribua para que o eteno seja convertido a hidrocarbonetos maiores sobre as diversas zeólitas testadas, uma vez que a zeólita HBeta, apresenta uma acidez forte intermediária entre as zeólitas HZSM5 e HMordenita (tabela 1) e é altamente seletiva para formação de eteno, enquanto as outras duas zeólitas mostram a formação de hidrocarbonetos maiores (figuras 1-3). Este fato levanta a questão da participação da estrutura da zeólita sobre a distribuição de produtos. Podemos supor que estruturas, que acarretem uma maior resistência difusional, levem a um maior tempo de residência do eteno no interior dos poros, facilitando a ocorrência de reações de oligomerização, aromatização, etc. É de se esperar que a zeólita HBeta, de poros grandes (tabela 2) e com canais interconectados, apresente uma menor restrição difusional do que a zeólita HZSM5 de poros médios ou do que a zeólita H-Mordenita de poros grandes, mas com canais unidirecionais. A ocorrência de restrições difusionais, favoreceria, portanto, a conversão do eteno a hidrocarbonetos maiores; no entanto, os poros da zeólita devem ser grandes o suficiente para permitir a formação destes hidrocarbonetos.

A elevada seletividade para formação de eteno, observada sobre a zeólita HFerrierita (figura 4), pode ser inicialmente explicada considerando-se a sua reduzida acidez forte, como sugerida pela taxa de reação do craqueamento do n-hexano (tabela 2) e de acordo com a menor conversão do etanol a 200°C (figura 4), quando comparada com a conversão do etanol observada nas mesmas condições para a zeólita HZSM5 (figuras 1 e 2) e H-Mordenita (figura 3). A menor acidez favoreceria a dessorção do eteno sobre os sítios ácidos, reduzindo as taxas de conversão a hidrocarbonetos maiores. No entanto, podemos propor que um fator adicional que contribui para a elevada seletividade em eteno observada sobre a zeólita HFerrierita, seja a reduzida dimensão dos seus poros (tabela 1), o que minimizaria a formação de hidrocarbonetos aromáticos (presente na fração $C5^+$) e de parafinas maiores, como iso-butano, cujo diâmetro cinético seja próximo ou superior aos dos poros da zeólita H-Ferrierita (tabela 3), pela ocorrência da propriedade conhecida das zeólitas como "seletividade

de forma ao produto" (14). Os resultados de distribuição de produtos (tabela 4) a 400°C estão de acordo com esta proposição, mostrando sobre a zeólita HFerrierita a ausência de iso-butano e uma menor formação de hidrocarbonetos aromáticos, quando comparada com a zeólita de poros grandes HBeta, ao mesmo nível de conversão do eteno.

Tabela 3. Diâmetro cinético de várias moléculas (14).

	Diâmetro cinético (A°)
eteno	3.9
propano	4.3
n-butano	4.3
Iso-butano	5.0
benzeno	5.85

Tabela 4. Distribuição de produtos observados na conversão do etanol sobre diferentes zeólitas (tabela 1) a pressão atmosférica, temperatura de 400°C, GHSV de 400 ml/g.min e concentração do etanol de 3.1% molar em N^2.

Zeólita	HFerrierita	HZSM5	HBeta	HMordenita
Si/Al	10	12	12	10
Produtos (%p/p)	-	-	-	-
Metano	0,0	0,1	0,0	0,1
Eteno	95,9	25,5	94,8	70,7
Etano	0,0	0,0	0,0	0,0
Propano	0,0	5,6	0,0	5,6
Propeno	0,7	20,3	1,3	6,2
i-butano	0,0	7,5	0,8	6,2
n-butano	0,0	1,7	0,1	1,3
Butenos	2,1	12,6	1,2	2,8
Aromáticos	0,1	7,0	0,2	1,5
Outros $C5^+$	1,0	18,6	1,5	4,9
n.identificados	0,2	1,1	0,1	0,7

Nota: Nos gráficos de 1 a 6, a fração aromática é incorporada a fração C5+. A conversão do etanol foi de 100% para todas as amostras.

Conclusões

Na transformação do etanol para hidrocarbonetos, o uso de zeólitas HFerrierita (Si/Al=10) e HBeta (Si/Al=12 e 38) levam a uma elevada seletividade para a formação de eteno. Zeólitas HZSM5 (Si/Al= 12 e 18) e H-Mordenita (Si/Al=10) produzem significativos teores de hidrocarbonetos maiores (parafinas, olefinas e aromáticos).

Sobre as zeólitas HZSM5 e HMordenita, a formação de hidrocarbonetos maiores é favorecida pelo uso de temperaturas em torno de 400°C. Temperaturas inferiores ou superiores levam a uma menor conversão do eteno.

Agradecimentos

A Tâmara Lúcia Pacheco de Matos, a Graziele Pereira do Nascimento e a Denise Diniz Filgueiras, do Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) pela realização de vários experimentos de conversão do etanol.

Referências Bibliográficas

1. M. Stocker, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *29*, 3.
2. W.R. Moser, R.W. Thompson, C.C. Chinag, H. Tong, *Journal of Catalysis*, **1989**, *117*, 19.
3. S.N. Chaudhuri, C.Halik, J.A. Lercher, *Journal of Molecular Catalysis*, **1990**, 62, 289
4. A.K. Talukdar, K.G. Bhattacharyya, S. Sivasanker, *Applied Catalysis A: General*, **1997**, *148*, 357.
5. W.R. Moser, C.C. Chiang, R.W. Thompson, *Journal of Catalysis*, **1989**, *115*, 532.
6. R.L.V.Mao, P.Levesque, G. McLaughlin, L.H.Dao, *Applied Catalysis*, **1987**, *34*, 163.
7. S.Mikhail, L. Saad, H.A.Hassan, *Bull. Soc. Chim. Fr*, **1991**, *127*, 5.
8. J.C. Oudejans, P.F. Van Den Oosterkamp, H.V. Bekkum, *Applied Catalysis*, **1982**, *3*, 109.
9. I.M. Dahl, R. Wendelbo, A. Andersen, D.Akporiaye, H. Mostad, T. Fuglerud, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *29*, 159
10. W.M.Meier, D.Olson., *Atlas of zeolite structure types*, Butterworths, 1987
11. S.K.Saya, S.Sivasanker, *Indian Journal of Technology*, **1992**, 71
12. T.M. Nguyen, R.L.V.M., *Applied Catalysis*, **1990**, *58*,119.
13. R.C.P. Bittencourt, Submetido ao 13° Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, 2005.
14. S. M. Csicsery, Zeolites, **1984**, *4*, 202.

13 º Congresso Brasileiro de Catálise

3º Congresso de Catálise do Mercosul

Degradação Catalítica de Polietileno de Alta Densidade Sobre Peneiras Moleculares Tipo HAlMCM-41.

Daniela A. Costa[2], José Geraldo de A. Pacheco Filho[1*], Marcelo J. B. Souza[3], Antonio S. Araujo[3], Herbert Oliveira[2], Marcelo Embiruçu[2]

[1]Universidade Federal de Pernambuco – Escola de Engenharia - Departamento de Engenharia Química, Av. Prof. Artur de Sá, S/N, Cidade Universitária, 50.740-521, Recife-PE, Brasil, e-mail: gera@ufpe.br
[2]Universidade Federal da Bahia-Escola Politécnica Departamento de Engenharia Química –Salvado, BA, Brasil.
[3]Universidade Federal do Rio Grande do Norte-Departamento de Engenharia Química -, Nata - RN,Brasil.

Resumo-Abstract

Uma alternativa para o problema de poluição causada pelo descarte de plásticos é a sua reciclagem para fonte barata de produtos químicos e de energia. Neste trabalho foi estudada a degradação termogravimétrica de polietileno de alta densidade (PEAD) na presença de catalisadores mesoporosos tipo HAlMCM-41. O AlMCM-41 foi sintetizado pelo método hidrotérmico partindo de CTMABr como direcionador estrutural. O AlMCM-41 na forma sódica foi submetido a troca iônica seguido de calcinação para a obtenção da forma ácida HAlMCM-41. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), adsorção de nitrogênio, espectroscopia infravermelho (FT-IR) e termogravimetria (TG/DTG). Através dos testes de degradação do PEAD em dois níveis de concentração foi observado que a presença de HAlMCM-41 provocou uma melhoria na atividade do processo de degradação em relação ao PEAD puro. Com aumento da concentração de catalisador de 10 para 30% em massa observou-se que a temperatura inicial de degradação também foi reduzida. Palavras-chave: degradação catalítica, polietileno, MCM-41.

An alternative to the pollution caused by plastic landfill is the chemical recycling to have a cheap source of useful chemicals and energy. In this work the thermogravimetric degradation of high density polyethylene (HDPE) was investigated in presence of HAlMCM-41 catalysts. AlMCM-41 was synthesized by hydrothermal method starting from CTMABr as structure template. The sodium AlMCM-41 was submitted to ion exchange followed by calcination to obtain the acid HAlMCM-41. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption, infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetry (TG/DTG). PEAD degradation in the presence of HAlMCM-41 demonstrated higher activity in comparison with thermal degradation without catalyst. The initial temperature of degradation decreased with the increasing of the catalyst concentration from 10% to 30 wt%. Key words: catalytic degradation, polyethylene, MCM-41.

Introdução

Materiais plásticos estão presentes em quase todos os produtos de uso humano e o seu uso vem crescendo numa taxa de 4% ao ano (1). Polímeros pós-consumo podem causar sérios problemas de poluição. Ainda hoje eles são descartados ou incinerados (2). A degradação de plásticos em aterros é difícil e muito lenta. Uma alternativa, mas que ainda não resolve totalmente o problema ambiental, é a reciclagem do polímero para o seu reuso na fabricação de produtos plásticos menos nobres. Outra alternativa é o aproveitamento de sua energia pela incineração, contudo há possibilidade de formação de produtos tóxicos da queima incompleta do material sólido ou na formação de dioxinas e furanos (3). Polímeros descartados podem ser considerados como uma fonte potencialmente econômica de produtos químicos e energia (4), por isso novos métodos de reciclagem vêm sendo desenvolvidos. Uma alternativa que vem sendo muito estudada é a sua transformação em hidrocarbonetos para uso na indústria química ou produção de gasolina, através do craqueamento catalítico (2, 5). A degradação catalítica requer tipicamente temperaturas entre 350 e 550°C e permite a obtenção de uma faixa mais estreita de distribuição de produtos, levando a obtenção de compostos de maior valor econômico (5). Além disso, com o uso de catalisadores

há possibilidade de alcançar uma alta seletividade em certos produtos, melhorando assim sua qualidade. Para a degradação de polímeros é comum utilizar catalisadores sólidos ácidos tais como sílicas-aluminas amorfas e zeólitas (2).

Recentemente tem-se avaliado o potencial de novos materiais para estes processos. A cinética da degradação catalítica de PEAD foi estuda por Fernandes e outros (6, 7), sobre peneira molecular SAPO-37, observando-se a formação de hidrocarbonetos C2-C12. Materiais mesoporosos têm sido amplamente utilizados em catalise e adsorção, pois possuem o potencial de promover uma série de reações químicas sobre a sua superfície quando comparados a zeólitas. O MCM-41 é um material mesoporoso descoberto por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* (8) e nos últimos anos vem se tornando potencialmente interessante para conversão de plásticos em combustíveis líquidos (9). Este material possui uma estrutura hexagonal formada por poros de diâmetros que variam de 2 a 10 nm e pode apresentar características ácidas similares às das zeólitas e ser potencialmente aplicado como catalisador (10).

Neste trabalho foi estudada a degradação termogravimétrica de polietileno de alta densidade (PEAD) na presença de catalisadores mesoporosos tipo HAlMCM-41, visando sua aplicação prática para reciclagem de plásticos.

Experimental

Síntese da peneira molecular AlMCM-41

A peneira molecular AlMCM-41 foi sintetizada usando sílica amorfa como fonte de silício (Merck), pseudobohemita Catapal B como fonte de alumínio (Vista, 70% Al_2O_3), silicato de sódio como fonte de sódio (Hiedel de Haen, 63% SiO_2 + 18% Na_2O) e brometo de cetiltrimetilamônio como direcionador estrutural (VETEC, 98%). Os materiais precursores foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 4,580 SiO_2: 0,494 Na_2O: 1 CTMABr: 0,0570 Al_2O_3: 200 H_2O (Si/Al = 40). Após a preparação do gel, este foi colocado em um vaso de teflon, fechado em um autoclave de aço, e colocado na estufa a temperatura de 100°C por um período de quatro dias. Diariamente o pH era ajustado numa faixa de 9-10 com uma solução de ácido acético 30%. Após a síntese a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente, o sólido obtido foi filtrado, lavado com água destilada, e seco em estufa a 100°C por 12 horas. Na etapa final, a amostra de AlMCM-41 foi calcinada em atmosfera de N_2 a 450°C durante 1 hora e depois mais uma hora adicional em ar sintético no mesmo fluxo. Para a obtenção da forma ácida HAlMCM-41, a amostra de AlMCM-41 na forma sódica foi submetida á troca iônica com solução 0,5 M de cloreto de amônio. Para isso cerca de 4 g de amostra foi submetida a refluxo à 60 °C sob agitação contínua com a solução de cloreto de amônio durante 2 horas. Ao final do refluxo, o material foi filtrado, lavado, secado e calcinado a 450 °C por 1 hora sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 80 mL min^{-1} para liberação da amônia.

Caracterização

O material obtido foi caracterizados por DRX em um equipamento da Shimadzu pelo método do pó usando radiações de CuKα e varreduras angulares de 1 a 10° com passo de 0,01°. As analises por adsorção de nitrogênio a 77 foram realizadas em um equipamento NOVA 2000. Os espectros de absorção na região do infravermelho da amostras de AlMCM-41 não calcinada, AlMCM-41 calcinada e HAlMCM-41 foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de 400-4000cm^{-1} em um equipamento Bomem MB102.

Degradação do PEAD

Foi utilizado o polietileno de alta densidade pós-consumo. Este material foi pulverizado mecanicamente para a obtenção de um fino pó e em seguida peneirado a 80 mesh. A preparação das amostras a serem degradadas consistiu em misturar mecanicamente o HAlMCM-41 ao polímero numa concentração de 10 e 30% em peso. Cada experimento foi realizado com uma massa de 10 mg de polímero mais catalisador. Os testes catalíticos de degradação do polímero foram realizados numa termobalança Mettler-TGA/SDTA 851 numa faixa de temperatura de 30 a 900°C, sob um vazão de nitrogênio de 25 ml min^{-1} e taxa de aquecimento de 10°C min^{-1}.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o difratograma de raios-X das amostras de NaAlMCM-41 não calcinado, NaAlMCM-41 calcinado e HAlMCM-41.

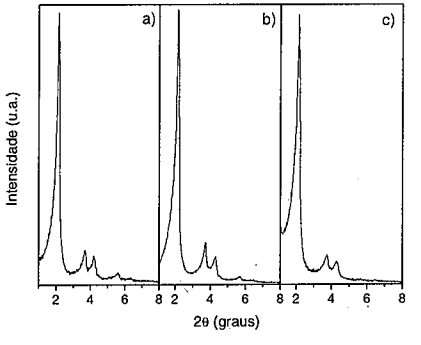


Figura 1. DRX das NaAlMCM-41 não calcinada (a), NaAlMCM-41 calcinada (b) e HAlMCM-41 (c).

Através do difratograma foi possível observar a formação da fase do AlMCM-41 com alto grau de ordenação hexagonal através de presença dos picos de difração característicos (8) referentes aos planos (100), (110) e (200). Pode-se observar que após os processos de calcinação e troca iônica a estrutura final foi preservada pela observação da presença dos picos característicos.

Através da analise de adsorção de nitrogênio a 77K foi possível obter a isoterma de adsorção do AlMCM-41. A área superficial foi obtida correlacionando os dados de volume adsorvido em função da pressão relativa (P/P_o) através do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (11). Partindo dos valores de volume adsorvido em função da pressão relativa das isotermas de adsorção de nitrogênio foi possível se estimar o volume total de poros e distribuição dos diâmetros de poros pelo algoritmo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (12). Foram obtidos valores de área superficial total de 730 m^2 g^{-1} e volume de poros de 65 cm^3 g^{-1}. A Figuras 2 e 3 mostram respectivamente a isoterma de adsorção e as curvas de distribuição de poros para a amostra NaAlMCM-41 calcinada. Foi observado que o material apresenta isoterma do tipo IV segundo a IUPAC (13), sendo característica de materiais mesoporosos. Através da análise da isoterma também é possível observar que entre as etapas de adsorção e dessorção ocorreu um "*loop*" de histerese do tipo I características de materiais com sistema de poros cilíndricos de tamanho uniforme, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas (13). Através da Figura 3 é possível observar que o NaAlMCM-41 tomado como material de referencia apresenta uma distribuição de diâmetro de poros na faixa de 2-4 nm com diâmetro médio de 3,57 nm.

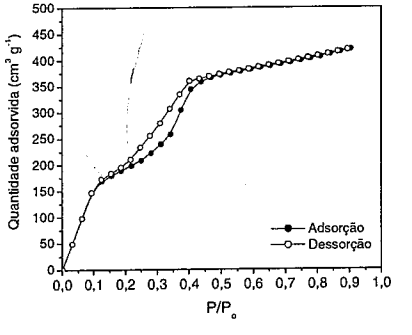


Figura 2. Isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra NaAlMCM-41 calcinada.

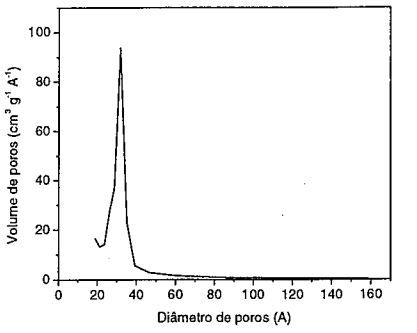


Figura 3. Distribuição de diâmetro de poros da amostra NaAlMCM-41 calcinada.

A figura 4 mostra os espectros de infravermelho das amostras NaAlMCM-41 não calcinada, NaAlMCM-41 calcinada e HAlMCM-41 calcinada.

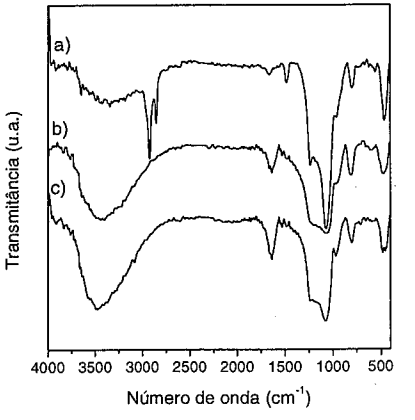


Figura 4. Espectro de infravermelho para as amostras NaAlMCM-41 não calcinada (a), NaAlMCM-41 calcinada (b) e HAlMCM-41 (c).

Para os materiais estudados podem-se observar diversas bandas, referentes tanto às deformações e estiramentos dos grupos funcionais da molécula orgânica direcionadora CTMA+ (2850-3000 cm^{-1} como estiramentos entre o C-H dos grupos CH_2 e CH_3 do CTMA+; 1460-1465 cm^{-1} deformação assimétrica da ligação CH_3-R; 1480-1490 cm^{-1} para deformação

assimétrica da ligação CH_3-N+ e 955-965 cm^{-1} como estiramento assimétrico da ligação CH_3-N+) e também dos grupos funcionais inorgânicos, presentes na estrutura do AlMCM-41. Foram observadas as bandas 1240 - 1260 cm^{-1} referentes a estiramentos assimétricos da ligação Si-O; 950 - 700 cm^{-1} devidas a estiramentos simétricos das ligações T-O (T = Si, Al) muito comuns em silicatos e aluminosilicatos. Observou-se também as bandas 3250 - 3750 cm^{-1} referem-se aos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa. Através da Figura 4 também se pode observar que o processo de calcinação foi efetivo na remoção do direcionador orgânico, pelo total desaparecimento dos grupos funcionais referentes ao íon CTMA+ (14).

A acidez do catalisador HAlMCM-41 preparado em condições idênticas ao deste trabalho, no mesmo laboratório apresentou valor igual a 0,92 mmol de piridina por grama de catalisador, medido por dessorção de piridina na faixa de 100 a 260°C, em equipamento de analise térmica (10). Uddin e Skata (1) observaram que a degradação do PE e do PP sobre ZSM-5 ocorre devido à presença dos sítios ácidos da zeólita. Os radicais formados na degradação térmica do polímero provavelmente permanecem por longo período dentro dos poros do catalisador, que funcionam como pequenos reatores, acelerando o processo de degradação.

A determinação das melhores condições de degradação do PEAD pós-consumo sobre o catalisador HAlMCM-41 foi realizada através de experimentos de TG. As figuras 5 e 6 mostram respectivamente as curvas termogravimétricas TG e DTG do PEAD pós-consumo puro e em presença de 10 e 30% em peso de HAlMCM-41. Como observado nas curvas, a degradação térmica deste polímero ocorreu a partir de 420°C. A adição de 10% de HAlMCM-41 reduziu o início da degradação do PEAD para 400°C, mostrando assim o efeito do catalisador mesoporoso sobre a degradação catalítica do polímero. Pode-se observar que a presença do catalisador faz com que a degradação ocorra mais facilmente, uma vez que conversões mais altas são atingidas requerendo menor temperatura. Isto demonstra que a degradação catalítica é maior do que a degradação térmica do polímero puro. Este resultado indica que a ação dos sítios ácidos presentes no catalisador é importante para facilitar a reação de quebra da molécula do polímero a temperaturas mais baixas.

O aumento da concentração de catalisador de 10 para 30% levou a uma pequena diminuição da temperatura inicial de degradação. Este resultado está de acordo com os obtidos para a degradação de PEAD em presença de catalisador SAPO-37, obtendo-se inicio da degradação a 380 °C (6). Estes resultados estão de acordo com Marcilla et al. (5) e Manos et al. (15) que o aumento da quantidade de catalisador leva a uma maior degradação até um certo limite. Os autores concluíram que na degradação de PE sobre zeólita Y a etapa limitante do processo é a reação das moléculas grandes na superfície do catalisador e o aumento da área disponível pela presença de mais catalisador proporciona que mais polímeros possam iniciar a reação, aumentando a velocidade de degradação até um certo limite. Os autores concluíram que este efeito de saturação depende não apenas do catalisador, mas também do tipo de polímero.

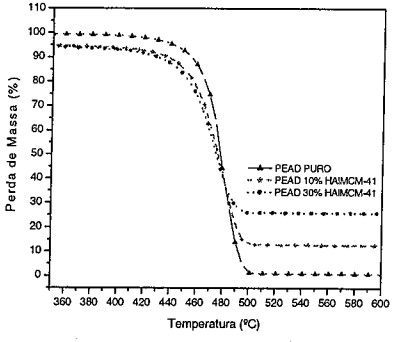


Figura 5. Curvas TG para degradação do PEAD sobre HAlMCM-41 em diferentes níveis de concentração.

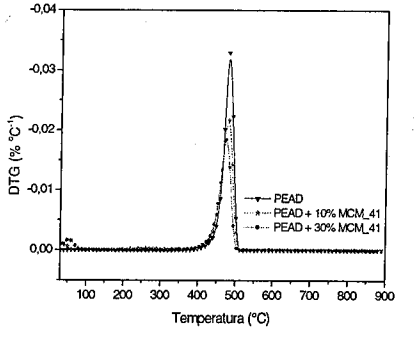


Figura 6. Curvas DTG para degradação do PEAD sobre HAlMCM-41 em diferentes níveis de concentração.

Conclusões

Este trabalho mostrou que a síntese do catalisador mesoporoso HAlMCM-41 apresentou boa cristalinidade e diâmetro de poros entre 2 e 4 nm.

O catalisador HAlMCM-41 apresentou resultados promissores para a degradação de PEAD pós-consumo, visando a reciclagem de plásticos para produção de produtos químicos.

Com o aumento da concentração de catalisador de 10 para 30% em peso observou-se que a temperatura inicial de degradação foi reduzida, mostrando assim que a degradação ocorre mais facilmente.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Finep e Fapesb-BA, agentes financiadores deste projeto, incluindo a Bolsa de Mestrado.

Referências Bibliográficas

1. M. A. Uddin; K. Koizumi; K. Murata; Y. Sakata *Polymer Degradation and Stability* **1997**, 56, 37.
2. J. R. Kim; Y. A. Kim; J. H. Yoon, D. W. Park, H. C. Woo *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 75, 287.
3. W. J. Kaminski, Anal. Appl. Pyrol., **1985**, 8, 439 – 48.
4. Y.-H. Lin; P. N. Sharrat; A. A. Garforth; J. Dwyer, *Energy & Fuels* **1998,** 12, 767.
5. A. Marcilla; A. Gomez; J. A. Reyes-Labarta; A. Giner *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 80, 233.
6. G.J.T. Fernandes, V.J. Fernandes Jr., A.S. Araújo, Catalysis Today, **2002**, 75,233–238.
7. A.S. Araújo, V.J. Fernandes, Jr., G.J.T. Fernandes, Thermochimica Acta, **2002**, 392-393, 55-61.
8. 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.
9. H. Ohkita; R. Nisgiyama; Y. Tochihara; T. Mizushima; N. Kakuta; Y Morioka; A. Ueno; Y. Namiki; S. Tanifuji; h. Katoh; H. Sunazyka; R. Nakayama; T. Kuroyanagi Ind. *Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 3112.
10. M. J. B. Souza, A. O. S. Silva, V. J. Fernandes Jr, A. S. Araujo, J. Therm. An. Calorim. **2005**, 79, 425.
11. S. Brunauer; P. H. Emmett; E. Teller *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
12. E. P. Barret, L. J. Joyner, P. Halenda *J. Amer. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
13. J. Roqueirol; F. Rodriguez-Reinoso; S. W. Sing, *Characterization of porous solids III*, Amsterdam: Elvevier, 1994.
14. M. J. B. Souza; A. O. S. Silva; Joana M. F. B. Aquino; V. J. Fernandes Jr.; A. S. Araujo, J. Therm. An. Calorim., **2004**, 75, 693.
15. G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer, Ind Eng Chem Res., **2000**, 39, 1203 –8.
16.

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

Degradação Catalítica de Polipropileno sobre Zeólitas ZSM-12 e ZSM-5 para Produção de Petroquímicos e de Gasolina Isenta de Enxofre.

Emerson Cruz Graciliano[2], José Geraldo Pacheco Filho[1]*, Antonio Osimar S. Silva[3], Antonio Souza Araujo[3], Marcelo J. B. Souza[3].

[1]UFPE - Departamento de Engenharia Química, Recife-PE, Brasil, e-mail: gera@ufpe.br; [2]UFBA - Departamento de Engenharia Química, 40210-630, Salvador-BA, Brasil; [3]UFRN - Departamento de Química, CP1662, 59078-970-Natal-RN, Brasil. Rodapé.

Resumo-Abstract

O desempenho de zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 na degradação de polipropileno, usado para fazer peças de móveis domésticos, foi estudado num micropirolizador acoplado a cromatógrafo a gás com detetor de massa. A degradação de polipropileno na presença de zeólitas foi mais ativa do que a degradação do polímero puro. A zeólita HZSM-12 mostrou atividades maiores do que a HZSM-5, provavelmente devido ao menor tamanho dos seus cristalitos e maior área especifica externa. Os principais produtos de degradação a 800 °C foram hidrocarbonetos leves C3-C4 e hidrocarbonetos líquidos C5-C8, principalmente olefinas e aromáticos. A degradação com HZSM-12 produziu 61 % de hidrocarbonetos leves C3-C4, 39% de hidrocarbonetos C5-C8 na faixa de gasolina.Estes resultados podem ser usados para o projeto de uma unidade comercial de reciclagem de plásticos para produção e produtos químicos de gasolina isenta de enxofre. Palavras-chave: degradação catalítica, polipropileno, ZSM-12, combustíveis.

The performance of HZSM-12 and HZSM-5 zeolites in the degradation of polypropylene, used to make pieces of furniture, was investigated in a micropyrolyzer coupled with CG-MS equipment. Polypropylene degradation in the presence of zeolite catalysts was more active than without catalyst. Zeolite HZSM-12 showed higher activity than HZSM-5, probably due to its smaller crystallite sizes and greater external specific area. The main degradation products at 800 °C were light hydrocarbons C3-C4 and liquid hydrocarbons C5-C8, mainly olefins and aromatics. Degradation with HZSM-12 produced 61% of light hydrocarbons and 39% of C5-C8 hydrocarbons in the gasoline range. These results can be used to design a commercial process to recycle used plastics by catalytic degradation to produce chemicals and sulfur-free gasoline. Key words: catalytic degradation, polypropylene, ZSM12, ZSM-5, fuels.

Introdução

Nos últimos anos, o consumo de plásticos vem aumentando continuamente. A previsão de produção em 2006 é de 37 milhões de toneladas (1). O polipropileno (PP) representa 22% do mercado de termoplásticos, sendo o terceiro polímero mais consumido, perdendo apenas para o polietileno e o PVC. O PP apresenta aplicações diversificadas na produção de peças, móveis e garrafas por extrusão, injeção ou sopro. Pode ser usado também na fabricação de fibras e ráfia para artigos têxtil, embalagens e carpetes; roupas descartáveis, filmes para embalagens, filtros e absorventes na forma de tecido não tecido (TNT). Este produto TNT é muito usado na substituição de tecidos de algodão e tecidos sintéticos em roupas, aventais e gorros descartáveis. Possui boa resistência química e ponto de fusão relativamente elevado, sendo útil para conter substâncias quentes (2).

Em termos ambientais, o polipropileno tem bastante aceitação por ser um material reciclável e de fácil incineração. No entanto, atualmente a maior parte dos resíduos de plásticos é disposta em aterros sanitários. Como a reciclagem dos resíduos de polímero pós-consumo depende da coleta de polímeros de mesmo tipo, algumas cidades na Europa têm feito a incineração de plásticos para o aproveitamento energético (3). Esta alternativa requer tratamento dos gases de combustão para controlar a emissão de produtos tóxicos, principalmente as dioxinas e furanos (4). Uma boa alternativa é a transformação de polímeros em seus monômeros originais para uso na indústria química ou para a produção de combustíveis, através do craqueamento térmico e catalítico. A pirólise, que consiste na degradação térmica na ausência de oxigênio, é um conhecido método utilizado para a quebra de materiais orgânicos complexos e de polímeros, em moléculas menores.

A conversão catalítica de plásticos em hidrocarbonetos para uso na indústria química ou produção de combustíveis tem sido bastante estudada nos últimos anos (5). Este processo requer temperaturas mais baixas, 350 a 550 °C e permite a obtenção de uma faixa mais estreita de distribuição de produtos, levando à obtenção de compostos de maior valor econômico (2). A degradação de polímeros tem sido realizada sobre diversos catalisadores: clinoptilolita (6), zeolita beta (1), silica-alumina (3). Kim (6) fez a degradação de PP sobre clinoptilolita a 400°C, obtendo até 79% de hidrocarbonetos C5 – C12, líquidos na faixa de gasolina.

Segundo Aguado e outros (1), a etapa inicial da degradação do polipropileno ocorre pela abstração do íon hidreto da molécula de PP num sitio de Lewis ou pela adição de um próton nas duplas ligações do PP ou pela degradação térmica. Ocorrem sucessivas quebras e os fragmentos resultantes são craqueados ou dehidrociclizados nas etapas subseqüentes. A degradação térmica do polipropileno apresenta uma conversão cerca de 8 vezes maior do que a do polietileno, provavelmente devido à alta proporção de carbonos terciários presentes no polipropileno que favorece a quebra da ligação C-C (1).

Uddin e outros (7) fizeram a degradação de PE e PP sobre ZSM5 e FSM mesoporosa, observando resultados similares de produção de líquidos na faixa de C5 - C15. Segundo Uddin, a FSM apresentou a vantagem de não formar coque superficial uma vez que a atividade de degradação do FSM é devido sobretudo à sua estrutura hexagonal, e não à presença de sítios ácidos. Os radicais formados na degradação térmica do polímero provavelmente permanecem por longo período dentro dos poros do catalisador, que funcionam como pequenos reatores, acelerando o processo de degradação.

Em trabalho anterior, Pacheco Filho e outros (8) estudaram a cinética Viazovkin para degradação de polipropileno com 30% em peso de zeólita HZSM-12, observando-se que é possível alcançar 95% de conversão em 30 minutos de reação, numa temperatura de 350 °C. Esta temperatura foi 50 °C inferior aquela necessária para degradação térmica do polímero puro. Estes dados foram obtidos com polipropileno contendo carbonato de cálcio na proporção real para produção de móveis domésticos, ao contrário da maioria dos trabalhos descritos na literatura que estudaram polímeros sem adição de cargas.

Neste trabalho, analisou-se a degradação térmica e catalítica de polipropileno contendo carbonato de sódio para fabricação de móveis de plástico, utilizando-se zeólitas ZSM-12 e ZSM-5. Este trabalho visa fornecer suporte ao desenvolvimento de um processo industrial de reciclagem desse plásticos para produção de produtos petroquímicos e de gasolina isenta de enxofre. Esses catalisadores foram preparados e caracterizados em laboratório. O estudo da degradação do polímero foi baseado em ensaios termogravimétricos e na degradação em micropirolizador acoplado à cromatografia gasosa com espectrometria de massa (CG-MS) para análise dos produtos.

Experimental

Preparação.

A zeólita ZSM-12 foi sintetizada de acordo com a literatura (12) pelo método hidrotérmico, usando sílica amorfa (Merck) como fonte de silício, hidróxido de sódio (Merck) como fonte de sódio, pseudoboehmita Catapal B (Vista Chemical, 70% Al2O3) como fonte de alumínio e como direcionador estrutural o cloreto de metiltrietilamônio (98% MTEACl, Sigma). Os materiais precursores foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 20 MTEACl : 10 Na2O : x Al2O3 : 100 SiO2 : 2000 H2O. Após a preparação do gel, este foi transferido para um vaso de teflon revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 140°C por 144 horas. Após a cristalização, a autoclave era retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente, o sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, lavado com água destilada, e seco em estufa a 100°C por 12 horas. Na etapa final, a amostra de ZSM-12 foi calcinada e submetida a três etapas sucessivas de troca iônica com uma solução 1 molar de NH4Cl para gerar a zeólita na forma ácida (HZSM-12). A zeólita HZSM-5 foi sintetizada de forma similar, de acordo com a literatura (13), usando-se hidróxido de sódio (Merk), sulfato de alumínio (Merk) e brometo de tetrapropilamonio como direcionador. O gel obtido em proporção estequiométrica foi aquecido a 150°C por 168 horas numa autoclave de Teflon.

Caracterização.

A estrutura da zeólita foi confirmada por analise de difração de raios-X com radiação Cu-Kα num equipamento Shimadzu XRD-6000. Os catalisadores foram submetidos a análise química via absorção atômica num Varian SpectrAA-10. A acidez foi determinada, usando-se n-butilamina como molécula sonda, seguida de análise térmica TGA num Metler-STGA 851. A área especifica total foi medido por BET num Micromeritics ASAP 2010. A área especifica de microporos foi determinada no mesmo equipamento pelo método "t-plot". Área especifica de macroporos e mesoporos foi obtida por diferença entre a área total via

BET e área de microporos. Tamanho de cristalitos foi determinado por microscopia eletrônica de varredura num equipamento SEM-Jeol.

Reação.

Uma amostra de polipropileno SM-6100 foi obtida da Polibrasil S/A com 12 % em peso de carbonato de cálcio usada para fabricação de móveis domésticos. O polímero apresenta densidade 0,9x103 kg/m3, temperatura de amolecimento (ASTM D-1525) de 152 °C e índice de fluidez (ASTM D-1238, 230°C, 16 kg) igual a 11,5g/10min. A peça injetada foi pulverizada mecanicamente para obtenção do pó.

O catalisador ZSM12 foi intimamente misturado ao polímero numa concentração de 50% em peso. A degradação do polímero foi realizada numa termobalança Metler-STGA 851 numa faixa de temperatura de 30 a 900 °C, sob uma vazão de nitrogênio de 25 ml/min e taxas de aquecimento de 10 °C/min. Em cada experimento foi usada uma massa de 5 mg de polímero mais catalisador. A degradação catalítica foi também realizada em micropirolisador e a composição dos produtos foi determinada por cromatografia gasosa com espectometria de massa num equipamento CG-MS-Schimadzu.

Resultados e Discussão

As análises de DRX das amostras de HZSM-12 e HZSM-5 sintetizadas neste trabalho indicaram que ambos os catalisadores são altamente cristalinos e não apresentam fases contaminantes. Características texturais e físico-químicas dos catalisadores, razão Si/Al, acidez, tamanhos de cristalitos, áreas especificas, são apresentadas na Tabela 1. As zeólitas apresentam acidez similar. A razão Si/Al da HZSM-12 é um pouco maior do que a da HZSM-5. A zeólita HZSM-12 apresenta tamanho de cristalito menor e área especifica externa maior do que a HZSM-5. As micrografias obtidas por miscroscopia eletrônica de varredura, apresentadas nas Figuras 1 e 2, confirma a estrutura cristalina dos catalisadores e que os cristalitos da HZSM-12 são menores do que da HZSM-5.

Tabela 1. Propriedades da HZSM-12 e HZSM-5: razão Si/Al, Área especifica total BET, Área especifica de microporos. Área especifica de Macro e mesoporos, acidez e tamanho de cristalito.

Amostra	Si/Al	BET m^2/g	Micro-poros m^2/g	Macro+ Meso-poros m^2/g	Acidez mmol/g	cristal (μm)
HZSM-12	29,3	297	271	26	0,53	2
HZSM-5	23,7	343	330	13	0,56	27

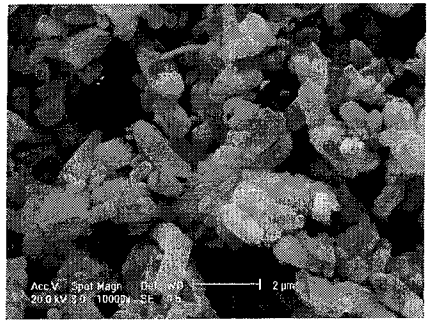


Figura 1. Micrografia Eletrônica de Varredura da HZSM-12.

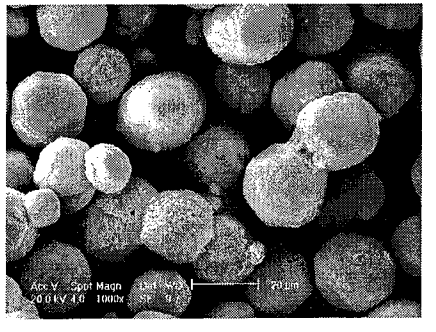


Figura 2. Micrografia Eletrônica de Varredura da HZSM-5.

As curvas termogravimétricas da degradação do polipropileno puro e em presença de 50% em peso de HZSM-12 ou 50% de HZSM-5 são apresentadas na Figura 3. Nesse gráfico, podemos observar que a degradação térmica do PP puro iniciou a partir de 410°C. Para PP com 50% de HZSM-5, a degradação térmica teve seu início a 360°C, representando uma redução de 50°C em relação ao polímero puro, o que indica um efeito significativo dessa zeólita sobre o aumento da velocidade de degradação catalítica do polímero. Resultados similares foram observados por Aguado e outros (1), com um aumento significativo da atividade de degradação de PP em presença de zeólita beta.

Neste trabalho, para o PP com 50% de zeólita HZSM-12, o início da degradação ocorreu numa temperatura mais baixa, a 290°C, o que corresponde a uma temperatura 120°C menor do que no polímero puro. Isto mostra que a HZSM-12 é mais ativa do que a HZSM-5

para degradação do polipropileno. Aguado e outros (1) sugeriram que a degradação de polipropileno sobre zeólita beta com baixa razão Si/Al se deve à sua maior concentração de sítios ácidos, resultando no maior craqueamento catalítico do polímero. Neste trabalho os catalisadores testados apresentaram acidez similar, portanto a diferença na atividade não foi causada por esta propriedade. Por outro lado, o tamanho de cristalito do HZSM-12 é muito menor do que do HZSM-5. Este fato está coerente com a maior area especifica externa do HZSM-12, conforme observado na Tabela 1. Esta maior área superficial externa pode ser a causa da maior atividade observada em comparação com a HSZM-5. Este resultado está em concordância com dados de Aguado (1) que observaram que outra causa da atividade da zeólita beta em comparação com outros catalisadores, ocorreu devido ao seu menor tamanho de cristalitos e maior área especifica externa, resultando num menor impedimento da difusão intracristalina dos fragmentos do polímero para alcançar os sitios ácidos dentro dos poros e cavidades da zeólita. Uma outra possível causa da maior atividade do HZSM-12 é que seus canais com maior abertura (5,6 x 6,0 angstrons) permitiriam a entrada de fragmentos de degradação maiores do que na HZSM-5 com seus canais de menor abertura (5,3 x 5,6 angstrons).

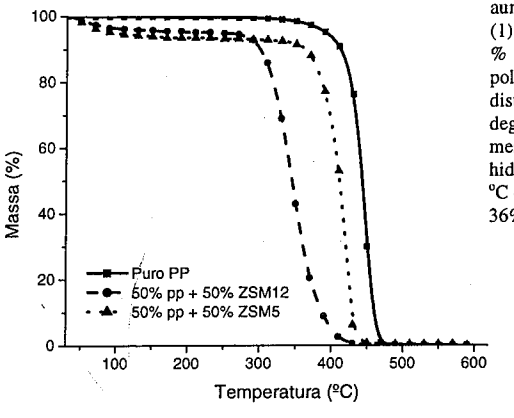


Figura 3. Curvas termogravimétricas de degradação de polipropileno puro e contendo 50% em peso de HZSM-12 ou 50% de HZSM-5. Taxa de aquecimento de 10 °C/min..

Apesar da temperatura de inicio de degradação catalítica ser 120 °C menor do que a degradação térmica, é preciso considerar a cinética de degradação. Num trabalho anterior, o estudo da cinética Viazovkin mostrou que a degradação de polipropileno com 30% em peso de zeólita HZSM-12 pode ser realizada com 95% de conversão em 30 minutos de reação, numa temperatura de 350 °C. Esta temperatura é 50°C inferior aquela necessária para degradação térmica do polímero puro. (8).

A análise cromatográfica em CG-MS da pirólise a 800°C das amostras de polipropileno puro e com catalisador revelou que o produto da pirólise é composto quase totalmente por olefinas e aromáticos. A seletividade dos produtos da degradação foi avaliada pela distribuição do número de átomos de carbono dos hidrocarbonetos obtidos, conforme apresentado nas Figuras 4, 5 e 6, respectivamente para o polímero puro, polímero em presença de 50% de HZSM-12 e com 50% de HZSM-5. Em todos os casos os hidrocarbonetos obtidos em maior quantidade encontram-se na faixa de C3 a C5. Na Figura 4, observa-se que os hidrocarbonetos leves C3 e C4 representaram 46,7 % em peso dos produtos da pirólise do PP puro. A fração de compostos na faixa de gasolina C5 a C8, representam 52,3 %. O teor de hidrocarbonetos C9 foi de 2,3 %.

A Figura 5 mostra que para PP contendo 50% em peso de HZSM-12, a fração de hidrocarbonetos leves C3-C4 aumentou para 61 % em comparação com a pirólise do polímero puro. Por outro lado, a fração de compostos na faixa de gasolina C5-C8, representa 39 %. Não foi observada a formação de hidrocarbonetos C9. Kim (6) observou que temperaturas mais altas de degradação aumentam a formação de hidrocarbonetos leves. Aguado (1) obteve uma distribuição de produtos de cerca de 36 % de C1-C4 e 63% de C5-C12 no craqueamento do polipropileno sobre zeólita Ti-Al-Beta a 400 °C. Esta distribuição de produtos foi semelhante aos produtos na degradação do polietileno de baixa densidade nas mesmas condições. A formação de 61 % de hidrocarbonetos leves com catalisador HZSM-12 a 800 °C está coerente com os dados de Aguado (1) que obteve 36% de leves numa temperatura mais baixa, 400 °C.

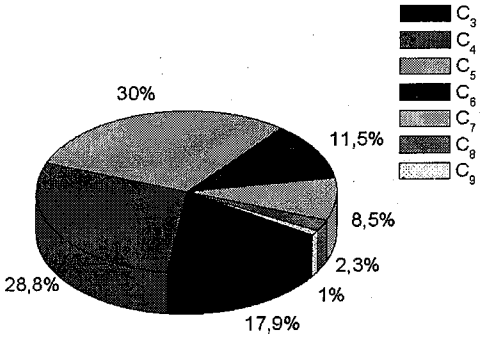


Figura 4. Distribuição dos produtos da pirólise pelo número de átomos de carbono para degradação de polipropileno puro.

A figura 6 mostra que a degradação do PP em presença de 50% de zeólita ZSM-5, a formação de hidrocarbonetos leves C3-C4 foi de 49,2 % dos produtos. Este valor é menor do que o percentual formado com HZSM-12 que foi igual a 61%. Este fato pode ser explicado pela maior atividade do HZSM-12 com sua área externa disponível maior, capaz de iniciar a quebra das macromoléculas. Um maior número de fragmentos teria acesso aos canais da HZSM-12 com seus poros mais largos do que a HZSM-5, levando a um maior grau de craqueamento para formação de hidrocarbonetos mais leves.

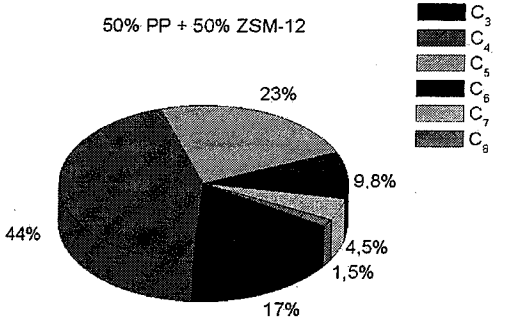


Figura 5. Distribuição do produto da pirólise pelo número de átomos de carbono para degradação de polipropileno contendo 50% em peso de ZSM-12.

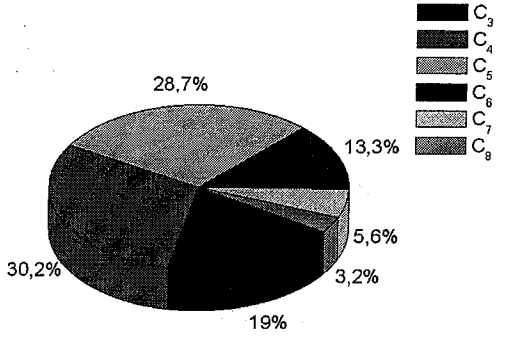


Figura 6. Distribuição do produto da pirólise pelo número de átomos de carbono para degradação de polipropileno contendo 50% em peso de ZSM-5.

Foi observado que a fração de compostos na faixa de gasolina C5-C8 corresponde a 50,8%, sem a formação de compostos C9. Os resultados indicam que os produtos de degradação catalítica do polipropileno podem ser usados como produtos petroquímicos leves C3-C4, incluindo a faixa de gases liquefeitos do petróleo, propeno e butenos. Os produtos C5-C8 podem compor uma mistura de gasolina em pequena proporção devido à limitação legal do teor máximo de aromáticos de olefinas na gasolina. A vantagem desta gasolina é ser totalmente isenta de compostos sulfurados. Estes resultados indicam um potencial comercial para a reciclagem de polipropileno pós-consumo para produção de hidrocarbonatos através da degradação catalítica, inclusive com menor proporção de catalisador em relação à massa de polímeros (30 % em peso), conforme resultados anteriores (8).

Conclusões

A degradação de polipropileno na presença de catalisadores HZSM-12 e HZSM-5 ocorreu numa temperatura menor do que a degradação térmica do polímero puro. O inicio da degradação do polipropileno com o catalisador HZSM-12 ocorreu a 290 °C, que corresponde a uma temperatura 70 °C inferior ao inicio da degradação com o HZSM-5. O tamanho dos cristalitos da HZSM-12 é menor do que da HZSM-5, portanto sua área especifica externa é maior. Isto pode explicar a maior atividade observada na HZSM-12 para a degradação da molécula de polipropileno na sua superfície externa maior. Uma outra possível causa da maior atividade do HZSM-12 é que o diâmetro dos seus canais permitiriam a entrada de fragmentos de degradação maiores do que na HZSM-5 com seus poros de menor diâmetro.

A degradação catalítica do polipropileno com HZSM-12 ou HZSM-5 pode produzir cerca de 60 % em peso de produtos petroquímicos leves C3-C4 e 40 % de hidrocarbonetos C5-C8 que pode compor uma mistura de gasolina totalmente isenta de enxofre. Estes resultados indicam um potencial comercial para a reciclagem de polipropileno pós-consumo via degradação catalítica para produção de hidrocarbonatos e gasolina isenta de enxofre.

Agradecimentos

Os autores agradem ao apoio financeiro da Finep e CNPq. Agradecem também à Polibrasil S/A pelo fornecimento das amostras de polímeros.

Referências Bibliográficas

1. J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, E. Garagorri, J.A. Fernández, Polymer Degradation and Stability, **2000**, 69, 11-16.
2. A. Marcilla, A. Gomez, J.A. Reyes-Labarta, A. Giner, Polymer Degradation and Stability, **2003**, 80, 233–240.
3. G. Luo , T. Suto, S. Yasu, K. Kato, Polymer Degradation and Stability, **2000**, 70, 97-102.
4. W. J. Kaminski, Anal. Appl. Pyrol., **1985**, 8, 439 – 48.
5. H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, J. Anal. Appl. Pyrol., **1999**, 50, 77.
6. J.R. Kim, Y.A. Kim, J.H. Yoon, D.W. Parka, H.C. Woob, Polymer Degradation and Stability, **2002**, 75, 287–294.
7. M. A. Uddin, Y. Sakata, A. Muto, Y. Shiraga, K. Koizumi, Y. Kanada and K. Murata, Microporous and Mesoporous Materials, **1998**, 21, 557-564.
8. J. G. Pacheco Filho, E. C. Graciliano, A. O. S. Silva, M. J. B. Souza, A. S. Araújo in Actas Del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Mérida, Yucatán, México, 2004, Vol. 1, 2742-2749.
9. V.J. Fernandes Jr., A.S. Araujo, G.J.T. Fernandes, Stud. Surf. Sci. Catal., **1997**, 105,941.
10. G.J.T. Fernandes, V.J. Fernandes Jr., A.S. Araújo, Catalysis Today, 2002, 75,233–238.
11. A.S. Araújo, V.J. Fernandes, Jr., G.J.T. Fernandes, Thermochimica Acta, **2002**, 392-393, 55-61.
12. A.S. Araújo, A. O. S. Silva, J.M.F.B. Aquino ; M. J. B. Souza; V.J. Fernandes, Jr., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2004**, 75, 22.
13. A. S. Araujo; T. B. Domingos; M. J. B. Souza; A. O. S. Silva, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, **2001**, 73, 283-290.

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

Efeito da acidez da zeólita HZSM5 na desidratação do etanol a eteno.

Roberto Carlos Pontes Bittencourt [1*]

1)PETROBRAS/CENPES/Hidroprocessamento e Processos Especiais;
**Cidade Universitária Q.7 – Ilha do Fundão – CEP 21949-900 – Rio de Janeiro – RJ, rcarlospb@.petrobras.com.br*

Resumo-Abstract

A conversão do etanol em hidrocarbonetos foi estudada a pressão atmosférica e temperaturas entre 200 a 500°C sobre zeólitas HZSM5, com a acidez reduzida por impregnação com ácido fosfórico, troca iônica com cálcio e substituição do Al da rede por Fe. A acidez foi caracterizada pela reação de craqueamento do n-hexano e pela dessorção a temperatura programada de amônia. A redução na acidez levou a catalisadores altamente seletivos para a desidratação do etanol, o que foi explicado com base no mecanismo de reação.

The conversion of ethanol to hydrocarbons was studied at atmospheric pressure and 200 – 500°C over a series of HZSM5 zeolites. The acidity of H-ZSM5 zeolite was reduced by impregnation with phosphoric acid, ionic exchange with calcium and substituting iron in the framework. The acidity was characterized by n-hexane cracking and temperature programmed desorption of ammonia. The acidity reduction led to very selective catalysts for the ethanol dehydration, which was explained by considering the reaction mechanism.

Introdução

A conversão de etanol a hidrocarbonetos pode, num futuro próximo, constituir-se numa alternativa para a redução de emissões do CO_2 em processos petroquímicos, dentro dos compromissos assumidos no protocolo de Kyoto.

O etileno é uma matéria-prima de grande importância na indústria petroquímica. A desidratação do etanol em etileno tem sido investigada sobre zeólitas HZSM5, tendo sido observado que a seletividade para eteno é favorecida pelo aumento da razão Si/Al (1,2,3), pelo uso de temperaturas acima de 400°C (2,3) e pela ausência de ligante na formulação do catalisador (3). Para elevados valores de Si/Al (> 1000) e temperaturas de 400°C, o eteno pode ser obtido com seletividade próxima a 100 % (1), tendo sido identificado por IR que os grupamentos silanois seriam os sítios ativos nestas condições (4).

O objetivo do presente trabalho é investigar o efeito da variação da acidez da zeólita HZSM5, por diferentes métodos, sobre a seletividade para formação de eteno na conversão do etanol.

Experimental

Preparo dos catalisadores.

A zeólita HZSM5 utilizada foi uma amostra comercial fornecida pela Degussa (Si/Al=18, Na_2O < 0,05%).

A introdução do fósforo na zeólita HZSM5 em teor de 1 p/p foi efetuada por impregnação com uma solução aquosa de ácido fosfórico (Grupo Química; H_3PO_4, > 85 %p/p, PA), utilizando-se razão entre a massa de solução e a massa de zeólita de 1,0. O excesso de solução foi evaporado entre 70 a 80°C por 24 horas sob vácuo e a seguir a 130-140°C por 1,5h. As amostras secas foram então calcinadas a 450°C por 4,5 h ao ar em leito de espessura máxima de 0,5cm.

A introdução do cálcio na zeólita HZSM5 foi efetuada por troca iônica utilizando-se solução aquosa 1M de $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ (Aldrich, > 99%p/p). As condições de troca iônica utilizadas foram: a) refluxo por 4 horas e razão massa da solução/ massa de zeólita de 10 g/g. Seguiu-se a etapa de lavagem com água desmineralizada, secagem por 24 h a 130-140 °C e calcinação a 450 °C por 4,5h.

O preparo do ferrosilicato H[Fe]ZSM5 foi descrito anteriormente (5). Zeólitas HZSM5 com diferentes razões Si/Al foram sintetizadas utilizando-se silicato de sódio (Petrobras), $Al_2(SO_4).18H_2O$ (VETEC), H_2SO_4 (VETEC) e cloreto de tetra-popil-amônio (TPACl) (Aldrich). As razões molares de síntese utilizadas foram: SiO_2 = 1; Al_2O_3 = x (x entre 40 a 600), OH- = 0,25, H_2O = 32, TPACl = 0,4. Adicionou-se um teor de sementes de 1%p/p ao gel reacional. A síntese foi conduzida em autoclave na temperatura de 150 °C por 70 horas. A calcinação para a retirada do direcionador foi efetuada com secagem prévia a 150 °C por 30 minutos, seguida de calcinação em ar estático a 450 °C por 5 h. A troca iônica para a obtenção da forma ácida foi efetuada com solução de NH_4Cl (VETEC) a 6% p/p, sob refluxo e agitação por 2 horas. Foram efetuadas 3 trocas sucessivas. Ao término da última troca, as zeólitas foram lavadas com água desmineralizada e secas a 110 °C por 24 h. Para obtenção da forma HZSM5, as amostras foram calcinadas em ar estático a 450°C por 4,5 horas.

Caracterização dos catalisadores

A acidez das amostras foi caracterizada por TPD de amônia, IR de piridina e pelo craqueamento do n-hexano, como descrito anteriormente (5). Os catalisadores foram também caracterizados por difração de raios X utilizando-se um difratômetro Phillips PW 1820, com radiação Cu Kα utilizando-se o método do pó (granulometria menor que 100 mesh). A quantificação dos elementos foi obtida por fluorescência de raios X (FRX) usando-se um espectrômetro Philips PW 1407. A análise textural das amostras foi estudada por adsorção-dessorção de N_2 a 77 K em um equipamento ASAP 2400 da Micromeritics.

Conversão do etanol

A conversão do etanol (VETEC PA > 99,8%) foi efetuada em unidade de micro-atividade, operando a pressão atmosférica, temperaturas entre 150 a 500 °C, velocidade espacial de 400 ml/g.cat.min (GHSV) e concentração de etanol (PA, VETEC) de 3,1 % molar em nitrogênio (utilizado como gás de arraste no saturador). Antes da reação os catalisadores foram pré-tratados em fluxo de nitrogênio a 150 °C por 30 minutos, seguido de patamar de 550 °C por 30 minutos. A maior parte dos experimentos foi conduzida de maneira seqüencial, utilizando-se temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C, 300°C (para estimar a desativação,) e 200°C. Para minimizar a ocorrência de efeitos de desativação, a alimentação de etanol foi interrompida durante os períodos de análise cromatográfica e de alteração da temperatura do reator. Esta metodologia permitiu que a perda de conversão fosse inferior a 5% durante os experimentos. Reagentes e produtos foram analisados em linha por cromatografia gasosa. Para maior facilidade de discussão os produtos foram agrupados nas frações: a) leves (metano e etano); b) eteno; c) C3+C4 (propano e butanos); d) $C3^{=}$ + $C4^{=}$ (propeno e butenos); e) C5+ (hidrocarbonetos com 5 ou mais átomos de carbono) e f) di-etil-éter (DEE).

Resultados e Discussão

A introdução de fósforo na zeólita HZSM5 comercial por impregnação com ácido fosfórico acarretou a redução da acidez forte de Bronsted, como caracterizado pela reação de craqueamento do n-hexano (tabela 2), TPD de amônia (tabela 2) e IR de piridina (tabela 3). Observa-se ainda um aumento da "acidez média" por TPD de amônia (tabela 2). Estes resultados estão de acordo com a literatura (6).

Tabela 1. Propriedades das amostras testadas.

Catalisador	DRX %	Área (m^2/g)	Área microp. (m^2/g)	Volume microporos (cm3/g)	Teor do elem. %p/p
HZSM5	100	363	346	0,164	-
P(1)HZSM5	91	276	261	0,125	1,0
CaHZSM5	98	343	323	0,155	0,5
H[Fe]ZSM	70	396	353	0,177	-

Tabela 2. Caracterização das amostras de HZSM5 modificadas por TPD de amônia e craqueamento do n-hexano.

	Acidez fraca	Acidez média	Acidez forte	Acidez total	Kapp n-C6
HZSM5	1,14	0,39	1,51	3,0	126
P(1)HZSM5	0,71	0,77	0,18	1,8	25
CaHZSM5	1,22	0,31	1,75	3,3	50
H[Fe]ZSM5	0,21	0,72	-	0,9	2

Acidez em µmol/m^2, definindo-se os sítios ácidos como sendo fracos, médios ou fortes em função da temperatura máxima de dessorção da amônia ocorrer entre 200 a 300 °C, 300 a 400 °C e acima de 400 °C, respectivamente. Kapp = constante aparente da taxa de reação do craqueamento do n-hexano em l/s.m^2 x $10E^7$ a 450°C. Desvio padrão no valor de Kapp estimado em 8%

Tabela 3. Caracterização das amostras de HZSM5 por IR de piridina adsorvida.

	T = 200°C		T = 350°C	
	Bronsted	Lewis	Bronsted	Lewis
HZSM5	1.25	0.18	1.12	0,07
P(1)HZSM5	0.53	0.10	0.46	0,03
CaHZSM5	1,34	0,87	1,23	0,30
H[Fe]HZSM5	0,52	0,43	0,40	0,21

Acidez em µmol/m^2 em função da temperatura de dessorção. A acidez na temperatura de dessorção de 350°C considerada como sendo acidez de Brosnted forte.

A introdução de cálcio na zeólita HZSM5 acarretou uma significativa redução na atividade de craqueamento do n-hexano, o que indicaria uma redução na acidez forte de Bronsted. No entanto, o mesmo não pode ser concluído com base na análise de TPD de amônia (tabela 2) ou IR de piridina (tabela 3), o que pode estar

relacionado a limitação da técnica de TPD de amônia para distinguir sítios ácidos de Bronsted e de Lewis ou a temperatura utilizada para a dessorção, no caso da técnica de IR de piridina. A literatura considera que a troca iônica com cálcio reduz a acidez forte das zeólitas (7), o que estaria de acordo com a redução observada na atividade de craqueamento do n-hexano (tabela 2) e do etanol (figura 3).

A distribuição de produtos na conversão do etanol sobre a zeólita HZSM5 é apresentada na figura 1. A baixa temperatura (< 200°C), os produtos principais foram eteno e di-etil-éter (DEE) (resultados não apresentados no gráfico). Acima de 400°C a conversão do etanol é essencialmente completa e não se observa a presença de di-etil-éter nos produtos de reação. Este comportamento tem sido interpretado considerando-se que, a elevadas temperaturas, o eteno é formado diretamente a partir do etanol, enquanto que a baixas temperaturas, existiria também uma rota em que o DEE participaria como intermediário de reação (8). Com o aumento da temperatura a conversão para eteno passa por um mínimo, enquanto a formação de produtos C5+ (oligômeros e aromáticos) passa por um máximo (figura 1). Este comportamento tem sido observado na literatura (2), embora os valores de temperatura para ocorrência do mínimo valor de conversão para eteno e do máximo para conversão em C5+ de conversão variem. Por sua vez, a redução da velocidade espacial acarreta a redução da seletividade para eteno e o aumento da seletividade para a fração C5+ (tabela 3). É proposto (9) que o eteno forme inicialmente um íon carbênio primário sobre os sítios ácidos da zeólita e a seguir reaja com outra molécula de eteno formando um íon $C4^+$. A seguir o íon carbênio $C4^+$ poderia se dessorver como butenos ou sofrer reações de oligomerizaçao, craqueamento ou de transferência de hidrogênio (formando butanos). Os oligômeros formados poderiam se ciclizar e a seguir, por reações de transferência de hidrogênio com olefinas, formar compostos aromáticos e parafinas leves. Em todas as etapas deste mecanismo proposto ocorre a participação dos sítios ácidos da zeólita. No entanto, o efeito da variação da acidez sobre a distribuição de produtos é pouco investigado.

A redução da acidez forte da zeólita HZSM5 pela introdução do fósforo permitiu obter uma seletividade acima de 95% p/p de eteno para temperaturas acima de 300°C, com o aumento da temperatura favorecendo o aumento do rendimento em eteno. A conversão do etanol se manteve essencialmente completa acima de 300°C (figura 2), como antes observado para a zeólita HZSM5 não modificada (figura 1). Possivelmente a criação de sítios ácidos de força moderada (vistos por TPD de amônia – tabela 2) pela introdução do fósforo deva estar contribuindo para se manter uma boa atividade, apesar da significativa redução da acidez forte (tabela 2).

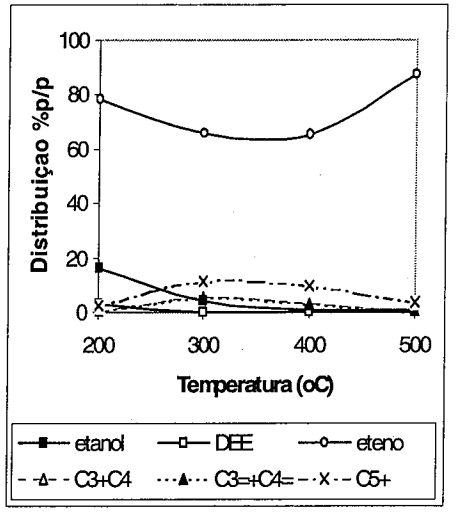


Figura 1. Distribuição dos principais produtos observados na conversão do etanol sobre a zeólita HZSM5; GHSV de 400 ml/g.min e concentração do etanol de 3.1% molar em N_2.

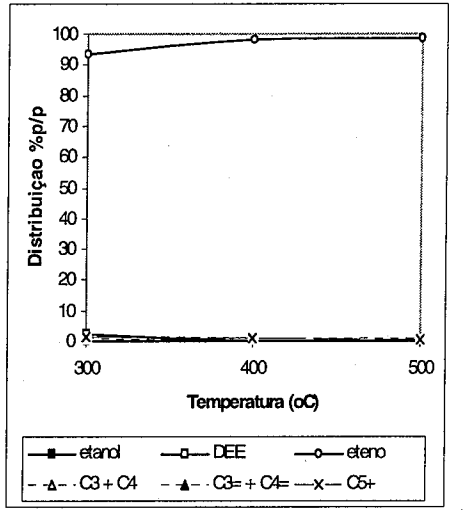


Figura 2. Distribuição dos principais produtos observados na conversão do etanol sobre a zeólita P(1)HZSM5; GHSV de 400 ml/g.min e concentração do etanol de 3.1% molar em N_2.

A introdução de cálcio na zeólita HZSM5 apresentou comportamento similar a modificação com fósforo, ou seja, um aumento significativo na seletividade para eteno, com o rendimento aumentando com o aumento da temperatura (figura 3). No entanto, a introdução do cálcio na zeólita HZSM5 acarretou uma significativa redução da atividade de conversão do etanol, que se mostrou completa somente a 500°C (figura 3). Esta queda da atividade é condizente com a redução da acidez forte de Bronsted observada pela técnica do craqueamento do n-hexano.

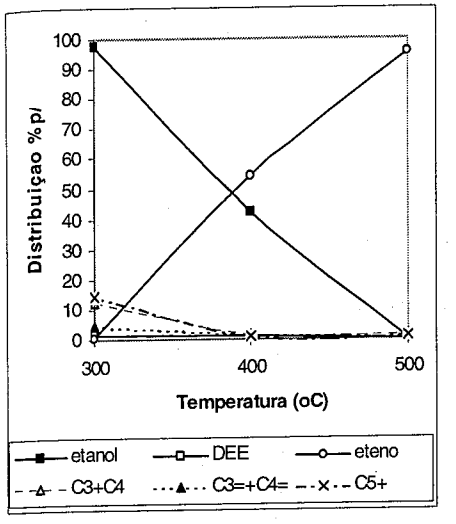


Figura 3. Distribuição dos principais produtos observados na conversão do etanol sobre a zeólita CaHZSM5; GHSV de 400 ml/g.min e concentração do etanol de 3.1% molar em N_2.

Os resultados mostram que a redução da acidez forte da zeólita HZSM5 pela impregnação com ácido fosfórico, e por troca iônica com cálcio, favorece o aumento da seletividade em eteno na conversão do etanol. No entanto os resultados não permitem separar o efeito sobre a seletividade em eteno, da redução do número de sítios ácidos fortes, da provável redução da força destes sítios. Vários autores têm mostrado que a redução no número de sítios ácidos fortes, pela variação da razão Si/Al, acarreta o aumento da seletividade em eteno (1,2,3). Estes resultados não puderam ser confirmados nos experimentos realizados, onde observa-se que a zeólita comercial de baixa razão Si/Al apresentou uma maior seletividade para eteno do que as amostras de maior razão Si/Al sintetizadas (tabela 4). É possível que os resultados tenham sido afetados pelas condições experimentais utilizadas, ou que possam existir outros fatores além da razão Si/Al (ex: tamanho do cristalito) que possam estar influenciando os resultados.

Tabela 4. Avaliação comparativa entre o ferrosilicato H[Fe]ZSM5 e zeólitas HZSM5 de diversas razões Si/Al na conversão do etanol a 500°C e 1 atm.

	Zeólitas HZSM5				H[Fe]ZSM5	
Si/Al ou Si/Fe	18	18	84	184	35	35
GHSV (ml/g.min)	**400**	40	40	40	**400**	40
X etanol %	100	100	97,6	96,7	99,7	100
Distrib. (%p/p)	-	-	-	-	-	-
C1+C2	0,3	0,7	8,3	3,0	1,3	3,2
Eteno	65,4	53,2	22,6	35,0	91,0	91,0
Etanol	0	0	2,4	2,3	0,3	0
DEE	0	0	0	0	0	0
C3+C4	1,2	0,7	22,5	16,7	2,0	0,2
C4=+C4=	26,6	21,1	18,0	14,0	4,0	2,4
C5+	5,9	19,7	25,7	24,7	1,2	3,1
n.identif.	0,6	0,3	0,5	4,.3	0,5	0,1

Razão Si/Al (ou Si/Fe para o ferrosilicato) em mol/mol determinado por FRX..

Para aprofundar a investigação do papel da força ácida da zeólita HZSM5 sobre a seletividade em eteno, uma amostra de ferrosilicato H[Fe]ZSM5 (análogo estrutural da zeólita HZSM5) foi preparada conforme descrito anteriormente (5). O ferrosilicato apresentou baixa acidez total e de Bronsted, medidos pela técnica de TPD de amônia e IR de piridina (tabelas 2 e 3, respectivamente), consistente com a baixa atividade observada na reação de craqueamento do n-hexano (tabela 2). Estes resultados estão de acordo com a literatura, que mostram uma menor força ácida para ferrosilicatos quando comparados com seus análogos aluminosilicatos [10]. Quando testado na conversão do etanol, a amostra de H[Fe]ZSM5 apresentou uma elevada seletividade para formação de eteno (figura 4), enquanto zeólitas HZSM5 com diversas razões Si/Al, testadas em condições equivalentes apresentam uma baixa seletividade para eteno (tabela 4), mostrando que a redução da força ácida contribui decisivamente para o aumento da seletividade em eteno.

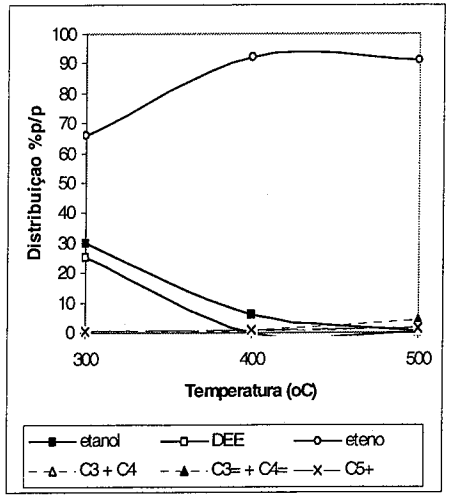


Figura 4. Distribuição dos principais produtos observados na conversão do etanol sobre a zeólita H[Fe]HZSM5, GHSV de 400 ml/g.min e concentração do etanol de 3.1% molar em N_2.

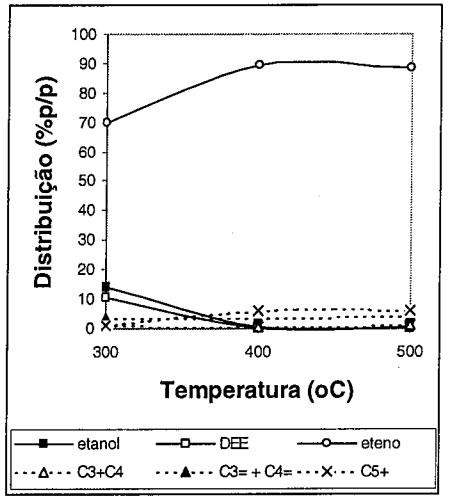


Figura 5 Distribuição dos principais produtos observados na conversão do etanol sobre alumina comercial, GHSV de 400 ml/g.min e concentração do etanol de 3.1% molar em N_2.

O aumento da seletividade para eteno com a redução da acidez forte pode ser entendido considerando-se o mecanismo de reação. Como pode ser visto no perfil de produtos observados sobre os diferentes catalisadores (figuras 1 a 4), o eteno é o produto principal nas condições testadas. De maneira geral podemos visualizar simplificadamente o esquema reacional como sendo:

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 \rightarrow \text{oligômeros} \rightarrow C5 + \text{parafinas}$$

O eteno formado adsorve-se sobre os sítios ácidos de Bronsted da zeólita HZSM5 formando um íon carbênio primário de baixa estabilidade. A redução da força ácida favorece a dessorção do eteno, reduzindo a chance de ocorrerem reações de dimerização/polimerização.

Finalmente, para efeito de comparação, são apresentados os resultados de conversão do etanol em eteno sobre uma alumina comercial, um típico catalisador utilizado industrialmente para este processo (figura 5). Podemos ver que a amostra de P/HZSM5 (figura 2) apresentou, nas mesmas condições testadas que a alumina (figura 5), maior atividade de conversão do etanol e maior seletividade a eteno, o que mostra o seu potencial de utilização industrial.

Conclusões

O controle da acidez da zeólita HZSM5 é essencial para se obter elevada seletividade em eteno na conversão do etanol.

A redução da força dos sítios ácidos de Bronsted da zeólita HZSM5 pela substituição isomórfica do Fe por Al, por troca iônica com cálcio ou pela impregnação com ácido fosfórico, acarreta o aumento da seletividade em eteno na conversão do etanol.

Catalisadores com seletividade acima de 95% em eteno podem ser obtidos pela correta escolha das condições operacionais e pelo ajuste da acidez da zeólita HZSM5 e se mostram superiores, nas condições testadas, a alumina tradicionalmente utilizada no processo industrial.

Agradecimentos

A Tâmara Lúcia Pacheco de Matos, a Graziele Pereira do Nascimento e a Denise Diniz Filgueiras, do Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) pela realização de vários experimentos.

Referências Bibliográficas

1. W.R. Moser, R.W. Thompson, C.C. Chinag, H. Tong, *Journal of Catalysis*, **1989**, *117*, 19.
2. S.N. Chaudhuri, C.Halik, J.A. Lercher, Journal of Molecular Catalysis, **1990**, 62, 289
3. A.K. Talukdar, K.G. Bhattacharyya, S. Sivasanker, *Applied Catalysis A: General*, **1997**, *148*, 357.
4. W.R. Moser, C.C. Chiang, R.W. Thompson, *Journal of Catalysis*, **1989**, *115*, 532.
5. R.C.P. Bittencourt, Y.L.Lam, M.Schmal, C.P. Bittencourt in Anais do 11° Congresso Brasileiro de Catálise, Bento Gonçalves, **2001**, Vol. 2, 984.
6. J.A.Lercher e G. Rumplmayr, Applied Catalysis, **1986**, 215-222.
7. J.A. Rabo,., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograpy , **1976**, 171, 467.
8. T.M. Nguyen, R.L.V.M., *Applied Catalysis*, **1990**, *58*,119.
9. S.K.Saya, S.Sivasanker, *Indian Journal of Technology*, **1992**, 71
10. L. Brabec, M. Jeschke, R. Klik, J.Novokova, L. Kubelkova, J. Meusinger, *Applied Catalysis A: General*, **1998**, *170*, 105.
11.

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

Efeito da adição de mesitileno na síntese da Si-MCM-41.

Celina Kiyomi Yamakawa, Eliezer Ladeia Gomes e Dilson Cardoso*

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Rodovia Washington Luís, Km 235 13565-905 São Carlos-SP, Fax: (16) 260-8266, e-mail: dilson@power.ufscar.br

Resumo-Abstract

A peneira molecular Si-MCM-41 foi sintetizada utilizando-se um método otimizado de baixo custo. Variou-se a temperatura de síntese entre 100 e 150 °C e o tempo de tratamento térmico de 1 a 10 dias. Foram obtidas amostras com diferentes propriedades texturais. Para uma mesma temperatura ocorre um máximo no parâmetro de rede hexagonal (a_H) com o aumento do tempo de tratamento térmico. As espessuras de parede variam de acordo com o grau de polimerização das amostras. Assim foram determinados o tempo e a temperatura de tratamento térmico favoráveis à formação de materiais bem estruturados. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, fisissorção de N_2, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Também se sintetizou a Si-MCM-41 com a adição do mesitileno, com o objetivo de estudar o efeito deste composto orgânico na expansão do parâmetro de rede hexagonal (a_H). As relações molares de MES / CTABr foram variadas entre 0,4 e 1,0, obtendo-se uma expansão em a_H com o aumento da quantidade de mesitileno em relação ao CTABr.

Si-MCM-41 molecular sieve was prepared using a low cost optimized method. The temperature of synthesis was varied from 100 to 150 °C and the time of thermal treatment from 1 to 10 days. Samples with different porosity properties were obtained. At the same temperature there is a maximum in the hexagonal framework parameter (a_H) with the increase of the time of thermal treatment. The wall thicknesses change according to the degree of polymerization of the samples. Thus, the time and the temperature of thermal treatment favorable to the formation of well structured materials were determined. These samples were characterized by X ray diffraction, nitrogen physisorption, thermogravimetry and scanning electronic microscopy. Si-MCM-41 was synthesized with the addition of mesitylene, with the aim to study the the effect of this organics in the hexagonal framework parameter (a_H). The molar ratios of MES/ CTABr were varied from 0,4 to 1,0, and expansion in a_H value with the increase in the concentration of MES in relation to CTABr.

Introdução

As peneiras moleculares micro- e mesoporosas são extensivamente utilizadas na catálise heterogênea e na adsorção. Os pesquisadores da Mobil Oil desenvolveram uma diversidade de novos materiais, dentre eles uma nova classe de peneiras mesoporosas ordenadas (família M41S), devido à necessidade de processar moléculas de diâmetros maiores (2).

Por todo o mundo o petróleo vem sendo extraído de lençóis cada vez mais profundos. Como conseqüência, as cargas têm apresentado uma mudança gradativa em sua composição química, com aumento nas dimensões das moléculas e de seu peso molecular. Futuramente, isto poderá gerar dificuldades no processamento catalítico do petróleo. Uma das perspectivas para solucionar este problema nos processos de transformação petroquímica se baseia no uso das peneiras mesoporosas, que poderiam processar estas novas cargas.

Um dos representantes da família M41S é a MCM-41, que apresenta grande flexibilidade do ponto de vista textural como descrito em artigos recentes (3). Contudo um obstáculo para sua aplicação industrial é o colapso da estrutura em condições hidrotérmicas ou durante a granulação do catalisador (4), pois sua resistência mecânica está intimamente relacionada à espessura das paredes.

A adição de agentes expansores ou a variação das condições de síntese, tais como o tempo e a temperatura de tratamento térmico, podem levar a um aumento das dimensões dos poros para até 120 Å (2). Chen e colaboradores (5) verificaram que ao elevarmos a temperatura de síntese ocorre um aumento na espessura das paredes da Si-MCM-41. Efeito similar também é observado ao aumentarmos o tempo de síntese. No entanto, para longos períodos de tempo há uma maior

tendência para a evolução do sistema para uma fase lamelar (5, 6).

Geralmente o mesitileno é empregado como agente expansor dos poros da MCM-41 (2). Este composto orgânico aumenta o diâmetro micelar ao alojar-se em seu centro hidrofóbico. Após a adição da sílica ao meio reacional, esta se condensa em torno das micelas expandidas, produzindo materiais com poros maiores que aqueles obtidos sem mesitileno. No entanto, não foi encontrado na bibliografia materiais mesoporosos com poros expandidos e que tenham empregado sílica pirolisada (Aerosil). As fontes de sílica geralmente empregadas são o silicato de sódio (7, 8), sílica coloidal (9) ou ortossilicato de tetraetila (10, 11). Nestes casos o mesitileno incorporado realmente produz materiais com estreita distribuição de tamanho de poros de grandes diâmetros.

O objetivo desse trabalho foi preparar a peneira molecular mesoporosa Si-MCM-41 a partir de um método de síntese otimizado e de baixo custo, variando-se a temperatura entre 100 e 150°C e o tempo de tratamento térmico entre 1 e 10 dias. Foi estudado também o efeito da adição do 1,3,5-trimetilbenzeno (mesitileno) no meio reacional na obtenção da peneira mesoporosa. Procurou-se verificar se o efeito expansor ocorre para o método de síntese deste trabalho.

Experimental

Síntese da Si-MCM-41

A Si-MCM-41 foi preparada utilizando-se o método de Cheng e colaboradores (6), aplicando-se algumas modificações para adequar a preparação às condições de trabalho de nosso laboratório. As amostras foram preparadas utilizando-se sílica pirolisada (Aerosil-380, Degussa), brometo de cetiltrimetilamônio, CTABr, (99,8% Sigma, Aldrich), hidróxido de tetrametilamônio, TMAOH.5H_2O , (Aldrich) e água desionizada. A composição do meio reacional foi:

1 SiO_2: 0,27 CTABr: 0,19 TMAOH: 40H_2O

O procedimento consistiu em dissolver-se o TMAOH e o CTABr em água desionizada, sob agitação a 60°C, até a obtenção de uma solução límpida. Após o resfriamento dessa solução até a temperatura ambiente, adicionou-se a fonte de sílica. Agitou-se a mistura obtida por mais 2 h. Em seguida permitiu-se o envelhecimento da mistura por 24 h à temperatura ambiente, sem agitação, durante o qual deve ocorrer uma despolimerização parcial da sílica. A seguir a mistura reacional foi transferida para autoclaves, sob pressão autógena, na qual foi realizado o tratamento térmico em diferentes temperaturas (100, 120 e 150 °C) e tempos (1 a 10 dias).

As amostras foram filtradas, lavadas com água desionizada e secas a 110°C por 24 h.

Síntese Si-MCM-41 com mesitileno

O procedimento de preparação é similar ao descrito anteriormente, com a diferença que se adicionou o mesitileno (MES) (97%, Aldrich) logo após a solubilização da solução contendo TMAOH e CTABr. As relações molares MES/CTABr empregadas foram: 0,4; 0,5; 0,7; 1,0 (2, 3). O tratamento térmico para estas amostras foi realizado a 150°C e tempo de síntese de 1 dia.

Calcinação

Para a remoção do surfactante ocluído nos poros, as amostras foram calcinadas, aquecendo-as numa velocidade de 2 °C/min sob fluxo de nitrogênio, até alcançar 540°C; a seguir o gás foi trocado para ar sintético, mantendo-se nesta temperatura por mais 10 h.

Caracterização

a) Difração de raios X a ângulos pequenos: Utilizou-se um difratômetro D-5000 (Siemens), método do pó, no intervalo 0,6° < 2θ < 10°. Utilizou-se a radiação CuKα (40 kV, 40 mA), filtro de níquel e velocidade de 0,6°/min.

b) Fisissorção de N_2: As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do N_2 líquido, usando-se um equipamento da Quantachrome Co. (Nova-1200). Antes da análise, cerca de 30 mg de amostra eram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 150°C por 2 h (12).

c) Microscopia Eletrônica de Varredura: As análises foram realizadas em um equipamento Zeiss modelo DSM 960, operando a 30 kV, 77 mA e distância de foco de 6 mm.

d) Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica: As análises foram realizadas com uma termobalança do tipo Therma Analyst 2100 (TA Instruments), utilizando-se 10 mg de material não calcinado, colocado em um cadinho de platina e em seguida aquecido sob fluxo de ar sintético para o intervalo de temperatura de 25 a 1000°C e uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Resultados e Discussão

Amostras Si-MCM-41

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas das amostras originais da Si-MCM-41 sintetizadas com 1, 3, 6 e 10 dias de tratamento térmico e temperatura de 100, 120 e 150°C.

Comparando-se os difratogramas obtidos com aqueles da literatura (2), pode-se dizer que os materiais correspondem à fase MCM-41. Os difratogramas

permitem afirmar que o método de síntese aqui empregado forneceu materiais bem organizados, com excelente resolução dos picos correspondentes à fase hexagonal, apresentando inclusive organização à longa distância, devido à presença dos picos relativos aos planos (110) e (200).

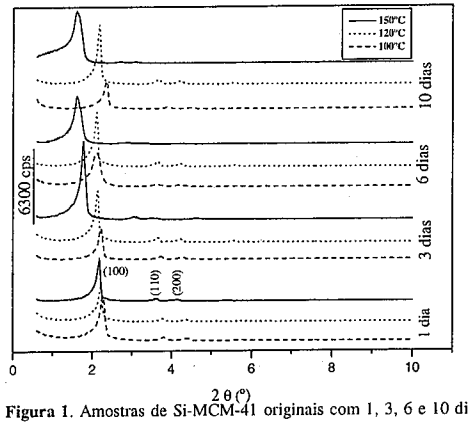


Figura 1. Amostras de Si-MCM-41 originais com 1, 3, 6 e 10 dias de tratamento térmico e temperatura de 100, 120 e 150°C.

Para as temperaturas de 100 e 120 °C a máxima organização da mesofase ocorre com 6 dias de síntese. A 150 °C, este tempo se reduz para 3 dias. Pode-se dizer então que ao se elevar a temperatura de síntese, reduz-se o tempo necessário para a obtenção de uma fase mesoporosa com melhor organização. Acima deste tempo ótimo para cada temperatura, a diminuição de organização do sistema é conseqüência da evolução da fase hexagonal no sentido de formar uma fase lamelar (6).

A Figura 2 vem confirmar estas observações. Pode-se verificar que ao aumentarmos o tempo de tratamento térmico ocorre um máximo no parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal (a_H) em torno de 6 dias, qualquer que seja a temperatura de síntese. Pode-se dizer que até 6 dias há a formação de partículas mais polimerizadas, levando ao aumento de a_H. Provavelmente há uma boa dissolução da fonte de sílica e construção da fase devido à alta relação OH^-/SiO_2. Contudo, longos tempos de síntese levam à redissolução do sólido, ou seja, a velocidade de dissolução supera a de condensação, diminuindo o grau de polimerização e o valor de a_H. Este comportamento está relacionado à evolução do sistema reacional, no qual o sólido evolui da fase MCM-41, para a fase lamelar, MFI e, finalmente, para a fase condensada cristobalita (6).

As isotermas de fisissorção de N_2 (não apresentadas) foram do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos (IUPAC). A histerese observada foi do tipo A (classificação de De Boer) (13) ou do tipo entre H1 e H2 (poros cilíndricos abertos nas extremidades) da classificação de Sing (14). As análises t-plot de adsorção ($P/P_0 < 0,3$) não revelaram a existência de microporos.

Na Tabela 1 são apresentadas as características texturais das amostras de Si-MCM-41 calcinadas. De uma forma geral, as áreas superficiais específicas são altas, entre 680 e 1055 m^2/g; o volume total de poros, acima de 0,75 cm^3/g, está de acordo com o que foi observado por outros autores (2, 17).

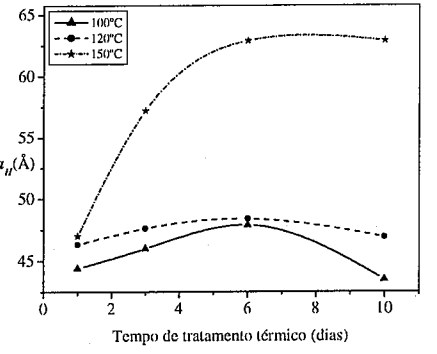


Figura 2. Variação do parâmetro a_H com a temperatura de tratamento térmico (amostras originais).

Tabela 1. Características texturais das amostras de Si-MCM-41 calcinadas sintetizadas com diferentes tempos e temperaturas de síntese.

T(°C)	Tempo (dias)	a_H (Å)	D_P (Å)	t (Å)	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)
100	1	44,0	27,1	16,9	960	0,86
	10	42,7	27,2	15,5	1013	0,87
120	1	42,2	25,7	16,5	909	0,77
	3	42,9	27,2	15,7	924	0,82
	6	46,4	28,6	17,8	1055	0,97
	10	42,7	28,7	14,0	943	0,84
150	1	50,8	30,4	20,4	874	0,81
	6	66,8	35,9	30,9	678	0,75
	10	-	37,0	-	784	0,84

a_H = parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal; D_P = diâmetro de poro (BJH); t = espessura de parede (=a_H-D_P) ; S_{BET} = área superficial específica (Método de BET); V_t = volume total de poros (raios menores que 500 Å (p/p_o=0,98)).

Os diâmetros de poros apresentaram um aumento com a temperatura, mas dependem do tempo de síntese. As

espessuras de parede são da ordem de 16 Å para as temperaturas de síntese de 100 e 120 °C e de até 30 Å para 150 °C. Observa-se uma tendência para o aumento da espessura de parede com o tempo de síntese, que pode ser explicado pela crescente polimerização da sílica. A 150 °C este processo é mais intenso, porém há uma tendência à formação da fase lamelar, distorcendo o valor obtido para o diâmetro de poros, área específica e volume de poros. Se o objetivo for a seleção do melhor material para aplicação em catálise, aquele que com as maiores espessuras de parede apresentam maior estabilidade estrutural e mecânica, ou seja, as amostras sintetizadas a 150 °C com tempo de síntese entre 1 e 6 dias.

Na Figura 3 são apresentados os gráficos da análise térmica diferencial e termogravimétrica para uma amostra não calcinada, com 6 dias de tratamento térmico a 150°C. Foram observados picos em 242 e 340 °C, além de um ombro em 283 °C. O pico em 242 °C e o ombro em 283 °C correspondem à degradação do surfactante, enquanto o pico em 340 °C corresponde à combustão do resíduo, relacionado a um pequeno, mas nítido pico exotérmico.

A perda de massa total da amostra no intervalo de 25 a 1000 °C foi de 40% da massa total. A perda que corresponde à dessorção da água fisissorvida entre os aglomerados de partículas (abaixo de 150 °C) foi em torno de 5%. Occelli (15) afirma que a perda de massa na região de 150 até aproximadamente 300°C é atribuída a perdas de cadeias alquila da decomposição das micelas e perdas de água ocluída na interface orgânico / inorgânico. Acima de 300 °C ocorre a combustão do surfactante e de compostos orgânicos residuais e, em conseqüência, uma perda de massa pode ser observada acompanhada de um pico exotérmico em torno de 340 °C. Assim, a perda de massa correspondente ao composto orgânico ocluído é em torno de 31%. Acima desta temperatura, a perda é pequena e corresponde à condensação dos grupos silanóis, próxima a 4%. Podemos observar que acima de 450 °C os processos que envolvem a queima do surfactante foram concluídos.

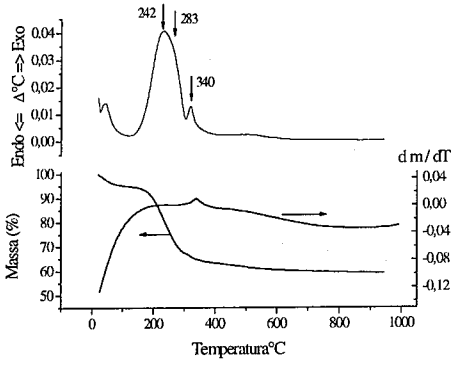


Figura 3. Análise térmica diferencial para a amostra de Si-MCM-41 com 6 dias de tratamento térmico a 150°C.

A Figura 4 apresenta uma micrografia de varredura, aumentada 1000 vezes, obtida para uma amostra de Si-MCM-41 com 6 dias de tratamento térmico e 150°C. Pode-se observar que a morfologia dos grãos é homogênea e uniformemente distribuída. Estes grãos têm em média 8 μm, constituídos por pequenas partículas de dimensões nanométricas. Os grãos são isolados ou intercrescidos, com morfologia aproximadamente esférica a elipsoidal, diferente do esperado hábito hexagonal da MCM-41. Este tipo de morfologia está relacionado à grande supersaturação do meio reacional, que leva ao rápido crescimento e aglomeração de partículas, não permitindo uma organização que permita a manifestação do hábito hexagonal.

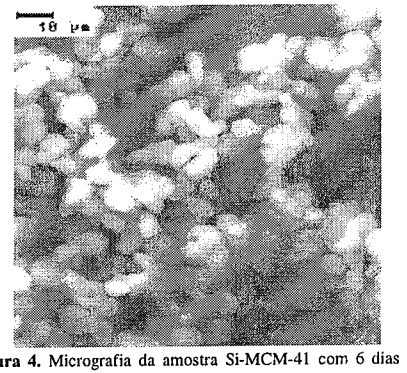


Figura 4. Micrografia da amostra Si-MCM-41 com 6 dias de tratamento térmico a 150°C.

Amostras Si-MCM-41 com mesitileno

Na Figura 5 são apresentados os difratogramas das amostras originais da Si-MCM-41 sintetizadas com

adição de mesitileno, 1 dia de tratamento térmico a 150°C e com relações molares MES/CTABr de 0,4 a 1,0. Selecionou-se as amostras sintetizadas com 1 dia de síntese para a análise pois, como discutido anteriormente, estas amostras apresentaram as melhores características texturais. Comparando-se os difratogramas obtidos com aqueles da literatura (2), conclui-se que a fase MCM-41 foi obtida nestas condições de síntese.

Diferente do que foi observado para as amostras de Si-MCM-41 sem adição de mesitileno, somente dois picos de difração são observados. O pico mais intenso corresponde à reflexão dos planos (100) e o segundo à superposição dos picos relacionados aos planos secundários. Pode-se dizer que a organização a mais longa distância é afetada pela presença do mesitileno durante a formação do sólido (16). Outro aspecto que deve ser destacado é o alargamento do pico (100), apesar das grandes intensidades observadas. Este alargamento está relacionado à uma maior heterogeneidade de distâncias interplanares (d_{100}) e de diâmetros de mesoporos. Observa-se que ao aumentarmos a relação MES/CTABr há um deslocamento dos picos relativos ao plano (100) para ângulos 2θ menores, ou seja, com o aumento do teor de mesitileno no meio reacional tem-se materiais com maiores espaçamentos interplanares ou maiores parâmetros da rede hexagonal (a_H), o que indica que a expansão de poros também ocorre quando emprega-se a sílica pirolisada na síntese da Si-MCM-41.

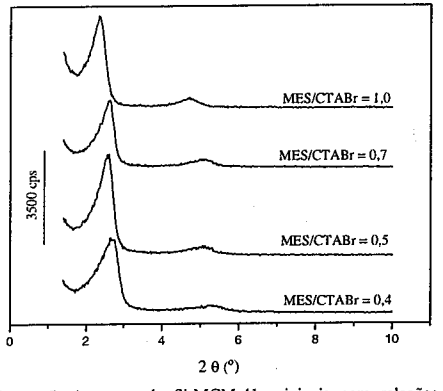


Figura 5. Amostras de Si-MCM-41 originais com relações molares de MES/CTABr 0,4; 0,5; 0,7 e 1,0; 1 dia de tratamento térmico a 150°C.

Na Tabela 2 são apresentados alguns resultados para as amostras sintetizadas com mesitileno. Aumentando-se a relação MES/CTABr de 0,4 até 1,0, o aumento no parâmetro de rede foi de 5 Å, semelhante à variação observada por Beck e colaboradores (2), que obtiveram nesta mesma faixa de relações MES/CTABr, uma variação de 6 Å. Pode-se dizer então que tanto para as amostras deste trabalho como para aquelas sintetizadas por estes autores, o mesitileno expandiu as micelas na mesma proporção. No entanto, os parâmetros de rede aqui obtidos (entre 38,5 e 43,4 Å) foram menores que aqueles obtidos por Beck (2) (entre 49,5 e 55,5 Å). Possivelmente a sílica pirolisada não permite a fácil polimerização da mesofase com poros expandidos, levando a menores parâmetros de rede.

Ainda nesta tabela temos os diâmetros de poro, áreas superficiais específicas e volume total de poros para amostras com relação MES/CTABr entre 0,0 e 1,0. O aumento do teor de mesitileno leva a áreas superficiais e volumes de poro decrescentes, o que significa que o mesitileno prejudica a organização do sistema hexagonal.

Tabela 2. Amostras de Si-MCM-41 com expansão de poros.

MES/CTABr	a_H (Å)*	D_P (Å)	V_t (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)
0,0	-	30,4	0,81	874
0,4	38,5	32,8	0,59	861
0,5	39,3	-	-	-
0,7	39,4	-	-	-
1,0	43,4	38,6	0,51	757

*amostras originais

Conclusões

O método de síntese proposto foi efetivo na preparação da Si-MCM-41. Para as temperaturas de 100 e 120 °C a máxima organização da mesofase ocorre com 6 dias de síntese. A 150 °C, este tempo se reduz para 3 dias. Portanto o tempo e a temperatura de tratamento de térmico são importantes no controle dos parâmetros texturais estudados. A maior espessura de parede encontrada foi para a amostra tratada a 150 °C e tempo entre 1 e 6 dias. A morfologia observada para a amostra reflete um mecanismo de aglomeração que fornece partículas de dimensões homogêneas, mas que depende da fonte de sílica e da supersaturação do meio, não permitindo a visualização do hábito hexagonal.

O mesitileno expandiu os poros da Si-MCM-41 sintetizada com sílica pirolisada. Aumentando-se o teor de mesitileno no meio reacional há a um aumento nos diâmetros dos mesoporos. No entanto, os parâmetros de rede são menores do que quando se utiliza outras fontes de sílica. A adição do agente expansor ao meio reacional diminui a organização da estrutura à mais longa distância, ou seja, a expansão do diâmetro micelar é acompanhado de uma maior dificuldade de organização da mesofase.

Agradecimentos

Agradecemos à CAPES, FAPESP (Proj. 01/07621-3), ao PET-EQ-UFSCar pelas bolsas de pesquisa. Ao PRONEX e à FINEP pelo auxílio financeiro. À Profa. Dra. Heloise de O. Pastore (UNICAMP) pelas análises de DRX.

Referências Bibliográficas

1. IUPAC manual of symbols and terminology *Pure Appl. Chem.* **1978**, 31, 578.
2. J. S. Beck; J. C. Vartulli; W. J. Roth *J. Am. Chem. Soc.*, **1992,** *114*, 10834.
3. J. L. Blin; B. L Su *Langmuir*, **2002,** *18*, 5303.
4. M. Ziolek; I. Nowad *Zeolites*, **1997**, *18*, 356.
5. X.Chen; L.Huang; Q. Li; *J. Phys. Chem. B*, **1997,** *101*, 8460.
6. C. F. Cheng; D. H. Park; Klinowski *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, *93*, 193.
7. J.L. Blin; C. Otjaques; G.Herrier; B.-L. Su *Langmuir*, **2000**, *16*, 4229.
8. J.L. Blin; B.-L. Su *Langmuir*, **2002**, *18*, 5303.
9. B. Lindlar; A. Kogelbauer; P.J. Kooyman; R. Prins *Microp. Mesop. Mater.*, **2001**, *44-45*, 89.
10. A. Davidson *Current Opn. Coll. Interf. Sci.*, **2002**, *7*, 92.
11. E. L. Gomes, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
12. R.Schimdt; E. W. Hansen; M. Stocker *J. Am. Chem. Soc.*, **1995,** *117*, 4049.
13. J.H. De Boer; B.G. Linsen; T.J. Osinga *J. Catal.*, **1965,** *4 (6)*, 643.
14. K.S.W. Sing. *Chem. Ind.* **1968**, *44*, 1520.
15. M. L. Occelli; S. Biz; A. Auroux *App. Catalysis A: General*, **1999**, *183*, 231.
16. C.J. Brinker. *Curr. Opin. Sol. State & Mater. Sci.*, **1996**, *1*, 798.
17. C.T. Kresge; M.E. Leonowicz; W.J. Roth; et alii. *Nature*, **1992**, *359*, 710.

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

Efeito da modificação da acidez da zeólita HZSM5 na hidroconversão do n-heptano e do n-decano

Roberto Carlos Pontes Bittencourt[1*], Yiu Lau Lam[2], , Martin Schmal[3]

*1)PETROBRAS/CENPES/Hidroprocessamento e Processos Especiais; 2)PETROBRAS/CENPES/Tecnologia de FCC; 3) Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro *Cidade Universitária Q.7 – Ilha do Fundão – CEP 21949-900 – Rio de Janeiro – RJ rcarlospb@.petrobras.com.br*

Resumo-Abstract

A hidroisomerização do n-heptano e do n-decano foi investigada sobre misturas físicas de Pt/Al_2O_3 e zeólita HZSM5 em temperaturas de 230 a 290°C e a pressão atmosférica. As propriedades ácidas da zeólita HZSM5 foram modificadas por impregnação com ácido fosfórico; troca iônica com lantânio, cálcio ou lítio. A acidez das amostras foi caracterizada pela reação de craqueamento do n-hexano, pela dessorção de amônia a temperatura programada (TPD) e por IR de piridina. Foi observado que a redução da acidez forte por troca iônica com cálcio e lítio acarreta o aumento da seletividade em isômeros totais. Estes resultados foram explicados considerando-se que a redução da acidez forte acarreta a redução da taxa de craqueamento dos isômeros biramificados. Por outro lado, a redução da acidez forte da zeólita HZSM5 por impregnação por ácido fosfórico ocasionou a redução da seletividade para isômeros, o que foi explicado pelo aumento das restrições difusionais.

The hydroisomerization of n-heptane and n-decane was investigated over physical mixtures of Pt/Al_2O_3 and HZSM5 zeolite at 230–290°C and atmospheric pressure. The acidity of H-ZSM5 zeolite was changed by impregnation with phosphoric acid; ionic exchange with lanthanum, calcium or lithium. The acidity was characterized by n-hexane cracking, temperature programmed dessorption of ammonia and adsorption of pyridine monitored by infrared measurements. The acid strength was reduced by calcium and lithium ion exchange. Simultaneously the isomer selectivity increased for both reactions. This was explained by the reduction of di-branching cracking. However, the acid strength reduction by modification of HZSM5 with phosphorus decreases the isomer selectivity. This was explained by increasing diffusional restrictions.

Introdução

Uma das etapas do processo de produção de óleos lubrificantes é a remoção de n-parafinas ("dewaxing"). Esta etapa pode ser efetuada utilizando-se solventes, tais como a metil-isobutil-cetona ou misturas de metil-etil-cetona e tolueno, ou utilizando-se catalisadores à base de zeólitas contendo uma fase desidrogenante (como metais nobres).

Os processos catalíticos para remoção de n-parafinas respondiam por 6% da capacidade mundial de produção em 1995 com expectativa de crescimento acelerado. Processos comerciais são oferecidos pela BP, utilizando mordenita (12 MR), pela Mobil, utilizando zeólitas do tipo ZSM5 e pela Chevron utilizando ZSM5 e/ou peneiras moleculares do tipo SAPO (1). Neste processo ocorre o hidrocraqueamento seletivo das n-parafinas, fazendo uso da propriedade conhecida como seletividade de forma das zeólitas, resultando numa perda de rendimento em óleos lubrificantes proporcional ao teor de n-parafinas presente. Uma alternativa para aumentar o rendimento seria isomerizar parte nas n-parafinas presentes na carga (1).

Uma limitação para o uso industrial dos processos de hidrodesparafinação catalítica é o fato dos catalisadores comerciais serem fornecidos somente por licença. É de grande importância, portanto, o desenvolvimento de processos baseados em zeólitas disponíveis no mercado, tais como a zeólita HZSM5.

Vários autores têm observado que a zeólita ZSM5 apresenta uma baixa seletividade para hidroisomerização de n-parafinas. Por exemplo, a ordem observada do máximo rendimento em isômeros tem sido: a) PtHY > PtHM > PtHZSM5 na hidroconversão do n-hexano (3) e b) PtUSY > PtBeta > PtZSM5 na hidroconversão do n-heptano (4). As zeólitas ZSM5 apresentaram ainda os menores valores de seletividade a isômeros dentre o conjunto de Pt/NaBeta, HY, SiO_2-Al_2O_3 e SAPO11 para a hidroisomerização do n-octano (5) ou entre as zeólitas Y, USY, Beta, mordenita e ZSM22 para a hidroisomerização do n-heptano (6).

A baixa seletividade em isômeros, observada quando do uso de ZSM5, é explicada por alguns autores como sendo devido às limitações difusionais impostas pela estrutura desta zeólita. É proposto (6,7) que isômeros biramificados podem ser formados nos espaços maiores oriundos da interseção dos canais da zeólita ZSM5, mas estes isômeros não poderiam se difundir para fora dos poros devido a restrições estéricas sendo, conseqüentemente, craqueados. Alternativamente, outros autores propõem que a baixa seletividade em isômeros é provocada pela elevada força ácida desta zeólita (8).

O objetivo do presente trabalho é investigar o efeito da alteração da acidez da zeólita HZSM5 por troca iônica com cátions não redutíveis e por impregnação com acido fosfórico sobre a atividade e principalmente a seletividade da hidroisomerização do n-heptano e do n-decano, tomados como n-parafinas modelo.

Experimental

A introdução do fósforo na zeólita HZSM5 (Degussa, KM 607) em teores de 1, 2 e 4%p/p foi efetuada por impregnação com uma solução aquosa de ácido fosfórico (Grupo Química; H_3PO_4, > 85 %p/p, PA), utilizando-se razão entre a massa de solução e a massa de zeólita de 1.0 e as concentrações de ácido fosfórico necessárias para se obter os teores de fósforo desejados no produto final. O excesso de solução foi evaporado entre 70 a 80°C por 24 horas sob vácuo e a seguir a 130-140°C por 1.5h. As amostras secas foram então calcinadas a 450°C por 4.5 h ao ar em leito de espessura máxima de 0.5cm.

A introdução de lantânio, cálcio ou lítio foi efetuada por troca iônica utilizando-se solução aquosa 0.23 M de $La(NO_3)_3.6H_2O$ (Aldrich), 1M de $LiNO_3$ (VETEC) e 1M de $LiNO_3$ (VETEC), respectivamente. As condições de troca iônica utilizadas foram: a) refluxo por 4 horas e razão massa da solução/ massa de zeólita de 10 g/g, para a troca com cálcio e lítio e de 20 g/g, para troca iônica com lantânio (4 trocas sucessivas); b) a troca iônica com lítio foi efetuada a temperatura ambiente. Seguiu-se a etapa de lavagem com água desmineralizada, secagem por 24 h a 130-140 °C e calcinação a 450 °C por 4.5h.

As amostras de zeólita HZSM5 modificadas foram misturadas mecanicamente na proporção de 1:1 (p/p) com uma amostra de Pt/Al_2O_3, contendo 1% Pt, preparada segundo descrição reportada anteriormente (9) e testadas na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano. A mistura mecânica entre a fase desidrogenante e a fase ácida foi utilizada de forma a evitar a variação da dispersão da fase metálica entre os diversos catalisadores ou uma possível interação da Pt com outros elementos presentes (ex: com o fósforo) o que dificultaria a interpretação dos resultados. Este tipo de estratégia tem sido adotado na literatura (ex: 10).

A hidroisomerização do n-heptano foi realizada a pressão atmosférica, temperaturas entre 230 a 290 °C e razão molar H_2/n-C7 de 56. Antes da reação os catalisadores foram pré-tratados em fluxo de hidrogênio a 150 °C por 30 minutos, seguido de patamar a 350 °C por 2 horas. A hidroisomerização do n-decano foi realizada nas mesmas condições alterando-se somente a razão molar H_2/n-C10 para 760 mol/mol. As curvas de conversão versus seletividade foram obtidas pela variação da velocidade espacial. A atividade foi estimada com base na constante aparente da taxa de reação considerando-se cinética de 1ª ordem. Para facilidade de comparação foi considerada uma atividade de 100 para a amostra HZSM5 e as demais, tomadas como atividade relativa a esta amostra.

A acidez das amostras foi caracterizada por TPD de amônia e IR de piridina, como descrito anteriormente (9), e pela reação de craqueamento do n-hexano. O craqueamento do n-hexano (Aldrich) foi realizado em unidade de micro-atividade operando a pressão atmosférica, temperatura de 450 °C e concentração de n-hexano de 6.8% v/v em fluxo de nitrogênio. Antes da reação, os catalisadores foram pré-tratados em fluxo de nitrogênio a 150 °C por 30 minutos, seguido de patamar de 500 °C por 40 minutos. A constante aparente da taxa de reação foi obtida considerando-se cinética de 1a ordem. Os catalisadores foram também caracterizados por difração de raios X, adsorção do nitrogênio (BET), absorção atômica e quimissorção de hidrogênio.

Resultados e Discussão

A introdução de fósforo por impregnação acarretou uma redução linear na área superficial e no volume de microporos da zeólita HZSM5. A troca iônica da zeólita HZSM5 com lantânio e cálcio provocou somente pequenas alterações texturais (tabela 1), enquanto a troca iônica com lítio tendeu a reduzir a área microporosa e o volume de microporos.

A introdução de fósforo na faixa de 1 a 4% p/p na zeólita HZSM5 acarretou a redução da acidez forte de Bronsted, como caracterizado pela reação de craqueamento do n-hexano (tabela 2) e IR de piridina (tabela 3). Observa-se ainda um aumento da acidez média por TPD de amônia (tabela 2). Estes resultados estão de acordo com a literatura (11).

A introdução de lantânio não acarretou uma alteração significativa na atividade de craqueamento do n-hexano, o que estaria de acordo com a pequena variação dos sítios ácidos fortes medidos por TPD de amônia (Lewis + Bronsted) e por IR de piridina (Bronsted) (tabelas 2 e 3, respectivamente). Outros autores também têm observado

uma pequena variação na acidez pela introdução de lantânio por troca iônica (12).

A introdução do lítio acarretou uma significativa redução da acidez forte, como medido pela atividade de craqueamento do n-hexano (tabela 2). Existem poucos estudos na literatura sobre troca iônica de zeólitas com sais de lítio. Em zeólitas HZSM5, tem sido reportado que a introdução de lítio reduz a acidez "forte" e aumenta a "acidez média" (13).

A introdução de cálcio acarretou uma significativa redução na atividade de craqueamento do n-hexano, o que indicaria uma redução na acidez forte de Bronsted. No entanto, o mesmo não pode ser concluído analisando-se a acidez pelas técnicas de TPD de amônia (tabela 2) e por IR de piridina (tabela 3). A literatura considera que a troca iônica com cálcio reduz a acidez forte das zeólitas (14).

Tabela 1. Propriedades das amostras testadas.

	DRX %	Área (m2/g)	Área microp. (m2/g)	Volume microporos (cm3/g)	Teor do elem. %p/p
HZSM5	100	363	346	0.164	-
P(1)HZSM5	91	276	261	0.125	1,0
P(2)HZSM5	88	247	232	0.111	2,0
P(4)HZSM5	50	102		0.044	4,0
LaHZSM5	102	342	341	0.155	0,3
CaHZSM5	98	343	323	0.155	0,5
LiHZSM5	99	290	274	0.130	

Tabela 2. Caracterização das amostras de HZSM5 por TPD de amônia e craqueamento do n-hexano.

	Acidez fraca	Acidez média	Acidez forte	Acidez total	Kapp n-C6
HZSM5	1.14	0.39	1.51	3.0	126
P(1)HZSM5	0.71	0.77	0.18	1.8	25
P(2)HZSM5	0.72	0.94	0.09	1.7	13
P(4)HZSM5	-	-	-	-	1
LaHZSM5	1.18	0.43	1.60	3.2	134
CaHZSM5	1.22	0.31	1.75	3.3	50
LiHZSM5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.4

Acidez em µmol/m², definindo-se os sítios ácidos como sendo fracos, médios ou fortes em função da temperatura máxima de dessorção da amônia ocorrer entre 200 a 300 °C, 300 a 400 °C e acima de 400 °C, respectivamente. Kapp = constante aparente da taxa de reação do craqueamento do n-hexano em l/s.m² x 10E⁷ a 450°C. Desvio padrão no valor de Kapp estimado em 8%.

Tabela 3. Caracterização das amostras de HZSM5 por IR de piridina adsorvida.

	T = 200°C		T = 350°C	
	Bronsted	Lewis	Bronsted	Lewis
HZSM5	1.25	0.18	1.12	0,07
P(1)HZSM5	0.53	0.10	0.46	0,03
P(2)HZSM5	0.71	0.13	0,30	0.05
P(4)HZSM5	0.06	0.01	0.01	0.00
LaHZSM5	1,18	0,27	1,08	0,11
CaHZSM5	1,34	0,87	1,23	0,30

Acidez em µmol/m² em função da temperatura de dessorção. Acidez na temperatura de dessorção de 350°C considerada como sendo acidez de Brosnted forte.

Os resultados de atividade da reação de hidroisomerização do n-heptano e do n-decano (estimadas pela constante aparente de 1ª ordem) são apresentados na tabela 4. A atividade de conversão do n-decano foi superior a observada para o n-heptano, o que está de acordo com a literatura (ex: 15).

Tabela 4. Atividades relativas de craqueamento do n-hexano (450°C, 1atm) e hidroisomerizaçao do n-heptano e do n-decano (230°C, 1 atm). Atividade da amostra HZSM5 definida como sendo 100.

	At. nC6	At. nC7	At. nC10	At.nC7/A
HZSM5	100	100	100	4
P(1)HZSM5	20	102	84	3
P(2)HZSM5	10	55	166	10
P(4)HZSM5	0.8	79	112	5
LaHZSM5	106	133	225	6
CaHZSM5	40	68	217	11
LiHZSM5	0.3	35	45	4

Para as amostras submetidas a troca iônica, a ordem de atividade para a hidroisomerização do n-heptano seguiu a ordem de acidez forte mensurada pelo craqueamento do n-hexano: LaHZSM5 > HZSM5 > CaHZSM5 > LiHZSM5; enquanto para a hidroisomerização do n-decano, a amostra contendo cálcio foi mais ativa do que a amostra original: LaHZSM5 ~ CaHZSM5 > HZSM5 > LiHZSM5. Para as amostras impregnadas com fósforo observa-se que a atividade de hidroisomerização do n-heptano tende a ser pouco influenciada pelo teor de fósforo, enquanto a atividade de hidroisomerização do n-decano passa por um máximo em torno de 2% p/p de fósforo (tabela 4). Estes resultados provavelmente são influenciados por diferenças de reatividade entre o n-heptano e o n-decano, diferenças na distribuição entre os sítios ácidos fortes e médios e por alterações nas propriedades de adsorção da zeólita. Como enfatizado em várias propostas recentes para explicar a diferença de

atividade entre zeólitas, uma maior entalpia de adsorção resulta num aumento da concentração dos reagentes dentro dos poros e conseqüentemente leva a uma maior atividade de hidroisomerização (16). Com base nos resultados mostrados na tabela 4 podemos afirmar que é possível se ter uma elevada atividade de hidroisomerização, mesmo após uma substancial redução da acidez forte.

A redução da acidez forte da zeólita HZSM5 por troca iônica com lítio e, em menor extensão, com cálcio, acarretou o aumento da seletividade para isômeros totais na reação de hidroisomerização do n-heptano (figura 1) e do n-decano (figura 2). Por outro lado, a introdução de lantânio, que não afetou em grande extensão a acidez da zeólita HZSM5, tendeu a reduzir a seletividade em isômeros. Estes resultados podem ser racionalizados considerando-se que a seletividade em isômeros da zeólita HZSM5 pode ser substancialmente incrementada pela redução da acidez forte. Para se investigar se o efeito preponderante seria a redução da força ácida ou a redução do número de sítios ácidos fortes, a zeólita HZSM5 foi testada em mistura mecânica com diferentes proporções da fase desidrogenante Pt/Al_2O_3 na reação de hidroisomerização do n-heptano. Os resultados mostram que a seletividade em isômeros não é influenciada para teores iguais ou acima de 50% p/p da fase desidrogenante (figura 3). Estes resultados mostram que a redução da força ácida da zeólita HZSM5 é o fator decisivo para o aumento da seletividade em isômeros para as amostras trocadas com cálcio e lítio.

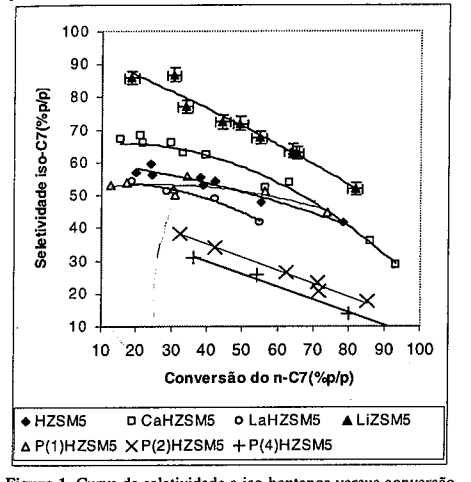


Figura 1. Curva de seletividade a iso-heptanos versus conversão (T=230°C, P=1atm e H_2/n-heptano de 56 mol/mol) para zeólitas HZSM5 em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3. Obs: Para a amostra de LiZSM5 os valores correspondem a temperaturas entre 230 a 260°C.

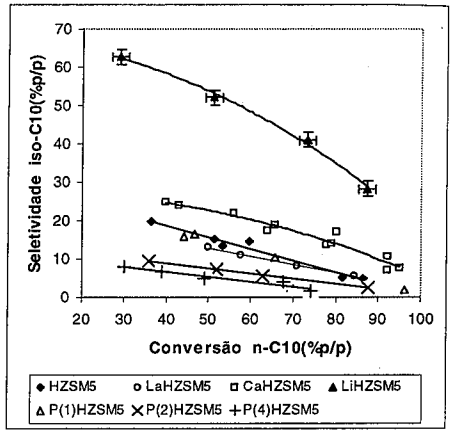


Figura 2. Curva de seletividade a iso-decanos versus conversão (T=230°C, P=1atm e H_2/n-decano de 759 mol/mol) para zeólitas ZSM5 em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

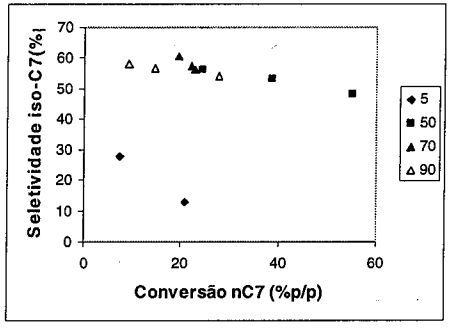


Figura 3. Influência do teor da fase Pt/Al_2O_3 (entre 5 e 90%p p/) em mistura mecânica com a zeólita HZSM5 na seletividade da reação de hidroisomerização do n-heptano (230°C, 1 atm).

Por outro lado, a redução da acidez forte da zeólita HZSM5 por impregnação com ácido fosfórico acarretou a redução da seletividade na hidroisomerização do n-heptano (figura 1) e do n-decano (figura 2) para teores de 2 e 4%p/p e teve pouca influência para o teor de 1% p/p de fósforo. Para racionalizar estes resultados, aparentemente contraditórios, temos de considerar a contribuição relativa da acidez e dos efeitos difusivos na zeólita HZSM5 sobre as taxas de craqueamento.

A análise da curva de distribuição de produtos, na hidroisomerização do n-heptano, mostra que os isômeros mono-metil-ramificados são formados preferencialmente (figuras 3-5), o que está de acordo com estudos anteriores (17). Os produtos bi-ramificados foram formados em pequena quantidade e não se observou a formação de produtos tri-ramificados ou etil-ramificados.

A baixa formação de bi-ramificados sobre zeólitas de poros médios, como a HZSM5, é atribuída à ocorrência de restrições estéricas e/ou difusionais. É proposto por alguns autores que os isômeros bi-ramificados podem ser formados na interseção dos canais da zeólita ZSM5, mas sofreriam forte restrição para se difundir para fora dos poros sendo, conseqüentemente, craqueados (6). Sobre todos os catalisadores, os produtos leves observados foram em sua maior parte (> 95%) propano e iso-butano formados em proporção equimolecular, o que pelo mecanismo de craqueamento do tipo β-cisão (6) indica que a maioria dos produtos leves é oriunda do craqueamento dos produtos bi-ramificados sobre todos os catalisadores testados.

A redução da acidez forte por troca iônica com cálcio e principalmente com lítio acarretou o aumento da seletividade para mono-ramificados e a redução da seletividade para produtos leves. A fração bi-ramificada continuou sendo formada em pequena quantidade, mas é possível observar um aumento significativo desta fração para a amostra submetida a troca iônica com lítio (figura 5). Estes resultados podem ser racionalizados, considerando que a redução da força ácida reduz a taxa de craqueamento dos isômeros bi-ramificados. Com a redução da força ácida, os hidrocarbonetos bi-ramificados teriam mais tempo para se difundir ao exterior dos poros e/ou se transformarem em mono-ramificados, que são menos sujeitos ao craqueamento (18) ou a restrições difusionais nos poros da zeólita HZSM5 (6). O efeito global seria portando uma redução na seletividade a produtos leves e um aumento na formação de mono-ramificados, o que estaria de acordo com o observado experimentalmente (figuras 3-5).

A introdução do fósforo acarretou a redução da acidez forte (tabela 1 e 2). No entanto, diferentemente do observado para a redução da acidez forte por troca iônica com cálcio e lítio, observou-se a redução da seletividade em isômeros totais (figuras 1 e 2). Podemos propor que este fato ocorra devido ao fósforo aumentar as restrições difusionais aos produtos bi-ramificados na zeólita de poros médios HZSM5. O aumento das restrições difusionais contrabalançaria o efeito benéfico da redução da acidez, com o resultado final sendo a redução da seletividade. De acordo com esta proposta, os autores observaram o aumento da seletividade em isômeros para a redução da acidez forte por impregnação com ácido fosfórico na zeólita HBeta, que é menos sujeita a restrições difusionais (19).

O efeito da temperatura sobre a distribuição de produtos foi estudado na faixa de 230 a 290°C. O aumento da temperatura acarretou a redução da seletividade em isômeros totais para as amostras HZSM5, LaHZSM5 e CaHZSM5, enquanto não afetou significativamente a seletividade para as amostras contendo fósforo ou lítio (exemplos nas figuras 6 e 7).

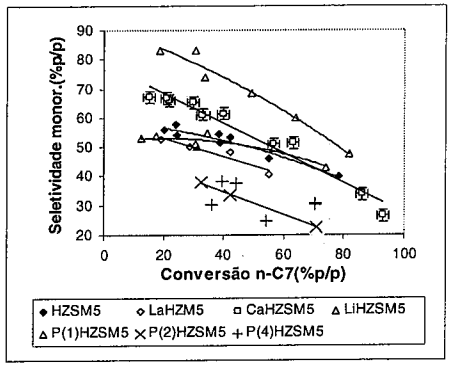


Figura 3. Seletividade para mono-ramificados na hidroisomerização do n-heptano (230°C e 1 atm) sobre zeólitas HZSM5 em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

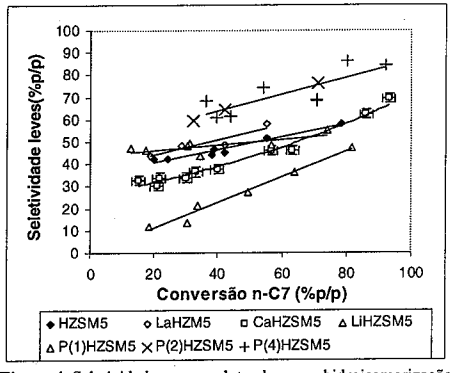


Figura 4. Seletividade para produtos leves na hidroisomerização do n-heptano (230°C e 1 atm) sobre zeólitas HZSM5 em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

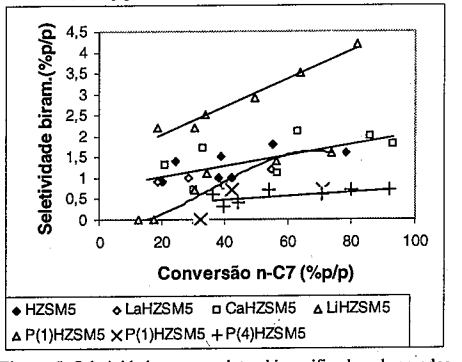


Figura 5. Seletividade para produtos bi-ramificados observados na hidroisomerização do n-heptano (230°C e 1 atm) sobre zeólitas HZSM5 em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

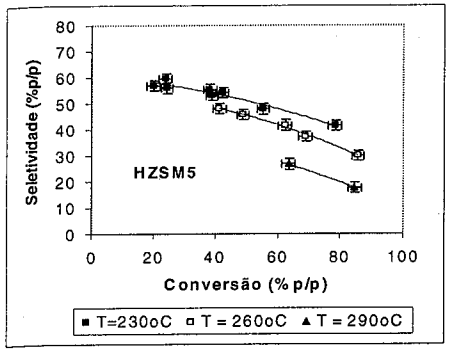


Figura 6. Efeito da temperatura sobre a seletividade em isômeros na hidroisomerização do n-heptano sobre zeólita HZSM5 em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

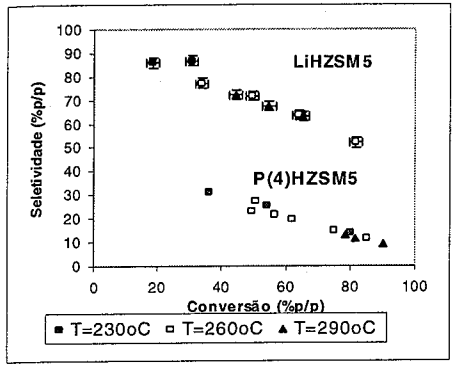


Figura 7. Efeito da temperatura sobre a seletividade em isômeros na hidroisomerização do n-heptano sobre zeólita LiHZSM5 e P(4)HZSM5 em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

Os resultados da variação da seletividade em isômeros com a temperatura de reação (figuras 6 e 7) sugerem que a energia de ativação para as reações de craqueamento e isomerização sejam similares sobre os sítios ácidos de menor força ácida observados sobre PHZSM5 e LiHZSM5.

Conclusões

A troca iônica da zeólita HZSM5 com lítio e com cálcio acarreta o aumento da seletividade na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano, enquanto a impregnação com ácido fosfórico acarreta a redução da seletividade.

Na zeólita HZSM5, a redução da acidez forte, desde que não se introduzam restrições difusionais significativas, contribui para o aumento da seletividade em isômeros.

Agradecimentos

Meus agradecimentos a Bianca Durant Alt dos Reis e a Tâmara Lúcia Pacheco de Matos pela realização de vários experimentos.

Referências Bibliográficas

1. S. Sivasanker, A. V. Ramaswamy and P. Ratnasamy, *Applied Catalysis A: General*, **1996**, *138*, 369.
2. R.J. Taylor e R.H. Petty, *Applied Catalysis A: General*, **1994**, *119*, 121.
3. K-J. Lee e H-K. Rhee, *Studies in Surface Sciente and Catalysis*, **1995**, *98*, 169.
4. I.Wang, Y-J Chang, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1995**, *l92*, 155.
5. S.J..Miller, Symposium on New catalytic chemistry utilizing molecular sives, ACS, **1993**, 22.
6. S. Gopal, G. Smirniotis, *Journal of Catalysis*, **2004**, *225*, 278
7. A. Lugstein, A.Jentys, H. Vinek, , *Applied Catalysis A: General* , **1999**, *176*, 119.
8. J. A. Martens . e P.A. Jacobs, **Zeolites**, **1986**,*6*, 334.
9. R.C.P. Bittencourt, Y.L.Lam, M.Schmal, C.P. Bittencourt in Anais do 11° Congresso Brasileiro de Catálise, Bento Gonçalves, **2001**, *2*, 984.
10. T.F Degnam e C.R. Kennedy, *AICHE Journal*, **1993**, *39*, n°4, 607.
11. J.A.Lercher e G. Rumplmayr, Applied Catalysis, 1986, 215-222.
12. P. Tynjala, T.T. Pakkanen, *Journal of Catalysis A: Chemical*, **1996**, *110*, 153.
13. H. Sato, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1997**, *39*, n° 4, 395.
14. J.A. Rabo,., Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS Monograpy , **1976**, *171*, 467.
15. G.F. Froment, *Catalysis Today*, **1987**, *1*, 455.
16. J.F. Denayer, G.I.V.Baron, W. Souverijns, J.A. Martens e P.A. Jacobs, Ind. Eng. Chem. Res., **1997**, *36*, 3242.
17. J. Weitkamp, P.A. Jacobs e J.A..Martens, *Zeolite*, **1983**,*8*, 123.
18. F..Alvares, F.R.Ribeiro, G.. Perot, C. Thomazeau, E M.Guisnet, *Journal of Catalysis*, **1996**, *162*, 179.
19. R.C.P. Bittencourt, Y.L.Lam, M.Schmal, C.P. Bittencourt, Submetido ao 13° Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, **2005**.

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

Efeito da troca iônica com lítio em zeólitas HZSM5, HBeta e HUSY na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano

Roberto Carlos Pontes Bittencourt[1*], Yiu Lau Lam[2], Martin Schmal[3]

*1)PETROBRAS/CENPES/Hidroprocessamento e Processos Especiais; 2)PETROBRAS/CENPES/Tecnologia de FCC; 3) Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro *Cidade Universitária Q.7 – Ilha do Fundão – CEP 21949-900 – Rio de Janeiro – RJ rcarlospb@.petrobras.com.br*

Resumo-Abstract

A hidroisomerização do n-heptano e do n-decano foi investigada sobre misturas físicas de Pt/Al_2O_3 com zeólitas H-ZSM5, HBeta e HUSY modificadas por troca iônica com lítio em temperaturas de 230 a 290°C e a pressão atmosférica. A acidez foi caracterizada pela reação de craqueamento do n-hexano. A introdução de lítio acarretou em todas as zeólitas a redução da acidez forte e o aumento da seletividade em isômeros totais. Estes resultados foram explicados considerando-se que a redução da acidez forte acarreta a redução da taxa de formação e de craqueamento dos isômeros biramificados.

The hydroisomerization of n-heptane and n-decane at 230–290°C and atmospheric pressure was investigated over physical mixtures of Pt/Al_2O_3 and H-ZSM5, HBeta and HUSY zeolites changed by exchange ionic with lithium. The acidity was characterized by n-hexane cracking. For all zeolites the modification with lithium decreases the acid strength and increases the total isomerization selectivity. This was attributed to less formation of multiplicity branched products and at the same time the less cracking of these products formed.

Introdução

A hidroisomerização de n-parafinas C5 a C6 para produção de gasolina de alta octanagem é um processo bem estabelecido industrialmente, podendo ser citados vários processos comerciais, tais como: a) O processo "ISAL" da Intevep/UOP (1); b) Os processos "Once-throug", "Ipsorb" e Hexorb do IFP (2); c) Os processos "TIP" e "Pemex" da UOP (3,4) e d) O processo "Hysomer" da Shell (5). O desenvolvimento de processos comerciais de hidroisomerização de n-parafinas maiores do que n-C6 é dificultado pela grande tendência de hidrocraqueamento das parafinas de maior peso molecular, o que ocasiona um baixo rendimento do produto desejado. A Chevron anunciou o processo denominado "Isodewaxing" para a produção de óleos lubrificantes de alto índice de viscosidade (IV) pela hidroisomerização de cargas parafínicas maiores do que n-C20 ("wax"). É reivindicado que a chave de tal processo é o excelente rendimento obtido com o uso de peneiras moleculares do tipo SAPO de poros médios (6). Este bom rendimento tem sido atribuído a menor força ácida (7) ou a fatores estruturais (8) das peneiras moleculares do tipo SAPO.

A importância da acidez e da estrutura da zeólita na seletividade das reações de hidroisomerização é amplamente reconhecida. No entanto, existe forte controvérsia sobre o papel e a importância relativa desses fatores. Em relação a acidez, alguns autores propõem que o aumento da força ácida favorece a seletividade (9,10,11), que não tem efeito (12,13), ou que reduz a seletividade (14-17). Outros autores defendem a proposição de que a acidez não é o fator que governa a seletividade em isômeros, mas sim a estrutura das zeólitas (18). Em relação à estrutura da zeólita, um conceito reportado por vários autores é o de que estruturas que favoreçam um longo tempo de residência no interior dos poros, para os produtos e/ou intermediários, tendem a favorecer as reações de craqueamento (13,18).

O melhor entendimento dos fatores que governam a seletividade em isômeros é essencial para o desenvolvimento de novos catalisadores para a hidroisomerização de parafinas de alto peso molecular. O lítio foi escolhido para modificar a acidez das zeólitas, por ser reportado na literatura que a sua introdução por troca iônica na zeólita ZSM5 produz um catalisador com acidez média, enquanto que a troca com Na (ou K ou Cs) produz um catalisador com acidez bem mais fraca (20).

Este trabalho é parte de um estudo sistemático da variação da acidez de diversas zeólitas sobre a atividade e a seletividade de reações de hidroisomerização (25).

Experimental

Foram utilizadas amostras de zeólitas comerciais HZSM5 (Degussa KM 607); HBeta (SudChemie H-β25) e HUSY (Zeolyst CBV720). A introdução de lítio foi efetuada por 2 trocas iônicas sucessivas à temperatura ambiente, com duração de 2 horas cada, utilizando-se solução aquosa 1M de $LiNO_3$ (VETEC; > 95 %p/p) com razão entre a massa de solução/massa de zeólita de 10. Seguiu-se a etapa de lavagem com água desmineralizada, secagem por 24 h a 130-140 °C e calcinação ao ar estático a 450 °C por 4.5h. As amostras das zeólita modificadas com lítio foram misturadas mecanicamente na proporção de 1:1 (p/p) com uma amostra de Pt/Al_2O_3, contendo 1% Pt, preparada segundo descrição reportada anteriormente (19) e testadas na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano. O uso de misturas mecânicas foi escolhido de forma a se manter as demais variáveis (ex: dispersão metálica) o mais constante possível. Esta abordagem tem sido utilizada na literatura (23).

A hidroisomerização do n-heptano foi realizada a pressão atmosférica, temperaturas entre 230 a 300 °C e razão molar H_2/n-C7 de 56. Antes da reação os catalisadores foram pré-tratados em fluxo de hidrogênio a 150 °C por 30 minutos, seguido de patamar a 350 °C por 2 horas. A hidroisomerização do n-decano foi realizada nas mesmas condições alterando-se somente a razão molar H_2/n-C10 para 760. Nas condições testadas a desativação foi inferior a 5% ao longo da corrida em todos os catalisadores testados. Os reagentes foram alimentados via saturador mantido a temperatura constante. As curvas de seletividade versus conversão foram obtidas pela variação da velocidade espacial. A atividade foi estimada com base na constante aparente da taxa de reação normalizada pela área específica considerando-se cinética de 1ª ordem. Para facilidade de comparação foi considerada uma atividade de 100 para a amostra HZSM5 e as demais tomadas como atividade relativa a esta amostra.

A acidez das amostras foi caracterizada pela reação de craqueamento do n-hexano (Aldrich). Os catalisadores foram também caracterizados por difração de raios X, adsorção do nitrogênio (BET), absorção atômica e quimissorção de hidrogênio. As condições experimentais foram detalhadas anteriormente (19).

Resultados e Discussão

A tabela 1 reporta os resultados de caracterização textural por adsorção de nitrogênio e de acidez pela reação de craqueamento do n-hexano. Podemos observar que a introdução de lítio nas zeólitas HZSM5, HBeta e HUSY tendeu a reduzir o volume de microporos e, em todas as zeólitas testadas, acarretou uma significativa redução da acidez forte, como medido pela atividade de craqueamento do n-hexano. Existem poucos estudos na literatura sobre troca iônica de zeólitas com sais de lítio. Em zeólitas HZSM5, tem sido reportado que a introdução de lítio reduz a acidez "forte" e aumenta a "acidez média" (20).

Tabela 1. Caracterização das zeólitas trocadas com lítio.

Amostra	Área específica (m^2/g)	Área microporos (m^2/g)	Volume microporos (cm^3/g)	At.nC6 $l/s.m^2$ x $1E^7$
HZSM5	363	346	0,164	126
LiHZSM5	290	274	0,130	0,4
HBeta	575	382	0,173	74
LiHBeta	561	365	0,164	22
HUSY	767	692	0,331	4,4
LiHUSY	739	664	0,319	1,6

Kapp = constante aparente da taxa de reação do craqueamento do n-hexano a 450°C e 1 atm em $l/s.m^2$ x $10E^7$. Desvio padrão no valor de Kapp estimado em 8%.

A tabela 2 reporta os resultados de atividade de hidroisomerização do n-heptano e do n-decano das zeólitas em misturas mecânicas com Pt/Al_2O_3 (50% p/p).

Tabela 2. atividades relativas de craqueamento do n-hexano (450°C, 1atm) e de hidroisomerizaçao do n-heptano e do n-decano (230°C, 1 atm). Atividade da amostra HZSM5 definida como sendo 100.

Amostra	Atr. nC6	Atr. nC7	Atr .nC10	AtC10 / AtC7
HZSM5	100	100	100	3,5
LiHZSM5	0,3	35	35	3,5
HBeta	59	90	224	9
LiHBeta	18	2	67	115
HUSY	3,5	0,7	n.d.	n.d.
LiHUSY	1,3	0,5	n.d.	n.d.

Resultados sujeitos a um erro estimado em 20%

Podemos ver da tabela 2 que a introdução do lítio acarretou a redução da atividade de hidroisomerização do n-heptano e do n-decano sobre as zeólitas testadas, condizendo com a redução da acidez forte mensurada pela reação de craqueamento do n-hexano. A atividade de hidroisomerização do n-heptano foi mais afetada do que atividade do n-decano pela redução da acidez forte (tabela 2). O n-decano se mostrou, em todas as zeólitas testadas, mais reativo (em base molar) do que o n-heptano, o que está em acordo com a literatura, que

mostra que o aumento da cadeia da n-parafina aumenta a reatividade (20). Apesar de ter uma acidez forte inferior a zeólita HZSM5, a zeólita HBeta apresenta uma atividade similar de hidroisomerização do n-heptano e uma atividade de hidroisomerização do n-decano, aproximadamente o dobro da observada sobre a zeólita HZSM5. Este fato sugere a participação de sítios ácidos com força média, que não seriam quantificados pela reação de craqueamento do n-hexano, e/ou a presença de efeitos de adsorção/difusão da estrutura da zeólita influenciando a atividade.

A figura 1 apresenta os resultados de seletividade em isômeros totais (mono-ramificados + bi-ramificados + tri-ramifacados + etil-ramificados) das zeólitas HZSM5, HBeta e HUSY. Sobre a mesma zeólita, a seletividade a isômeros obtida na conversão do n-heptano foi superior à obtida com o n-decano (figura 1), o que está de acordo com a tendência observada na literatura de aumento das reações de craqueamento com o aumento da cadeia da n-parafina (21). A introdução de lítio ocasionou o aumento significativo da seletividade em isômeros totais na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano sobre as zeólitas HZSM5 e HBeta, e em menor extensão para a zeólita HUSY (figuras 2 a 4).

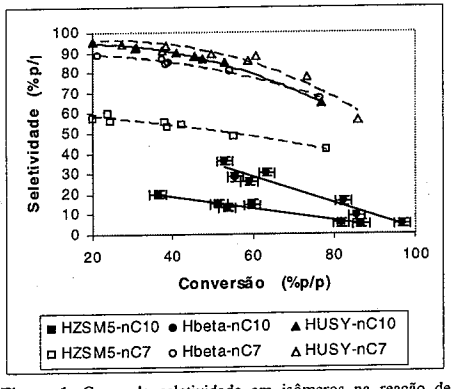


Figura 1. Curva de seletividade em isômeros na reação de hidroisomerização do n-heptano e do n-decano (230°C e 1 atm) sobre zeólitas HZSM5, HBeta e HUSY em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3 . A barra de erro de ± 2 não foi representada em todas as curvas para facilitar a visualização.

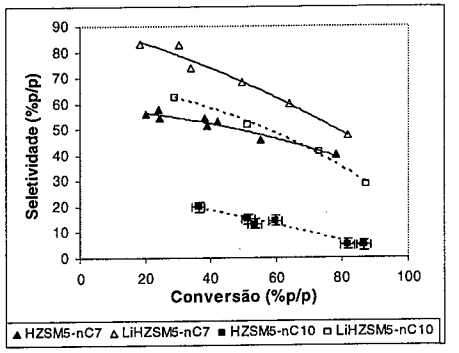


Figura 2. Curva de seletividade em isômeros na reação de hidroisomerização do n-heptano e do n-decano (230°C e 1 atm) sobre zeólitas HZSM5 e LiHZSM5 em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

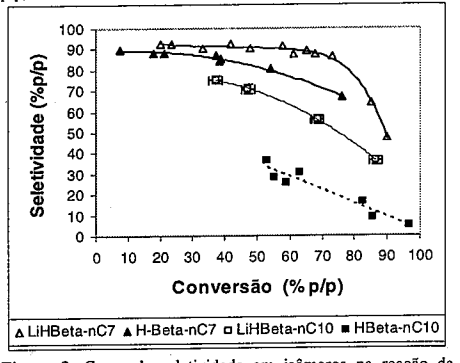


Figura 3. Curva de seletividade em isômeros na reação de hidroisomerização do n-heptano e do n-decano (230°C e 1 atm) sobre zeólitas HBeta e LiHBeta em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

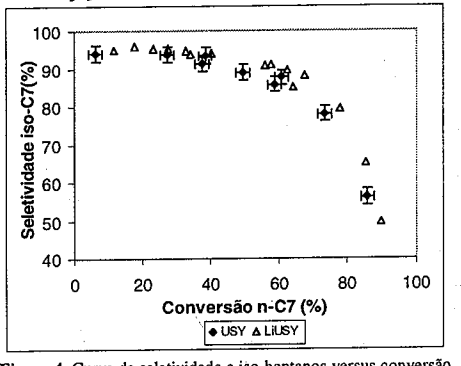


Figura 4. Curva de seletividade a iso-heptanos versus conversão (T=230°C, P=1atm e H_2/n-heptano de 56 mol/mol) para zeólitas HUSY e LiHUSY em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

Uma primeira hipótese para explicar o aumento da seletividade em isômeros com a introdução do lítio nas zeólitas HZSM5, HBeta e HUSY (figuras 2 a 4) seria o aumento da razão entre o número de sítios metálicos e de sítios ácidos (nPt/nA). Como todas as amostras foram testadas com um teor fixo de fase desidrogenante (Pt/Al_2O_3), a redução da acidez provocada pela introdução de lítio acarreta o aumento desta variável (nPt/nA). Para investigar esta hipótese a zeólita HZSM5, que apresentou um valor mais elevado de acidez forte (tabela 2), foi testada em mistura mecânica com diferentes proporções da fase desidrogenante Pt/Al_2O_3 na reação de hidroisomerização do n-heptano. Os resultados mostram que a atividade de hidroisomerização (figura 5) passa por um máximo em função da razão entre a fase desidrogenante (Pt/Al_2O_3) e a fase ácida (HZSM5), condizente com o mecanismo bifuncional para estas reações (23). Por sua vez, a seletividade (figura 6) tendeu a aumentar com o aumento da razão nPt/nA até atingir um valor constante, o que está de acordo com a literatura (23). Com base nestes resultados, podemos afirmar, que nos catalisadores testados, a etapa limitante da reação ocorre sobre os sítios ácidos e a redução do número destes sítios não tenderia a afetar a seletividade em isômeros totais.

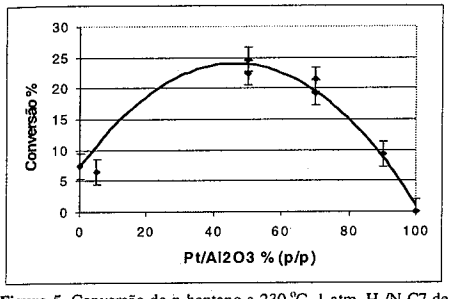


Figura 5. Conversão do n-heptano a 230 °C, 1 atm, H_2/N-C7 de 56 mol/mol e W/FAo de 450 g/(mol/h) sobre misturas mecânicas de Pt/Al_2O_3 e HZSM5 /

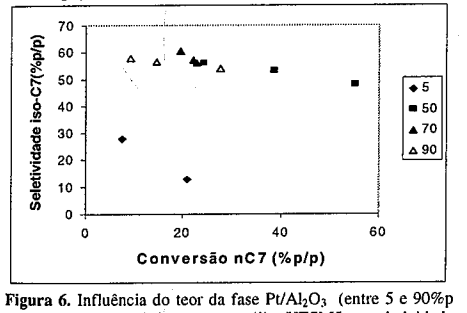


Figura 6. Influência do teor da fase Pt/Al_2O_3 (entre 5 e 90%p p/) em mistura mecânica com a zeólita HZSM5 na seletividade da reação de hidroisomerização do n-heptano (230°C, 1 atm).

Comparativamente com as zeólitas HBeta e HUSY, a zeólita HZSM5 apresentou a menor seletividade em isômeros totais (figura 1) (com a ordem sendo HUSY > HBeta > HZSM5). Diversos autores têm observado o mesmo comportamento, ou seja, uma baixa seletividade em isômeros quando utilizando a zeólita HZSM5 (6,13,21), o que tem sido atribuído a elevada acidez desta zeólita (22) ou a fatores estruturais (13). Nesta última hipótese é proposto que os produtos bi-ramificados podem ser formados na interseção dos canais da zeólita HZSM5 mas sofreriam forte restrição para se difundir para fora dos poros, sendo mais facilmente craqueados (13). De acordo com este conceito, podemos observar uma baixa formação de produtos bi-ramificados na hidroisomerização do n-heptano sobre as zeólitas HZSM5 e LiHZSM5, especialmente, dos isômeros contendo grupamentos metila no mesmo átomo de carbono (2,2- e 3,3-) que são mais sujeitos a restrições difusionais. Sobre as zeólitas de poros grandes observa-se uma significativa formação de produtos bi-ramificados e o surgimento de tri-ramificados indicando uma menor restrição difusional e/ou estérica. Sobre ambas as zeólitas observa-se a formação equimolecular de propano e isobutano como produtos principais de craqueamento (exemplo na tabela 3), o que pelo mecanismo de craqueamento do tipo β-cisão indica que a maioria dos produtos leves é oriunda do craqueamento dos produtos bi-ramificados (13).

Tabela 3. Distribuição de produtos na hidroisomerização do n-heptano a 230°C e 1 atm sobre catalisadores selecionados.

	HZSM5	LiHZSM5	HBeta	LiHBeta
X (%)	55.1	63.8	54.2	61.2
Sel. (%mol)				
Metano	0,4	1,5 0,2	0,2	1,2 0,
Etano	0,4	35,5 34,1	0,1 18,1	0 8,2
Propano	49,9	0,3 0,1	17,9	8.2
Iso-butano	49,6	0,02 2,4	0,4 0,7	0,0 1,5
n-butano	0,4	1,0 0,0	3,5 6,0	5,.9
outros leves	0,3	0,0	7,4 1,1	5,3 6,2
2,2-DMP	0,03	30,4	0,4	2,6 0,3
2,4-DMP	1,2	29,4 0,3	29,1	32,1
2,3-DMP	0,6	0,5	30,7	32,5 2,6
3,3-DMP	0,0		2,.3	3,3
2,3,3-TMP	0,0		0,3	
2MH	25,3			
3MH	20,6			
3EP	0,7			
não identif.	0,9			

DMP = dimetil-pentano, MH=metil-hexano, EP = etil-pentano

Para a zeólita HZSM5 testada, a introdução do lítio acarretou a redução da formação de produtos leves (figura 7) e o aumento da formação de produtos mono-

ramificados (figura 8). A fração de bi-ramificados tendeu a aumentar ligeiramente (figura 9). Podemos racionalizar estes resultados considerando que a redução da acidez da zeólita HZSM5 por troca iônica com lítio ocasiona a redução das taxas de craqueamento dos compostos bi-ramificados. Desta forma, estes isômeros teriam um maior tempo de residência para se difundirem para o exterior dos poros ou se converterem em isômeros mono-ramificados, que possuem uma menor tendência a sofrerem reações de craqueamento (24).

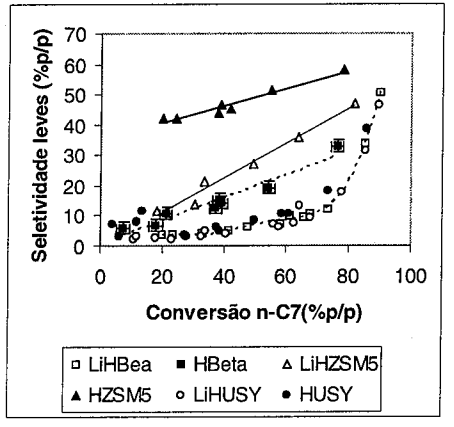


Figura 7. Seletividade para produtos leves na reação de hidroisomerização do n-heptano (230°C e 1 atm) sobre várias zeólitas em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3

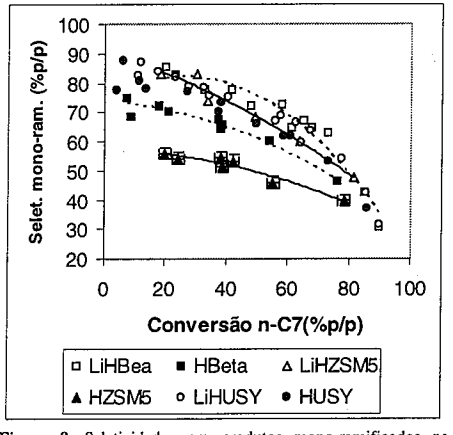


Figura 8. Seletividade para produtos mono-ramificados na reação de hidroisomerização do n-heptano (230°C e 1 atm) sobre as zeólitas HZSM5 e HBeta em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3

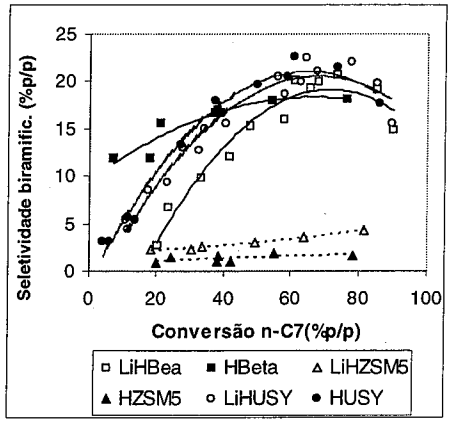


Figura 9. Seletividade para produtos bi-ramificados na reação de hidroisomerização do n-heptano (230°C e 1 atm) sobre várias zeólitas em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3

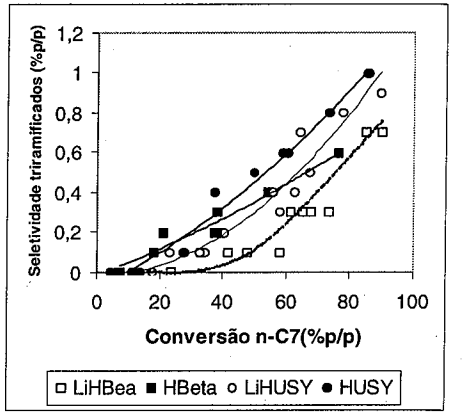


Figura 10. Seletividade para produtos tri-ramificados na reação de hidroisomerização do n-heptano (230°C e 1 atm) sobre várias zeólitas em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

Para a zeólita HBeta, a redução da acidez forte por troca iônica com lítio acarretou, de maneira semelhante à observada sobre a zeólita HZSM5, a redução da formação de produtos leves (figura 7) e o aumento da formação de produtos mono-ramificados (figura 8). No entanto, observa-se que a fração de produtos bi-ramificados e, em menor extensão, de tri-ramificados também se reduz (figura 9 e 10). Zhang e Sminiotis (11) também observaram na hidroisomerizacao do n-octano sobre HBeta a redução do grau de ramificação dos produtos com a redução da acidez forte. A redução da taxa de formação dos produtos multi-ramificados sobre a zeólita HBeta contribui para a redução da formação de produtos leves, uma vez que os produtos multi-ramificados possuem maior tendência ao craqueamento (24).

A redução do grau de ramificação dos produtos, observada sobre a zeólita de poros grandes HBeta, pode ser explicada, considerando-se o mecanismo de reação. É geralmente aceito que a hidroconversão de n-parafinas ocorra por um mecanismo bifuncional (23). Na primeira etapa o n-alcano é desidrogenado no sítio metálico. O alqueno formado é então isomerizado ou craqueado sobre os sítios ácidos, antes de ser novamente hidrogenado nos sítios metálicos. Considerando que sobre a zeólita de poros largos HBeta, os produtos bi- e tri-ramificados estão sujeitos a baixas restrições difusionais, podemos supor que quanto menor a acidez, menor o tempo de residência das olefinas sobre os sítios ácidos, favorecendo a sua dessorção, o que reduziria as taxas de craqueamento e de isomerização estrutural.

Para a zeólita HUSY testada a introdução do lítio não provocou alterações significativas na distribuição de produtos (figuras 7 a 10). Este fato provavelmente está relacionado a baixa acidez forte da zeólita de partida (tabela 2). Esta baixa acidez contribuiu para que a zeólita HUSY testada apresentasse uma alta seletividade para isômeros na reação de hidroisomerização do n-heptano (figura 1).

Conclusões

A redução da acidez forte das zeólitas HZSM5 e HBeta, por troca iônica com lítio, favorece o aumento da seletividade em isômeros totais na reação de hidroisomerização do n-heptano e do n-decano.

A redução da acidez da zeólita HBeta contribui para a redução do grau de ramificação dos produtos isômeros.

A redução da acidez forte contribui para a redução da taxa de formação e de craqueamento dos produtos bi-ramificados.

Os resultados indicam que a redução da acidez forte é um fator decisivo para se obter uma elevada seletividade em isômeros, permitindo viabilizar um processo industrial de hidroisomerização de parafinas maiores do que o n-hexano. O grau de ramificação depende do produto desejado e pode ser alterado pela escolha da estrutura zeólitica.

Agradecimentos

Meus agradecimentos a Bianca Durant Alt dos Reis e a Tâmara Lúcia Pacheco de Matos, do Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES), pela realização de vários experimentos.

Referências Bibliográficas

1. C. Badra, R. Monque, J.A. Salazar, e R.B. Solari, *Vision Tecnologica*, **1996**, *4*, 37.
2. A. Minkkinen, L. Mank, A. Hennico, *Hydrocarbon Technology International*, **1994**, 44.
3. P.J. Kuchar, J.C. Bricker, M.E. Reno e R.S. Haizmann, *Fuel Processing Technology*, **1993**, *35*, 183.
4. N.A. Cusher,, *NPRA annual meeting paper AM-90,* **1990**, 35.
5. H.W. Kouwenhoven, W.C.IV Zijll, *Chem. Eng. Prog.*, **1971**,*67*, 65.
6. S.J. Miller, *Studies in Surface Sciente and Catalysis*, **1994**, *84 C*, 2130.
7. K-C. Park,S-K. Ihm, *Applied Catalysis A: General* , 2000, *203*,201.
8. P. Meriaudeau, A.Tuan, T. Nghiem, S.Y. Lai, L.N. Hung e C. Naccache, *Journal of Catalysis*, **1997**, *169*, 55.
9. M. Hochtl, A. Jentys, H. Vinek, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *31*, 271.
10. K-J Chao, H-C Wu, LI-J Leu, *Applied Catalysis A: General* , **1996**, *143*, 223.
11. W. Zhang, , G. P. Smirniotis, *Journal of catalysis*, **1999**, *182*, 400.
12. J.F. Denayer, G. Baron, G. Vanbutsele, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Journal of Catalysis*, **2000**, *190*, 469.
13. S. Gopal, G. Smirniotis, *Journal of Catalysis*, **2004**, *225*, 278.
14. P.A. Jacobs, *Catal. Ver.-Sci. Eng.*, **1982**, *24*, 415.
15. M. Tielen, M. Geelen, , P.A. Jacobs, *Acta Phys. Chem.*, **1985**, *31*, 1.
16. G.G. Martens, G.B. Marin, J.A. Martens, P.A. Jacobs, G. Baron, *Journal of Catalysis*, **2000**, *195*, 253.
17. K-C. Park, , S-K. Ihm, *Applied Catalysis A: General,* **2000,** *203*,201.
18. A. Chica, A. Corma, P.J. Miguel, *Catalysis Today,* **2001,** *65*, 101.
19. R.C.P. Bittencourt, Y.L.Lam, M.Schmal, C.P. Bittencourt in Anais do 11° Congresso Brasileiro de Catálise, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 2, 984.
20. H. Sato, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1997**, *39*, n° 4, 395.
21. I. Wang, Y-J Chang, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1995**, *92*, 155.
22. A. Corma, A. Martinez, S. Pergher, , S. Peratello, , C. Perego, G.Bellusi, *Applied Catalysis A: General*, **1997**, *152*, 107.
23. T.F. Degnam, C.R. Kennedy, *AIChE Journal*, **1993**, *vol.39, n° 4*, 607.
24. F.Alvares, F.R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, e M.. Guisnet, *Journal of Catalysis*, **1996,** *162*, 179.
25. R.C.P. Bittencourt, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

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

Efeito das Condições de Síntese em Argilas Pilarizadas com Zircônio

Sonia R. Guerra[1], Rosane A.S. San Gil[2], Lídia C. Dieguez[1]*

[1]Núcleo de Catálise - PEQ/COPPE/UFRJ - CT, Bloco G, sala G-115, Ilha do Fundão, 21945-970, Rio de Janeiro, Brasil
[2]DQO/IQ/UFRJ – CCMN, Bloco A, sala A-605, Ilha do Fundão, 21941-972, Rio de Janeiro, Brasil
e-mail: lidia@peq.coppe.ufrj.br

Resumo-Abstract

Argilas montmorilonitas brasileira purificada e do Wyoming, intercaladas com solução de acetato de zircônio com diferentes razões Zr/argila e pilarizadas, foram caracterizadas pelas técnicas difração e fluorescência de raios X (DRX e FRX), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), análises térmicas (DTG), análise textural (BET) e infravermelho (IV estrutural). A intercalação total ou parcial das amostras foi avaliada utilizando a análise de DRX. A argila do Wyoming apresentou intercalação total para Zr/argila=10 com aumento significativo na área específica (de 29 para 161 m^2/g). Para a argila brasileira a intercalação foi parcial, nas mesmas condições que a argila do Wyoming, com aumento de área de 98 para 179 m^2/g. A análise térmica da argila brasileira mostrou menor estabilidade térmica em relação à argila do Wyoming. A análise de infravermelho estrutural permitiu observar nas argilas intercaladas bandas referentes aos grupamentos SiOH , O-Zr e as hidroxilas isoladas da estrutura da argila.

Characterization of Zr-pillared clays, starting from brazilian purified clay and Wyoming parent clay was carried out. The physicochemical characteristics of starting material, intercaled and pillared clays have been evaluated using X-ray diffraction (XRD), X-ray spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA) and infrared spectroscopy (IV). The total and partial intercalation of the samples were evaluated using XRD. The Wyoming clay presented total intercalation for ratio Zr/clay=10 showing a significant surface area increase (from 29 to 161 m^2/g). For brazilian sample, the intercalation were partial and, at the same condition as the Wyoming sample, showed a surface area increase from 98 to 179 m^2/g. The thermogravimetric analysis of brazilian sample showed a smaller thermal stability than the Wyoming parent clay. Si-OH, O-Zr and vicinal OH groups were observed in structural IR spectroscopy.

Introdução

Argilas pilarizadas podem ser usadas como suportes ou como catalisadores. Catalisadores de níquel suportados em argilas pilarizadas com zircônio foram testados em reações de reforma catalítica (1), enquanto cobre suportado nestes materiais foram empregados na reação de desidrogenação de metanol (2). Também foi estudada a alquilação de fenol com metanol sobre argilas pilarizadas com Zr, utilizando como argila de partida amostras trocadas com Ni^{2+} (3).

A alquilação de hidrocarbonetos aromáticos com olefinas é um importante ramo da indústria química para produção de etil-benzeno, cumeno e alquilbenzenos lineares (LABs). Em trabalho anterior, GUARINO (4) obteve resultados que apontam o cátion de zircônio como adequado na intercalação de argilas para obtenção de produtos monoalquilados do benzeno. No entanto, quando comparou seus resultados às argilas intercaladas com Al, o desempenho catalítico desses materiais foi inferior. A baixa seletividade encontrada foi atribuída a microporosidade da amostra com zircônio, que pode ter dificultado o acesso da olefina aos sítios ativos (5).

SINGH et al. (6) e AGASHE et al. (7) apresentaram difratogramas de raios X de baixo ângulo de montmorilonitas trocadas com zircônio e pilarizadas. Os primeiros obtiveram argilas pilarizadas com zircônio a partir de montmorilonita intercalada com níquel e observaram a reflexão d_{001} para a argila de partida em 15,3 Å e, para a argila pilarizada com zircônio em 19,7 Å. AGASHE et al. (7) obtiveram para a montmorilonita sódica de partida, reflexão principal em 13 Å e, para a argila intercalada com zircônio e seca a 393 K, reflexão d_{001} em 21 Å.

GANDÍA et al (8), após intercalação e pilarização de montmorilonitas Gador com os policátions de Al e Zr, observaram isotermas do tipo I, indicando a formação de microporosidade. Também observaram histerese tipo H4, indicativo de mesoporosidade em poros tipo fenda. Além disso, ocorreu aumento na área específica após intercalação e secagem a 323 K (144 para 283 m^2/g) e após pilarização a 773 K (299 m^2/g), e também no volume microporoso.

HELDER et al. (9) mostraram as freqüências de absorção da vibração da ligação Zr-O de clusters de fórmula molecular do tipo Zr_nO_m, em estudo de cálculo teórico de infravermelho estrutural em fase gasosa. Os clusters Zr_nO_{2n} apresentariam absorção entre 600 e 800 cm^{-1} para as estruturas de simetria C_{2h}, C_{2v} e C_{2d}. Para os clusters com fórmula do tipo $Zr_nO_{2n+1}^+$, a freqüência de ligação situa-se entre 600 e 700 cm^{-1}, exceto o de simetria cúbica (Td) que apresenta vibração em 526 cm^{-1}.

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito das condições de intercalação das argilas brasileira e do Wyoming nas propriedades texturais e estruturais da amostra final. As dimensões da estrutura cristalina e as características dos sítios ativos presentes serão utilizadas para posterior comparação com o desempenho catalítico destes materiais na alquilação de benzeno com 1-buteno.

Experimental

Intercalação e Pilarização

Foram utilizadas duas montmorilonitas sódicas: a bentonita brasileira natural de Campina Grande, Paraíba (argila F), com capacidade de troca catiônica (CTC) igual a 106 meq/100g de argila, e a argila do Wyoming (argila W), USA (CTC = 76 meq/100g e 4% de Fe_2O_3). A bentonita brasileira foi purificada (FAP) para eliminação de matéria orgânica, carbonatos e para redução do teor de ferro, que passou de 14,2% para 10,6%. Suspensões das amostras com 1% de teor de sólidos foram intercaladas com solução 0,1M de acetato de zircônio à temperatura ambiente, variando-se a relação Zr/argila de 1, 5 e 10 mmols de zircônio para cada grama de argila e também o tempo de intercalação. Após a intercalação, as amostras foram secas a 333 K e pilarizadas a 773 K por 2 horas.

Caracterização

A difração de raios X foi utilizada para o acompanhamento da variação do espaçamento basal d_{001} após a intercalação e a pilarização. Os difratogramas foram adquiridos em aparelhos Rigaku DMax e Miniflex, utilizando-se a radiação Kα do Cu com filtro monocromador de níquel. As medidas foram realizadas através da varredura de 1 até 80 ° com tempo de aquisição de 3s.

As lâminas de raios X foram preparadas pelos métodos da lâmina orientada e do pó. O método da lâmina orientada é interessante quando se deseja obter valorização da reflexão principal d_{001} e das secundárias d_{002}, d_{003}, e consiste em preparar um esfregaço da suspensão em lâmina de vidro. O método do pó é o método tradicional para difração de raios X de amostras sólidas, no qual o material é macerado em gral e em seguida depositado em lâmina de vidro com sulco apropriado.

As análises térmicas foram utilizadas para avaliação da estabilidade térmica das amostras e para estudo da decomposição do policátion precursor de zircônio intercalado na intercamada do argilomineral. A análise foi executada em termobalança Rigaku modelo TAS100, sendo γ-Al_2O_3 o material de referência.

A caracterização textural foi feita em um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) da Micromerites para a determinação da superfície específica B.E.T., volume e distribuição do tamanho dos poros. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento *in situ*, que consiste no aquecimento sob vácuo a 373 K por 24 horas. Após o tratamento, a análise é realizada através de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K.

A análise de infravermelho estrutural foi realizada para avaliar a intercalação, empregando-se pastilhas com 1 mg da amostra prensada com KBr em espectrômetro Perkin Elmer FT IR 2000 e espectrofotômetro de FT IR Nicolet modelo magha IR 760, ambos com transformada de Fourier e resolução de 4 cm^{-1}.

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foi realizada em aparelho Perkin Elmer modelo 1257 com radiação do Al-Kα (1486,6 eV) em câmara de ultra-vácuo a 10^{-9} torr.

Resultados e Discussão

Estudo da selagem das argilas naturais

A argila do Wyoming, d_{001} em 15Å, calcinada a 773 K por duas horas compacta-se, passando a apresentar d_{001} em 9,7Å, mas também apresenta o espaçamento basal de 15Å, como mostra a Figura 1. Este resultado mostra a selagem parcial da argila do Wyoming nas condições utilizadas.

Após o mesmo tratamento, a argila brasileira apresentou alargamento do pico correspondente ao espaçamento basal d_{001} em 15 Å, indicando desordem da estrutura lamelar ou uma diminuição no tamanho do cristalito (Figura 2). O alargamento do pico principal dificulta a observação do pico de selagem da argila brasileira. A desorganização estrutural, devido ao tratamento térmico, é consistente com o maior teor de ferro da argila brasileira em relação à do Wyoming.

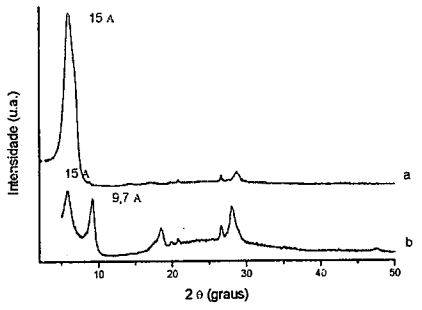


Figura 1. Difratograma da argila do Wyoming pelo método da lâmina orientada. (a) natural; (b) calcinada a 773K por 2 horas.

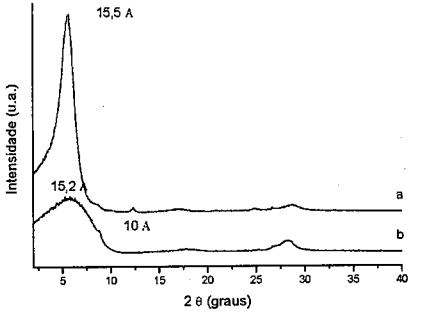


Figura 2. Difratograma da argila brasileira pelo método da lâmina orientada. (a) purificada; (b) calcinada a 773K por 2 horas

Intercalação e pilarização

A intercalação e pilarização com zircônio da argila do Wyoming geram difratogramas onde não se observa o pico de argila inicial nem o pico da argila selada, obtidos pelos métodos do pó ou lâmina orientada, conforme Figuras 3 e 4. Na amostra intercalada aparece o pico a 12 Å (Fig. 3b), relativo ao acetato de zircônio no interior da estrutura da argila. Na amostra pilarizada observa-se a ausência do pico a 12 Å, devido à decomposição do acetato, e a presença de um pequeno pico em torno de 30°, relativo à zircônia. No entanto, não se observam os picos da argila selada e inicial, indicando a intercalação da amostra. Não foi possível detectar o pico principal da argila pilarizada na região de baixo ângulo. Observou-se que o baixo tempo de intercalação (2 horas) gerou amostra parcialmente intercalada devido à selagem de uma fração da amostra após pilarização (Figura 4a). Também foi detectado d_{001} em 19,6 Å correspondente ao pilar de zircônia.

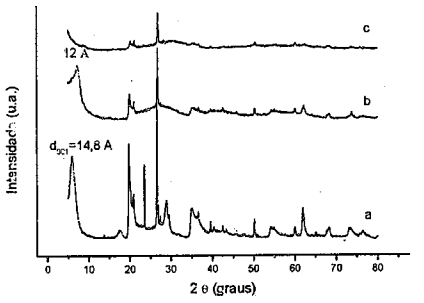


Figura 3. Difratograma da argila do Wyoming pelo método do pó. (a) natural; (b) intercalada na proporção Zr/arg=10; (c) pilarizada a 773 K.

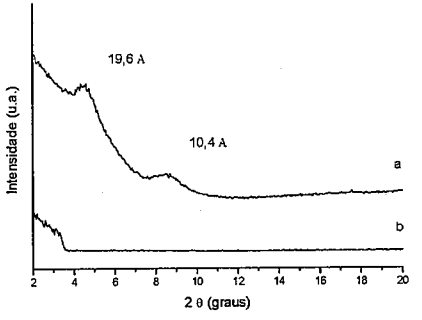


Figura 4. Difratograma da argila do Wyoming pelo método da lâmina orientada intercalada com Zr/arg=10 e pilarizada. a) 2 horas de intercalação. b) seis dias de intercalação.

O efeito do teor de zircônio foi avaliado, utilizando a quantidade estequiométrica em relação à CTC da argila (1mmol/g) e valores já utilizados na literatura com oxicloreto e acetato de zircônio de 5 e 10 mmols/g (4, 8, 10). Foi possível avaliar a eficiência da intercalação, utilizando tempo longo de síntese (6 dias) pela ausência do pico de argila selada nos difratogramas, exceto para a relação Zr/argila=1, onde se observou alguma selagem do material (Figura 5). A relação Zr/arg=1 apresenta quantidade insuficiente de Zr para o preenchimento total das lamelas do material natural. A argila brasileira, com a maior relação Zr/argila, também apresenta uma intercalação incompleta, uma vez que se observa, na Figura 6, pico característico da selagem do material em 10 Å (Figura 6a). Também foi observada inclinação acentuada na região de baixo ângulo. A ausência do pico d_{001} pode ser devido à desordem estrutural da argila brasileira.

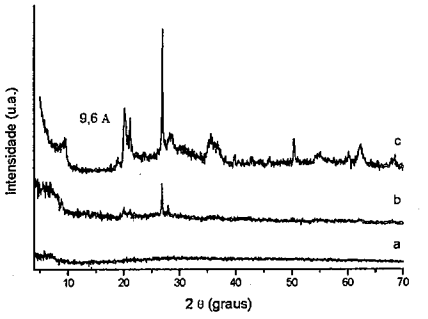


Figura 5. Difratograma, pelo método da lâmina orientada, da argila do Wyoming intercalada (6dias) e pilarizada com zircônio em diferentes teores. (a) Zr/arg = 10; (b) Zr/arg = 5; (c) Zr/arg = 1.

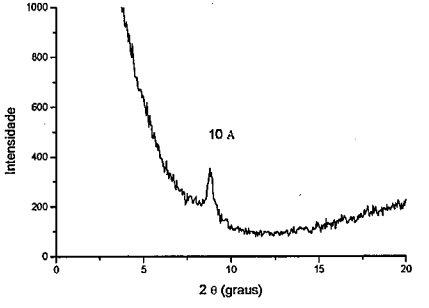


Figura 6. Difratograma pelo método da lâmina orientada da argila brasileira intercalada (6 dias) e pilarizada, Zr/arg =10.

Os resultados de análise térmica também permitiram observar a diferença de estabilidade das argilas naturais, bem como o grau de intercalação das amostras. Para a argila do Wyoming a desidroxilação estrutural ocorreu em 950 K, com perda de massa total de 16,8%, enquanto para a brasileira ela foi observada em 756 K, com perda de massa total de 17,6% (Figuras 7 e 8). Este resultado é consistente com o menor teor de ferro da argila do Wyoming em relação à brasileira. O pico, com máximo em 620 K, refere-se à decomposição do acetato de zircônio intercalado em ambas amostras. O "ombro" em torno de 750 K no DTG da argila brasileira intercalada confirma a intercalação parcial da mesma. As argilas brasileira e do Wyoming intercaladas apresentaram perda de massa total de 23,6 e 21,8% respectivamente.

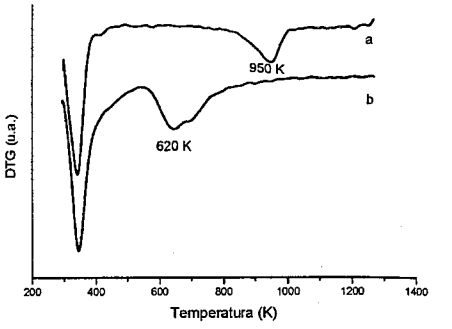


Figura 7. Análises termogravimétricas da argila do Wyoming (a) natural; (b) intercalada com relação Zr/argila=10.

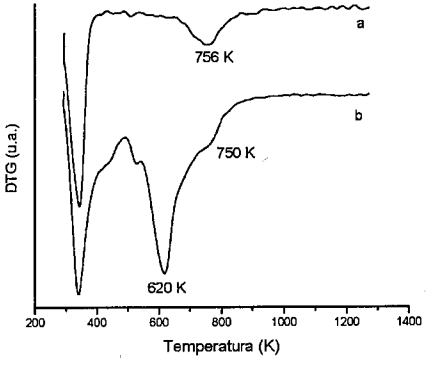


Figura 8. Análises termogravimétricas da argila brasileira (a) purificada; (b) intercalada com relação Zr/argila=10.

A análise de XPS mostrou que o Zr nas argilas pilarizadas com relação Zr/argila=10 localiza-se preferencialmente no interior do sólido, como mostra a Tabela 1. Na argila do Wyoming intercalada com relação Zr/arg=5, o Zr apresenta maior dispersão localizando-se preferencialmente na superfície (Tabela 1).

Tabela 1. Análises químicas por espectroscopia e fluorescência de raios X das amostras brasileiras (F) e do Wyoming (W) intercaladas e pilarizadas.

Amostras	$(Zr/Si+Al)_{XPS}$	XPS/FRX	$Zr3d_{5/2}$ (eV)
$ZrAc_4$*	-	-	182,8
ZrO_2*	-	-	182,2
5ZrW333	0,60	1,5	183,0
10ZrW333	0,32	0,32	182,6
10ZrW773	0,54	0,54	183,2
10ZrF333	0,80	0,62	183,0
10ZrF773	0,70	0,54	182,6

* padrões mássicos

Os valores de energia de ligação do elétron $3d_{5/2}$ do zircônio presente nas argilas brasileira e do Wyoming estão próximos do valor reportado recentemente na literatura de 183 eV para argila pilarizada com oxicloreto de zircônio (7) e dos valores reportados em banco de dados (NIST) para ZrO_2.

As energias de ligação do nível $3d_{5/2}$ do acetato e do óxido de zircônio mássicos são próximos, 182,8 e 182,2 eV, respectivamente, o que dificulta a discriminação da espécie de Zr presente nas argilas intercaladas e pilarizadas. Nas argilas brasileira e do Wyoming intercaladas, os valores de energia são próximos e de acordo com o acetato de zircônio *bulk*.

Os valores de E.L. do elétron $3d_{5/2}$ do acetato de zircônio intercalado na argila do Wyoming e na argila brasileira estão mais próximos do valor do material *bulk* $ZrAc_4$. A argila brasileira apresenta uma redução no valor da energia de ligação com a pilarização, efeito esperado para a decomposição do acetato em ZrO_2. No entanto, para a argila do Wyoming pilarizada o valor de energia é mais próximo ao do acetato de Zr *bulk*.

Os resultados de área específica e volume microporoso para as argilas naturais (F e W), purificada (FAP) e pilarizadas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Área específica e volume microporoso das amostras naturais e pilarizadas com zircônio.

Amostras	BET (m^2/g)	Vμ (cm^3/g)
F	79	0,016
FAP	98	0,015
10ZrF773	179	0,058
W	29	0,009
1ZrW773	144	0,047
5ZrW773	183	0,065
10ZrW773	161	0,060

As amostras pilarizadas do Wyoming apresentaram expressivo aumento de área específica em relação à amostra natural (cerca de 5 a 6 vezes); por outro lado, a argila brasileira pilarizada apresentou menor aumento de área em relação à amostra natural (cerca de 2 vezes). Verifica-se também o efeito do aumento concentração de zircônio nas características texturais das amostras. Para a razão Zr/argila=5 e 10, os valores de área e volume microporoso são maximizados em relação à razão Zr/arg=1. Para as mesmas condições de intercalação e pilarização, os valores da área específica e volume microporoso da argila brasileira foram similares aos obtidos para a argila do Wyoming.

O infravermelho estrutural das argilas naturais fornece dados sobre as ligações Si-O, com bandas entre 830 e 1110 cm^{-1}, e as vibrações da deformação axial de OH do argilomineral que aparecem após 3400 cm^{-1}. As vibrações de deformação axial de OH do grupo SiOH nas argilas naturais ocorrem em 3650 cm^{-1} para o OH isolado e 3434 cm^{-1} para o OH vicinal . A argila brasileira e do Wyoming intercaladas apresentam bandas de absorção das ligações Si-O deslocadas para região de maior energia denotando ligação mais forte entre o silício e o oxigênio, possivelmente, tornando ligações lábeis entre o oxigênio e o hidrogênio ligados a Si-O, o que é confirmado pela banda do OH isolado em 3650cm^{-1} que desaparece, ficando apenas a banda em torno de 3630 cm^{-1}. A banda em torno de 651 cm^{-1} na argila intercalada sugere simetria do tipo C_{2h} (9) para o acetato de zircônio. As argilas pilarizadas não apresentam mais a banda a 651 cm^{-1} referente ao Zr intercalado, sendo que a argila do Wyoming passa a apresentar um ombro em 530 cm^{-1} referente à zircônia em estrutura cúbica. Na argila brasileira esta banda sofre interferência de uma banda pré-existente na argila de partida em 522 cm^{-1}. Observa-se, respectivamente, paras as argilas do Wyoming e brasileira, naturais e intercaladas, o deslocamento da banda a 458/478 cm^{-1} para uma região de menor nº de onda (474/484 cm^{-1}) nas argilas pilarizadas.

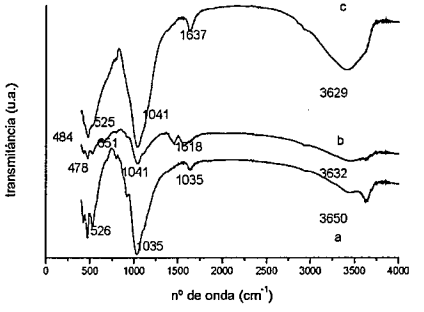


Figura 9. Espectros de Infravermelho estrutural da argila brasileira. (a) purificada; (b) intercalada com relação Zr/argila=10 e (c) pilarizada.

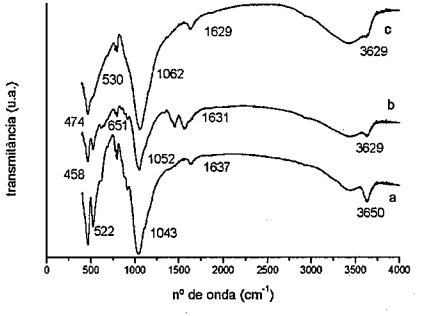


Figura 10. Espectros de Infravermelho estrutural da argila do Wyoming (a) purificada; (b) intercalada com relação Zr/argila=10 (c) pilarizada.

Conclusões

As argilas naturais brasileira e do Wyoming calcinadas na temperatura de pilarização apresentaram desorganização estrutural e selagem, mostrando a importância da intercalação.

Os resultados de análise térmica revelaram uma menor estabilidade para a argila brasileira em relação à do Wyoming, o que é esperado pelo maior teor de Fe_2O_3, e também indicaram a intercalação das amostras.

A argila do Wyoming apresentou intercalação total para todas as relações Zr/argila, exceto para Zr/argila=1. Já a argila brasileira apresenta intercalação parcial para a maior concentração de zircônio empregada.

A intercalação com relação Zr/argila=10 apresentou menor concentração de zircônio superficial em relação à de razão Zr/argila=5.

A análise de XPS apresentou diferentes valores de E.L. $Zr3d_{5/2}$ para os materiais pilarizados e em relação ao estado *bulk*, indicando que o material no interior da lamela está sujeito a diferentes ambientes químicos.

As argilas do Wyoming e brasileira quando intercaladas e pilarizados com acetato de zircônio apresentaram aumento de área específica e microporosidade.

A análise de IV estrutural revelou banda indicativa da presença de clusters de zircônio no interior da lamela do argilomineral.

Agradecimentos

S.R. Guerra agradece ao CNPq pela bolsa de estudos concedida e os autores pelo apoio financeiro.

Nomenclatura

Zr/argila – relação entre o número de milimols de ZrO_2 para cada grama de argila.

E.L. Zr3d5/2 – energia de ligação do elétron no orbital 3d com spin 5/2.

Zr/(Al+Si)XPS – relação atômica entre o zircônio incorporado e o alumínio e o silício da estrutura do argilomineral pelos resultados de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

XPS/FRX – razão entre as razões atômicas Zr/(Si+Al) obtidos por XPS e por FRX.

F e W – argilas naturais brasileira (F) e Wyoming (W).

10ZrF333 – argila brasileira intercalada com acetato de zircônio com relação Zr/argila 10 e seca a 773 K.

10ZrF773 – argila brasileira intercalada com acetato de zircônio com relação Zr/argila 10 e pilarizada na temperatura de 773 K.

C2h, C2v e C2d – elementos de simetria de clusters de zircônio.

Referências Bibliográficas

1. Z. Hao, H.Y. Zhu, G.Q. Lu., *Applied Catalysis A: General* **2003**, *242*, 275.
2. M.R.S. Kou, P. Salerno, S. Mendiorez, V. Muñoz, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *240*, 273.
3. G.R. Rao, B.G. Mishra, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *70*: 43.
4. A.W.S. Guarino, Tese de Doutorado , Universidade Federal do Rio de Janeiro, **1999**.
5. A.W.S. Guarino, L.C. Dieguez e R.A.S. San Gil, Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise do Mercosul, Bento Gonçalves, **2001**, *2*, 882
6. V. Singh, V. Sapehiyia, G. Lal Kad, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *210*: 119.
7. M.S. Agashe, S.V. Awate, S.B. Waghmode, *Catalysis Communication* **2004**, *5*, 407.
8. L.M. Gandía, R. Toranzo, M.A.Vicente, A.Gil, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *183*, 23.
9. G. Helder, A. Kirilyuk, D. Heijnsberger, B. Sartakov, M.A. Duncan, e G. Meijer, *Chemical Physicas* **2000**, *262*, 31.
10. L. S. Cheng, R. T. Yang, *Microporous Materials* **1997**, *8*: 177.

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

Efeito do teor de níquel no desempenho de catalisadores à base de mordenita na transalquilação do trimetilbenzeno

Lucimar Pacheco Gomes[1], Saulo de Tarso Figueiredo Grecco[1], Patrício Reyes[2], Marcelo Oportus[2] e Maria do Carmo Rangel[1*]

*[1]GECCAT Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química,Universidade Federal da Bahia. Campus Universitário de Ondina, Salvador, Bahia, Brasil. *e-mail: mcarmov@ufba.br*
[2]Facultad de Ciências Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 3-C Concepción, Chile

Resumo-Abstract

Os xilenos constituem um dos mais importantes grupos de matérias-primas extensivamente usadas na indústria petroquímica. Eles são em geral obtidos pela reforma de nafta ou pirólise da gasolina, mas a sua produção pode ser otimizada valorizando compostos aromáticos C_7 e C_9, de baixo valor comercial, convertendo-os a xilenos por reações de transalquilação.Os catalisadores mais empregados são zeólitas com poros grandes,devido à sua acidez e facilidade de acesso ao reagente, mas elas desativam com o tempo, por depósito de coque. Para minimizar esse problema, vários metais são incorporados nesses catalisadores, mas eles também afetam a atividade e seletividade e, então, é importante investigar esse efeito. Neste contexto foi investigado o efeito do teor de níquel nas propriedades catalíticas da mordenita. Observou-se que a adição desse metal afeta acentuadamente as propriedades texturais e catalíticas da zeólita. A atividade dos catalisadores foi diminuída, mas a seletividade a xilenos foi aumentada pela adição de 5% de níquel. Este catalisador apresentou o mais baixo teor de coque e, então, a menor desativação na reação.A adição de 1 ou 10% de níquel não melhorou os catalisadores.

Xylenes are one of the most important raw materials extensively used in petrochemicals. They are normally produced by naphtha reforming and gasoline pyrolysis, but their production can be optimized by upgrading low value C_7 and C_9 aromatics, converting them to xylenes by transalkylation reactions. The most used catalysts are zeolites with large pores due to the acidity and easy access to the reagent but they deactivate with time due to coke deposition. In order to minimize this problem, several metals are incorporated in the catalysts, but they can also affect the activity and selectivity and thus it is important to investigate this effect. With this goal in mind, the effect of nickel amount on the catalytic properties of mordenite zeolite was investigated in this work. It was found that the addition of this metal strongly affects the textural and catalytic properties of the zeolite. The activity of the catalyst was decreased but the selectivity to xylenes was increased by the addition of 5% of nickel. This catalyst showed the lowest amount of coke and then the least deactivation, during the reaction. The addition of 1 or 10% of nickel did not improve the catalysts.

Introdução

Os compostos aromáticos são amplamente empregados como matérias-primas, em uma grande variedade de processos da indústria petroquímica. Muitos desses hidrocarbonetos, por exemplo os xilenos, possuem alto valor comercial, sendo empregados na obtenção de fibras sintéticas, plásticos e resinas, entre outros produtos (1-3). Estes compostos são comercialmente obtidos por reforma de nafta ou por craqueamento de nafta para a produção de etileno (pirólise). Entretanto, esses processos geram também quantidades consideráveis de hidrocarbonetos aromáticos com sete e nove átomos de carbono, incluindo o trimetilbenzeno, que possuem baixo valor comercial (1,2,4). A produção de xilenos pode ser otimizada através da transalquilação desses compostos que oferecem, além disso, a possibilidade do emprego de processos de baixo custo operacional e que não agridem o meio ambiente(5).

A transalquilação do trimetilbenzeno com tolueno ocorre sobre catalisadores ácidos e envolve uma rede complexa de reações reversíveis ocorrendo, também, reações de desproporcionamento e isomerização de polimetilbenzenos (2,6). A distribuição dos diversos isômeros é governada pela reatividade dos compostos aromáticos, natureza dos sítios catalíticos e textura e morfologia dos catalisadores (2). Esta é uma das reações mais importantes de conversão de metilaromáticos

visando à produção de xilenos. Entretanto, com a recente redução do benzeno no mercado, como conseqüência das restrições ambientais, a transalquilação do benzeno com compostos aromáticos com nove átomos de carbono surge como uma reação potencialmente importante para aplicações comerciais, e o interesse pela investigação deste sistema vem aumentando a cada dia.

Os catalisadores à base de zeólitas são os mais eficientes no controle adequado da complexa rede de reações, que ocorrem na transalquilação. Devido ao fato desta reação envolver moléculas volumosas, apenas as peneiras moleculares de poros grandes, como a mordenita (7,8), faujasita Y (6,9), beta (9,10), L (11), omega (12) e SAPO-5 apresentam elevada atividade e seletividade nesta reação. Entre estes sólidos, a mordenita é a mais ativa na transalquilação, mas desativa facilmente devido à sua estrutura unidimensional de canais (13).

Apesar destas propriedades cataliticamente desejáveis, como elevada área superficial específica e seletividade de forma, as zeólitas desativam freqüentemente durante os processos industriais principalmente devido à formação de coque (14,15). Na maioria dos casos, o custo da desativação do catalisador é tão elevado que o controle da sua estabilidade é tão importante quanto o controle da sua atividade e seletividade (16). Na transalquilação de hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, a estabilidade do catalisador é um dos principais parâmetros de controle, porque o coque pode se formar rapidamente em conseqüência da elevada concentração dos compostos aromáticos presentes na alimentação (17).

Considerando esses aspectos, este trabalho objetiva estudar o efeito do teor de níquel nas propriedades catalíticas da mordenita, na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno. A introdução de metais, em catalisadores zeolíticos, tem sido apontada como uma alternativa promissora para minimizar a formação de coque nestes sólidos, porque eles são capazes de hidrogenar os precursores poliaromáticos do coque (2). Além disso, a presença do metal também aumenta a atividade e seletividade destes catalisadores, como observado em outros trabalhos (18).

Experimental

Os catalisadores à base de mordenita contendo níquel foram preparados usando uma amostra comercial. A mordenita comercial (Si/Al=25) na forma ácida (10 g) foi dispersa em 40 mL de uma solução de nitrato de níquel (1 mol.L^{-1}, 5 mol.L^{-1} e 10 mol.L^{-1}) e aquecida a 80 °C, sob agitação, por 10 h. A suspensão foi imediatamente centrifugada e seca em estufa a 110°C, por 24 h. Em seguida, as amostras foram aquecidas (1°C.min^{-1}) até 550°C, permanecendo nesta temperatura por 5 h adicionais. As concentrações das soluções de nitrato de níquel foram calculadas para se obter sólidos com 1%, 5% e 10% desse metal.As amostras foram então denominadas como Mor (mordenita comercial), Nimor1 (mordenita com 1% de níquel), Nimor5 (com 5% de níquel) e Nimor10 (com 10% de níquel).

As amostras foram caracterizadas por energia dispersiva de raios X, difração de raios X, medida de área superficial específica e de porosidade por adsorção de nitrogênio a –196°C, redução à temperatura programada e medidas de acidez por dessorção de amônia a temperatura programada. Após a transalquilação do trimetilbenzeno, os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, medida da área superficial específica e da porosidade por adsorção de nitrogênio a –196°C, análise térmica e medida do teor de carbono por determinação de teor de carbono.

Na determinação do teor de metal no sólido, empregou-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. A medida de área superficial específica e de porosidade, por adsorção de nitrogênio a –196°C, foram realizadas em um equipamento Micromeritics, modelo AZAP 2020, utilizando 0,1g da amostra previamente aquecida a 300°C, por 1 h, sob fluxo de nitrogênio.

Os perfis de redução à temperatura programada foram obtidos em um equipamento Micromeritics, modelo TPD/TPO 2900, usando uma mistura 5% H_2/N_2. A acidez dos sólidos foi determinada por dessorção de amônia a temperatura programada usando o mesmo equipamento. Nas medidas de acidez, a amostra (0,7g) foi aquecida (10°C/min) até 300 °C sob argônio (45mL/min^{-1}), por 30 min, para eliminar a umidade. A amônia foi injetada no equipamento, por pulsos, até à saturação. As amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e aquecidas até 1000 °C, sob taxa constante (10°C/min), para promover a dessorção da amônia.

A reação de transalquilação foi conduzida em um reator tubular a 470°C e 1 atm, usando uma mistura gasosa constituída por 98% de benzeno e 2% de 1,2,4 trimetilbenzeno, Empregou-se uma razão molar H_2/hidrocarboneto (molar) =4 e WHSV=1,0 h^{-1}. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de hidrogênio durante 2 h, a 500°C. Os efluentes da reação foram analisados em linha por cromatografia gasosa, usando um equipamento Termofinnigan, modelo Trace GC, com detectores de condutividade térmica e ionização de chama. O teor de carbono dos catalisadores foi determinado após a reação, em um equipamento LECO, modelo CS-200, usando um cadinho de cerâmica contendo 0,002 g de amostra, 1,25 g de tungstênio (Lecocel) e 1,25 g de um composto acelerador de combustão.

Os perfis de termogravimetria foram obtidos com 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

Os difratogramas das amostras mostraram o padrão típico da mordenita, independente da presença e do teor de níquel nos sólidos (Figura 1). Em todos os casos, a estrutura da zeólita não foi afetada pela transalquilação do trimetilbenzeno, como observado pelos perfis de difração dos catalisadores usados, que foram similares àqueles apresentados na Figura 1.

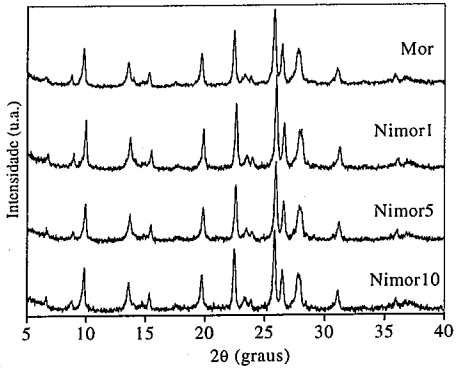


Figura 1. Difratogramas de raios X da mordenita pura (Mor) e contendo 1%, 5% e 10% de níquel (Nimor1, Nimo5 e Nimor10).

As quantidades de metal incorporado nas zeólitas foram próximas aos valores esperados, como mostrado na Tabela 1. As propriedades texturais dos catalisadores são também apresentadas na mesma tabela. As amostras mostraram diferentes áreas superficiais específicas (BET), dependendo da presença e do teor do metal, mas não se observou uma variação regular. Nota-se que a presença e o aumento do teor de níquel causaram uma diminuição desse parâmetro, o que pode ser atribuído à obstrução parcial dos poros da zeólita. Este bloqueio causou um decréscimo no volume de microporos. O volume de poros aumentou, devido à presença do metal, com exceção do sólido com 5% de níquel. As diferenças observadas podem ser atribuídas às diferentes posições do metal no sólido, em função da concentração.

Durante a transalquilação do trimetilbenzeno, as propriedades texturais das zeólitas foram alteradas, como mostram os dados dos catalisadores usados (Tabela 2) quando comparados àqueles da Tabela 1. As áreas superficiais específicas e o volume de poros diminuíram, o que pode ser associado à deposição de coque nos poros das zeólitas.

A amostra de mordenita pura apresentou isotermas de adsorção e dessorção típicas de sólidos microporosos com limitada mesoporosidade (19). A curva de adsorção se eleva até quase um patamar e, então, se eleva novamente à medida que se aproxima da saturação e a condensação

Tabela 1. Teor de níquel, área superficial específica Sg, volume de poros (V_p) e de microporos (V_m) dos catalisadores e número de moléculas de amônia dessorvidas durante as medidas de acidez (N).

Amostras	Ni (%)	Sg ($m^2.g^{-1}$)	V_p ($cm^3.g$-1)	V_m ($cm^3.g^{-1}$)	N x 10^4 (molec. g^{-1})
Mor	-	388	0,2598	0,1472	1,65
Nimor1	1,04	302	0,3396	0,08037	1,24
Nimor5	4,98	225	0,2421	0,05865	1,22
Nimor10	9,16	289	0,3127	0,07369	1,22

Tabela 2. Área superficial específica (Sg*), volume de poros (V_p*) e de microporos (V_m*) dos catalisadores usados.

Amostras	Sg* ($m^2.g^{-1}$)	V_p* ($cm^3.g^{-1}$)	V_m* ($cm^3.g^{-1}$)
Mor	238	0,3315	0,03443
Nimor1	243	0,3115	0,05034
Nimor5	223	0,2975	0,04127
Nimor10	191	0,2145	0,03659

começa a ocorrer. O aumento inicial relaciona-se ao preenchimento dos microporos, que ocorre progressivamente na ordem de aumento do tamanho de poros. Após o preenchimento de todos os microporos, existe muito pouca adsorção, já que essencialmente não existem mais sítios de adsorção (20). Observou-se, também, a presença de um *loop* de histerese, próximo à saturação, mostrando a presença de mesesoporos. A presença de níquel alargou o *loop* de histerese, indicando que as amostras contendo esse metal possuem maior quantidade de mesoporos. Isto explica porque esses sólidos apresentam áreas superficiais específicas mais baixas e valores mais elevados de volume de poros. Os catalisadores usados mostraram isotermas similares, indicando que a sua estrutura porosa não foi alterada durante a reação.

A presença do níquel diminuiu a acidez da mordenita, independente do teor desse metal (Tabela 2). As curvas de dessorção de amônia dos catalisadores contendo níquel são mostradas na Figura 2. Observa-se um pico de dessorção centrado a cerca de 210°C, que pode ser atribuído aos sítios de acidez mais fraca. Em

temperaturas mais altas, aparece um pico largo e um ombro, devido a sítios de força média e forte, respectivamente (21). O primeiro pico é o mais intenso, indicando que a maioria dos sítios possui força ácida

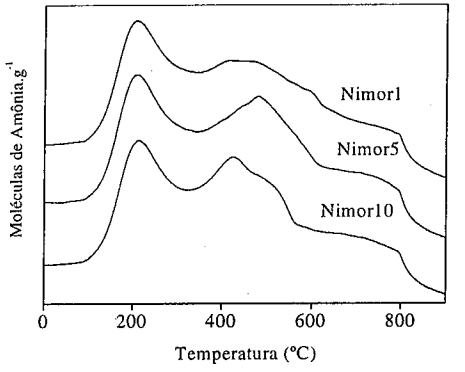


Figura 2. Quantidade de moléculas de amônia dessorvidas em função da temperatura, nos experimentos de TPD usando os catalisadores obtidos.

fraca. Por outro lado, a presença de um ombro a altas temperaturas mostra que os sólidos possuem poucos sítios dessa natureza.

Como esperado, o termograma da mordenita pura não apresentou pico de redução. A Figura 3 mostra os perfis de redução dos catalisadores contendo níquel. As curvas são similares, com um pico largo a temperaturas superiores a 400°C. O aumento do teor de níquel aumentou a intensidade dos picos e causou o aparecimento de ombros sugerindo que, à medida que o teor metálico aumenta, se formam espécies de níquel situadas em diferentes posições da zeólita, que se reduzem em diferentes temperaturas.

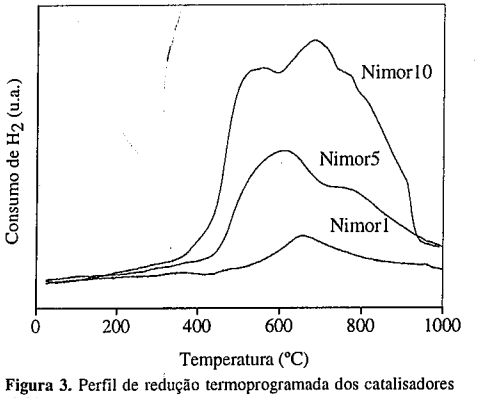


Figura 3. Perfil de redução termoprogramada dos catalisadores obtidos.

Todas as amostras foram cataliticamente ativas na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno, como mostra a Tabela 3, que apresenta os valores de conversão e seletividade atingidos ao longo de 9 h de reação. A

Tabela 3. Conversão (C) e seletividade a tolueno (S_T), a xylenos totais (S_{xyl}), para-xileno ($S_{p\text{-}x}$), meta-xileno ($S_{m\text{-}x}$) e orto-xileno ($S_{o\text{-}x}$).

Amostras	Conv (%)	S_T (%)	S_{xyl} (%)	$S_{p\text{-}x}$ (%)	$S_{m\text{-}x}$ (%)	$S_{o\text{-}x}$ (%)
Mor	21,7	36,8	12,9	2,6	3,8	6,5
Nimor1	10,4	49,5	9,9	4,5	5,4	-
Nimor5	13,5	45,8	30,3	5,8	-	24,5
Nimor10	18,4	62,4	13,3	10,5	-	2,8

introdução do níquel alterou a conversão e a distribuição dos produtos e este efeito variou em função do conteúdo do metal. A adição de pequenas quantidades de níquel (1%) diminuiu acentuadamente a conversão, mas aumentando-se a sua quantidade (5% ou 10%), a conversão aumentou. Por outro lado, a seletividade a xilenos decresceu devido à presença de pequenas quantidades de níquel (1%), depois aumentou com a adição de quantidades mais elevadas (5%) e diminuiu novamente quando o metal atinge teores de 10%. O catalisador contendo 5% de níquel foi o mais seletivo a xilenos, principalmente a o-xileno. Além dos produtos mostrados na Tabela 3, a transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno pode produzir também etilbenzeno, cicloexano, cicloexeno e metilciclopentano (22). Pelos resultados da tabela, nota-se que a adição de níquel aumentou a seletividade do catalisador a tolueno e xilenos, diminuindo a produção de etilbenzeno e dos outros produtos secundários.

A Figura 4 mostra os valores de conversão do trimetilbenzeno durante a transalquilação com benzeno, sobre os catalisadores obtidos, em função do tempo de reação. Observa-se que quando se empregou a mordenita pura, a conversão foi elevada no início da reação mas em seguida, diminuiu acentuadamente, atingindo valores estacionários após 7 h de reação. Um comportamento similar foi apresentado pelas amostras com 1 e 5% de níquel embora, nestes casos, a conversão inicial, assim como a sua diminuição ao longo da reação, tenham sido mais baixas. Por outro lado, a conversão sobre a amostra com 10% de níquel mostrou um valor inicial baixo, que diminuiu pouco ao longo da reação.

A Tabela 4 apresenta os valores da queda de conversão, ao longo da reação, expressos como ΔC, a diferença entre a conversão inicial e final. Esta tabela mostra também os teores de coque depositado sobre os catalisadores, durante a reação, expressos como teores de carbono. Pode-se notar que a maior quantidade de coque foi depositada sobre a mordenita e que a presença de níquel

diminuiu este depósito na ordem Nimor10>Nimor5 ≅Nimor1. A quantidade de coque depositada sobre a amostra com 10% de níquel foi próxima àquela da

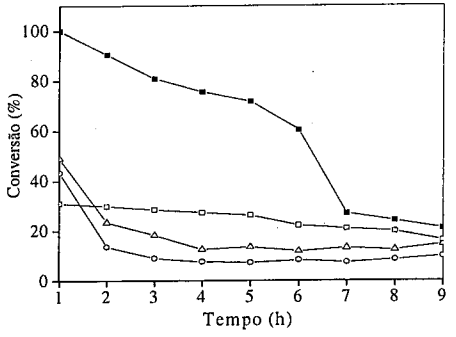


Figura 4. Resultados de conversão em função do tempo de reação. Mordenita (■),Nimor1 (○), Nimor5 (Δ) e Nimor10 (□).

Tabela 4. Desativação dos catalisadores, expressa em queda da conversão, ΔC= C (inicial) - C (final), e teor de coque depositado nos catalisadores,expressos como teores de carbono.

Amostras	$\Delta C = C_i - C_f$ (%)	Coque (%)
Mor	79	17,1
Nimor1	32	1,2
Nimor5	34	1,3
Nimor10	15	15,3

mordenita pura, enquanto os catalisadores contendo 1 e 5% de níquel mostraram teores similares entre si. Esta ação do níquel pode ser atribuída a sua capacidade de hidrogenar o coque. No caso do catalisador contendo grandes quantidades do metal (10%), entretanto, a atividade hidrogenante foi reduzida, provavelmente devido à formação de grandes aglomerados do metal, com baixa dispersão e baixa atividade catalítica.

A Figura 5 mostra os resultados dos experimentos da termogravimetria conduzidos com os catalisadores usados. Em todas as curvas, observa-se uma perda de massa em temperaturas inferiores a 200°C, atribuída à saída de materiais voláteis adsorvidos nos sólidos. A partir desta temperatura, as curvas apresentam diferentes perfis, em função do teor de níquel nos sólidos. Em concordância com as medidas do teor de coque, a amostra com a concentração mais elevada de níquel (10%) apresentou a maior perda de massa, seguida dos sólidos com 5 e 1% que apresentaram perdas de massa semelhantes. No caso do catalisador com 10% de níquel a queima do coque (segunda perda de massa) inicia-se a cerca de 420°C enquanto que, nos outros casos, esse processo se inicia a cerca de 500°C. Isto sugere que, nas

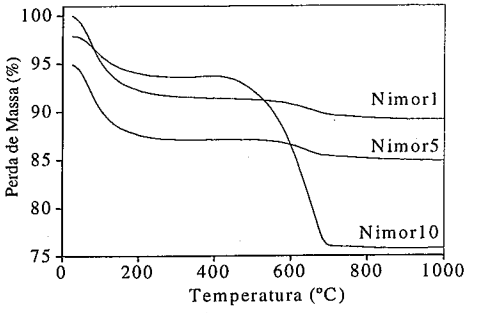


Figura 5. Termogravimetria dos catalisadores após a transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno.

duas últimas amostras, depositou-se coque dentro dos canais da zeólita, mais difíceis de queimar. Por outro lado, na amostra com 10% de níquel o coque foi depositado dentro e fora dos canais. No último caso, o coque queima a temperaturas mais baixas e, portanto, é mais hidrogenado. Comparando esses resultados com os valores de conversão (Tabela 3) e queda de conversão (Tabela 4), nota-se que este catalisador é mais ativo que aqueles contendo 1 e 5% de níquel e, também, apresenta o mais baixo valor da queda de conversão. isto pode ser atribuído ao fato do coque ser mais hidrogenado e, portanto, menos prejudicial à atividade catalítica, em concordância com trabalhos anteriores (23).

A partir desses resultados, pode-se concluir que o teor de níquel mais adequado para aumentar o desempenho de catalisadores de transalquilação de trimetilbenzeno com benzeno é 5%. Neste caso, o catalisador obtido é mais seletivo em relação aos xilenos e mais estável, durante a reação. A quantidade de coque depositado sobre este sólido é cerca de 92% menor que na mordenita, minimizando a desativação do catalisador.

Conclusões

A adição de níquel a catalisadores à base de mordenita, destinados à transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno, leva à modificações texturais e catalíticas nos sólidos. As áreas superficiais específicas e o volume de poros diminuem, como conseqüência do bloqueio parcial dos poros pelo metal. A conversão diminui, mas a seletividade a xilenos, composto de maior valor comercial, aumenta devido à presença do metal. A desativação dos catalisadores é diminuída, devido ao metal, o que pode ser atribuído à sua capacidade hidrogenante. A amostra mais promissora é aquela contendo 5% de níquel, que foi a mais seletiva a xilenos e mostrou ser a menos susceptível à desativação por depósito de coque.

Agradecimentos

STFG agradece ao PIBIC/CNPq pela bolsa concedida. Os autores agradecem ao CNPq e FINEP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. E.Dimitriu, C. Guimon, V. Hulea, D Lutic, I. Fechete *Appl. Catal. A:Gen.* **2002**, 237, 211.
2. T. Tsai, S. Liu, I. Wang Ikai *Appl. Catal. A-Gen.* **1999**, 181, 355.
3. S. Al-Khattaf, A. Iliyas, A. Al-Amer, T. Inui *J. Mol. Catal. A—Chem.* **2005**, 225, 117.
4. O. Marie, F. Thibaut-Starzyk, P. Massani *J. Catal.* **2005**, 229, 552.
5. L. Forni, G. Cremona, F. Missineo, G. Bellusi, C. Perego, G. Pazzuconi *Appl. Catal. A-Gen* **1995**, 121, 261.
6. E.Dumitriu, V.Hulea, S.Kaliaguine, M. M. Huang *Appl.Catal. A-Gen.* **1996**, 135, 57.
7. Y. K. Lee, S. H. Park, H. K. Rhee *Catal. Today.* **1998**, 44, 223.
8. C. J. Kuei, L. J. Eu *Zeolites* **1989**, 9, 193.
9. S. Mikhail, S. M. Ayoub, Y. Barakat *Zeolites.* **1987**, 7, 231
10. A. B. Halgeri, J. Das *Appl.Catal. A:Gen.* **1999**, 181, 347.
11. J. Cejka, A. Kreijci, J. Hanika, in: A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrine (EDS.). Proceedings of the 13th International Zeolite Conference on the Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of 12st Century, vol. 25, Montpellier, France, 8-13 July, **2001**, 135, 281.
12. V. Hulea, N. Bilba, M. Lapascu, E. Dimitriu, D. Nibou, S. Lebaili, H. Kessler *Micropor. Mater.* **1997**, 8, 201.
13. M. Guisnet, P. Magnoux *Appl. Catal.* **1989**, 54, 1.
14. M. Guisnet, P. Magnoux *Stud. Sci. Surf. Catal.***1994**, 88, 53.
15. H. Kodama, S. Kazaki *J. Catal.* **1991,** 132,512.
16. G. F. Froment, in J. L. Figueredo (Ed.), *Progress in Catalyst Deactivation*, **1982,** 103.
17. M. Guisnet, P. Magnoux *Catal. Today***1997**, 36, 477.
18. M. S. Ramos, S. T. Grecco, L. P. Gomes, A. C. Oliveira, P. Reyes, M. Oportus, M. C. Rangel *Stu. Surf. Sci.* (in press).
19. J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. Pérez-Ramírez *Microp. and Mesop. Mater.* **2003**, 60, 1.
20. P. A. Webb, C. Orr *Analytical Methods in Fine Particle Tecnology*. Micromeritics Instruments Coorporation, Norcross, **1997**, p. 58.
21. S. Narayanan, A. Sultana, Q. T. Le, A. Auroux *Appl.Catal. A.* **1998**, 168, 373.
22. T. Tsai, W. Chen, S. Liu, C. Tsai, I. Wang *Catal. Today* **2002**, *73*, 39.
23. J. M. Britto, A. Valentini. P. Reyes, A. S. Oliveira, J. M. David *Stud. Surf. Sci.* **2001**, *139*, 45.

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

Estudio de la influencia de distintas variables de síntesis sobre las propiedades estructurales y catalíticas de materiales mesoporosos que contienen Ti

Griselda Eimer, Sandra Casuscelli, Mónica Crivello, Celso Pérez, Guillermo Ghione, Eduardo Herrero*

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Córdoba (UTN-FRC), CC 36, Suc. 16 (5016) Córdoba, Argentina.
**Email: eherrero@scdt.frc.utn.edu.ar*

Resumen-Abstract

En este trabajo se sintetizaron materiales mesoporosos con diferentes contenidos de Ti y fueron comparados con el material MCM-41 silíceo puro preparado en las mismas condiciones de síntesis. Se estudió el efecto de la relación surfactante/Si en el gel de síntesis, contenido de Ti y método de remoción del agente plantilla sobre la regularidad y naturaleza química de la mesoestructura formada. La regularidad estructural se determinó por XRD observándose estructuras altamente ordenadas. Análisis de UV-vis de reflectancia difusa y FT-IR confirmaron la presencia de Ti coordinado tetraédricamente en posiciones de la red. Aunque con el aumento del contenido de Ti el orden estructural decrece, no se observó fase anatase en ninguna muestra. Estos catalizadores fueron testeados en la oxidación de ciclohexeno usando peróxido de hidrógeno como oxidante.

Mesoporous Ti-containing materials have been synthesized with different degree of loadings and compared with pure siliceous MCM-41 prepared at the same conditions. The effect of surfactant/Si ratio in gel, Ti content and template removal method on the formed mesostructure regularity and chemical nature has been studied. Structural regularity was determined by XRD and highly ordered structures could be obtained. UV-vis DR and FT-IR confirmed that the titanium was mainly tetrahedrally coordinated into the mesoporous framework. At high amount of Ti the regular mesoporous long-range order decreases, however, separate anatase phase was not observed for any sample. The catalysts were tested in the cyclohexene oxidation using hydrogen peroxide as oxidant.

Introducción

Considerable interés continúan suscitando los llamados tamices moleculares de la serie MCM-41 dada su estructura altamente ordenada con distribución uniforme de poros, además de su alta área superficial de hasta 1000m^2/g, volumen específico de poros de hasta 1.3 ml/g y alta estabilidad térmica. Estos materiales presentan un arreglo hexagonal de poros unidimensionales de forma hexagonal, cuyos diámetros pueden variarse sistemáticamente entre 1.5 y 10 nm mediante la elección adecuada del surfactante usado como agente plantilla, las condiciones de reacción y los materiales de partida empleados para la síntesis. La arquitectura y tamaño de poros, propiedades químicas y superficie interna de estos materiales pueden ser modificadas convenientemente en función del tamaño de las moléculas a procesar y propiedades catalíticas deseadas. Tal condición los hace sumamente atractivos para su aplicación en diversos procesos catalíticos que involucran moléculas grandes de interés en la industria de químicos finos, cuya conversión sería imposible mediante el empleo de materiales zeolíticos microporosos debido a las restricciones estéricas que estos presentan (tamaños de poro promedio 5.5 Å). Los tamices moleculares conteniendo un catión metálico redox en red, tienen un enorme potencial en reacciones de oxidación-reducción en diversas industrias de química fina tales como la industria de fragancias, sabores y productos farmacéuticos. Considerables esfuerzos se vienen realizando para sintetizar materiales mesoporosos sustituidos con Ti y V capaces de promover la oxidación de sustratos voluminosos tales como los terpenos (limoneno, terpinoleno, isopulegol) (1-4). En este trabajo se prepararon por síntesis hidrotérmica

distintos tamices moleculares Ti-MCM-41 variando el contenido del metal. Asimismo se realizó un exhaustivo estudio sobre la influencia del contenido de Ti, relación surfactante/Si en el gel de síntesis y método de eliminación del agente plantilla sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas del material. Estos catalizadores fueron evaluados en la reacción test de oxidación del ciclohexeno en fase líquida con peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

Experimental

Síntesis de los catalizadores.

Los materiales mesoporosos Ti-MCM-41 se prepararon por síntesis hidrotérmica usando tetraetoxisilano (TEOS) (Fluka ≥98%) como fuente de Si, isopropóxido de Ti (IV) (Fluka ≥98%) como fuente de Ti y solución en etanol de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTMABr) (Fluka) como agente plantilla. El pH de síntesis se ajustó mediante la adición de una solución acuosa al 20% p/p de hidróxido de tetraetil amonio (Fluka). Luego de mezclar los reactivos y agitar durante 3 h., el gel resultante se calentó a 100°C en un reactor recubierto con teflón bajo presión autógena durante 7 días. El producto de reacción sólido final extraído del autoclave se filtró, lavó con agua destilada y secó a 60°C durante toda la noche. La composición molar del gel de partida fue la siguiente: Si/Ti=10-240, OH/Si=0.3, plantilla/Si=0.2-1, agua/Si=60. Además, con fines comparativos se preparó un material Si-MCM-41 puro en las mismas condiciones de síntesis empleadas para las muestras Ti-MCM-41. El agente plantilla fue evacuado de las muestras mediante desorción térmica programada (rampa de calentamiento de 2°C/min) bajo flujo de N_2 (5 ml/min) hasta 500°C para luego mantener esta temperatura por 6h. Con posterioridad las muestras fueron calcinadas con programación de temperatura (velocidad de calentamiento 2°C/min y flujo de aire de 5ml/min) hasta 500°C y mantenidas en esa temperatura por 6h.

Caracterización fisicoquímica

Los materiales catalíticos fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), análisis infrarojo con transformada de Fourier (FT-IR), Ultra violeta visible con reflectancia difusa (DRUV-Vis) y mediciones de área superficialde BET. El contenido de Ti de las muestras fue determinado con un equipo de absorción atómica con plasma acoplado. Los patrones de XRD se obtuvieron en un difractómetro Rigaku que usa radiación CuKα de longitud de onda 0.15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre 2θ=1 y 10° y la distancia entre centro de poro se obtuvo por la ley de Bragg usando la posición de la primera línea de difracción (d_{100}). El parámetro reticular a_0 de la celda unidad hexagonal se calculó mediante la ecuación $a_0=(2/\sqrt{3})d_{100}$. Los análisis DRUV-Vis se realizaron con un Espectrómetro de reflectancia difusa de doble haz Optronicss OL 750-427. Las determinaciones de área superficial específica se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2000. Los análisis de FT-IR se realizaron en un espectrómetro JASCO 5300. Los espectros FT-IR de las muestras en la región de vibración reticular se obtuvieron usando la técnica de pastillas de muestra diluída en BrK. Con el fin de determinar si los materiales Ti-MCM-41 contenían grupos SiOH, se realizaron espectros FT-IR en la región de vibración de OH de pastillas autoconsistentes de las muestras (≈20mg/cm^2) colocadas en una celda termostatizada con ventana de F_2Ca que se evacuó en vacío durante 8h. a 400°C.

Actividad catalítica

La epoxidación del Ciclohexeno con peróxido de hidrógeno acuoso fue usada como una reacción prueba para determinar la actividad catalítica de un tamiz molecular de la familia MCM-41 con distintos contenidos de Ti. Las reacciones fueron llevadas a cabo en reactores de vidrio (viales cerrados) de 2ml de capacidad, colocados en un baño termostatizado a 70°C con agitación magnética.

Los reactores fueron cargados con aproximadamente 9mg de catalizador; 91.9 mg de sustrato (Ciclohexeno 98% Baker); 26.6mg de oxidante (H_2O_2 35% Riedel-de Haën) y 678.3mg de solvente (Acetonitrilo 99.5% Cicarelli). Los productos se identificaron en un GC-Masa Shimadzu – QP 5050 A, provisto de una columna capilar HP-5. Todos los resultados fueron obtenidos después de 7h. de reacción. El peróxido de hidrógeno remanente fue determinado por titulación iodométrica.

Resultados y Discusión

Influencia de la relación surfactante/Si

Es bien conocido que la relación surfactante/Si es una variable crítica en la formación de los materiales M41S. La *Tabla 1* sumariza las propiedades fisicoquímicas de las muetras calcinadas Ti-MCM-41 preparadas con una relación molar Si/Ti=20 y diferentes relaciones surfactante/Si en el gel de síntesis.

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de Ti-MCM-41 sintetizadas con distinta relación surf/Si.

N° de muestra	Surf/Si	2θ (100) (°)	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	Area (m^2/g)
1	0.2	2.577	3.428	3.959	1336
2	0.3	2.627	3.363	3.883	1400
3	0.4	2.651	3.333	3.848	1447
4	0.6	2.571	3.436	3.968	1022
5	1	2.554	3.459	3.994	1158

La *Figura 1* muestra los patrones de difracción de estas muestras, los cuales son típicos de una estructura

hexagonal MCM-41. El pico principal del espectro llega a ser más intenso y angosto para aquellas muestras preparadas con una relación surf/Si entre 0.3 y 0.4, lo cual indica el mayor ordenamiento estructural de estas muestras. Por otro lado, no se pudieron obtener materiales con una estructura relativamente bien definida cuando la relación surf/Si fue superior a 0.5. Tales cambios estructurales se pueden ver también reflejados en los valores de área superficial mostrados en la *Tabla 1*. El parámetro de unidad de celda hexagonal a_0 estimado por XRD disminuye ligeramente para aquellas muestras con mayor regularidad estructural, corroborando su sensibilidad al grado de organización de la estructura (5). De esta manera, podemos demostrar como el agregado de surfactante con respecto a la cantidad de Si afecta la forma de empaquetamiento del surfactante y por ende el nivel de ordenamiento del material.

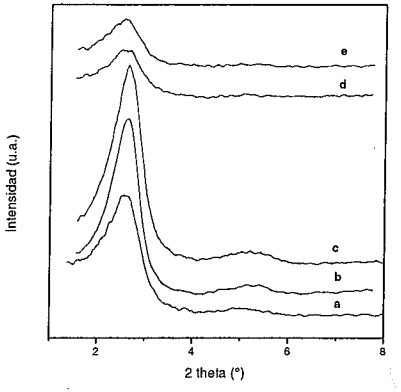


Figura 1: Espectro XRD de Ti-MCM-41 preparadas con relación Si/Ti=20 y surf/Si: (a)0.2, (b)0.3, (c)0.4, (d)0.6, (e)1.

Influencia del contenido de titanio

La *Tabla 2* sumariza las propiedades texturales y composición química de distintos tamices moleculares mesoporosos preparados con distinto contenido de titanio y una relación surf/Si=0.4 en el gel de síntesis. Aunque la incorporación de Ti decrece en alguna medida el área superficial específica con respecto a la silica pura, casi todos los catalizadores prepadados en este estudio poseen un área superior a 1300m^2/g típica de materiales de la serie MCM-41.

La *Figura 2* muestra los patrones de XRD de las muestras MCM-41 calcinadas preparadas con distinto contenido de titanio junto con su correspondiente análoga silícea pura.

Todas las muestras presentan un espectro típico de la estructura MCM-41 con un pico de difracción (100) bien definido. La muestra silícea pura exhibe además de este pico a 2θ= 2.83°, otros dos picos a 2θ= 4.81° y 5.51° asignados a las reflecciones (110) y (200) respectivamente, lo cual es característico de una estructura hexagonal altamente ordenada.

Tabla 2: Propiedades texturales y composición química de muestras MCM-41 pura y modificadas con titanio.

N° de muestra	Si/Ti [a]	Cont. de Ti [b] (% p/p)	2θ (100) (°)	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	Area (m^2/g)
6	10	3.22	2.646	3.339	3.855	1357
3	20	2.50	2.651	3.333	3.848	1447
7	40	1.25	2.677	3.300	3.811	1541
8	60	1.12	2.741	3.223	3.722	1546
9	90	0.76	2.812	3.142	3.628	1580
10	120	0.59	2.815	3.138	3.624	1620
11	160	0.50	2.823	3.130	3.614	1654
12	234	0.24	2.825	3.127	3.611	1738
13	∞	0	2.827	3.125	3.609	2040

[a] en gel de partida, [b] en muestra calcinada

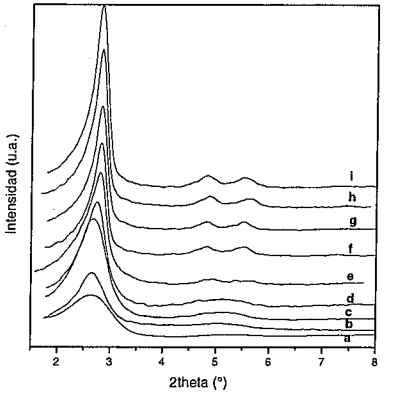


Figura 2: Espectro XRD de muestras MCM-41 preparadas con relación surf/Si=0.4 y distinta relación Si/Ti en el gel de partida: (a)10, (b)20, (c)40, (d)60, (e)90, (f)120, g(160), h (234), i(α).

Los materiales con más bajo contenido de titanio (Muestras 9-12) muestran un patrón de XRD muy similar al de la muestra silícea pura, pero cuando el contenido de titanio aumenta, la intensidad del pico principal de difracción disminuye y se produce un marcado ensanchamiento de todos los picos, indicando una pérdida relativa del ordenamiento estructural con la incorporación de titanio. Esto indica que existe un valor óptimo en cuanto a la cantidad de titanio que puede ser incorporada al material de aproximadamente 1 %, por

encima del cual no es posible obtener estructuras con un adecuado ordenamiento estructural. De esta manera podemos sugerir que los iones Ti de algún modo cambian la organización de las especies silicatos con las moléculas de surfactante dando lugar a la formación de fases más desordenadas. Por otro lado, cuando el contenido de titanio incorporado aumenta, el pico principal de difracción se corre ligeramente hacia menores ángulos lo cual podría dar cuenta de la incorporación del Ti en la red silícea (6). Además, no se observó ningún pico de difracción a mayores ángulos (10-50°) indicando la ausencia de fase anatase en todas las muestras (7).

El espectro UV-vis de reflectancia difusa de las muestras Ti-MCM-41 calcinadas preparadas con distinto contenido de Ti se muestra en la *Figura 3*. Todos los espectros muestran una intensa banda de absorción a 210 nm característica de iones Ti^{+4} en coordinación tetraédrica (8), junto con un hombro en la región de 250-270 nm. Algunos autores han observado que la posición de esta banda en los tamices moleculares mesoporosos se ve afectada por una geometría de coordinación tetraédrica distorsionada alrededor del titanio así como por la presencia de absorbatos (6). En nuestro caso, la banda a 210 nm indica claramente la presencia de especies titanio aisladas y en coordinación tetraédrica. El hombro a 250-270 nm podría ser asignado a una mayor coordinación del Ti (penta u octaédrica) debido a la inserción de moléculas de agua por hidratación así como a una oligomerización incipiente de las especies titanio con la presencia de pequeños cluster Ti-O-Ti en la red (9). Por otro lado, comparando con el espectro del TiO_2 puro, la ausencia de una banda a 300-330 nm correspondiente a titanio octaédrico extra red indicaría la ausencia de fase anatase en todas las muestras Ti-MCM-41 preparadas.

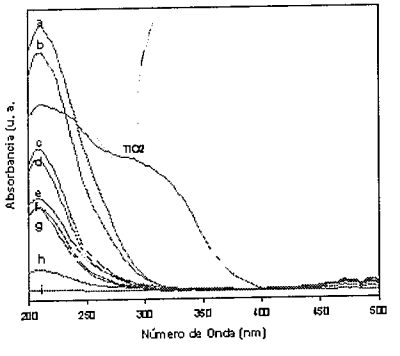


Figura 3: Espectro DRUV-Vis de los materiales mesoporosos preparados con relación surf/Si=0.4 y distinta relación Si/Ti en el gel de partida: (a)10, (b)20, (c)40, (d)60, (e)90, (f)120, g(160), h (234). i(α).

Aunque el hombro a 250-270 nm llega a ser significativo para las muestras con mayores contenidos de Ti indicando la presencia de especies con mayor coordinación coexistiendo con el Ti tetraédrico, la intensidad de la banda a 210 nm se incrementa notablemente y la posición del máximo no se altera. Tal comportamiento sugiere que las especies Ti tetraédricas prevalecen en todas las muestras. El espectro UV-vis de la muestra MCM-41 silícea pura no exhibe ninguna banda y solamente se muestra a fines comparativos.

En la *Figura 4* se pueden observar los espectros FT-IR en la región de vibraciones de la red (400-1400 cm^{-1}) para la muestra MCM-41 silícea pura y muestras Ti-MCM-41 con distintos contenidos de Ti. Se pueden observar dos bandas a 1228 y 1082 cm^{-1} asociadas a modos de estiramiento Si-O asimétrico interno y externo, respectivamente y bandas a 800 y 457 cm^{-1} atribuídas a estiramiento simétrico y torsión del enlace Si-O. En todos los espectros de Ti-MCM-41 se puede observar una fuerte banda a 962 cm^{-1}, la cual se ha atribuído al estiramiento de unidades Si-O enlazadas a átomos de Ti, indicando la presencia de enlaces Si-O-Ti en zeolitas que contienen titanio. Sin embargo, se debe tener precaución en la asignación de esta banda ya que la misma también aparece, aunque con menor intensidad, en los materiales Si-MCM-41 puros y es atribuída a la vibración de los grupos silanoles presentes en la estructura mesoporosa. Por lo tanto esta banda a 962 cm^{-1} debería provenir en los materiales mesoporosos del solapamiento de ambas vibraciones (4).

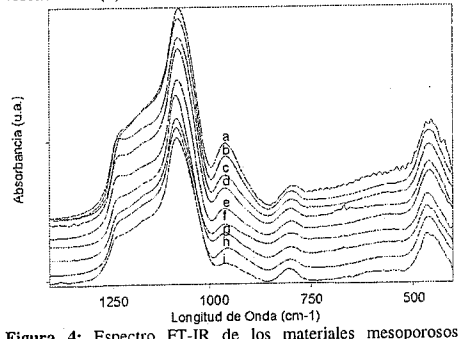


Figura 4: Espectro FT-IR de los materiales mesoporosos preparados con relación surf/Si=0.4 y distinta relación Si/Ti en el gel de partida: (a)10, (b)20, (c)40, (d)60, (e)90, (f)120, g(160), h (234), i(α).

Nosotros pudimos observar calculando la relación entre el área integrada de la banda a 962 cm^{-1} y de la banda a 800 cm^{-1} que la misma aumenta proporcionalmente con el incremento del contenido de Ti. Por otro lado, en todos los espectros FT-IR (no mostrados aquí) de las muestras autosoportadas y evacuadas por 8 h a 400°C se puede observar un pico

agudo a 3750 cm^{-1}, cuya intensidad permanece constante mientras aumenta el contenido de titanio en el catalizador. Esto indicaría que la concentración de grupos silanoles no se altera por la incorporación de distintos contenidos de Ti en la estructura mesoporosa. Teniendo en cuenta estos resultados, podemos sugerir que un incremento sistemático en el área de la banda IR a 962 cm^{-1} se puede tomar como evidencia de la incorporación de titanio (IV) en la red MCM-41.

Influencia del tratamiento térmico post-síntesis

La *Figura 5* muestra el patrón XRD para la muestra 8 (relación surf/Si= 0.4 y Si/Ti= 60), tal cual fue sintetizada y después del tratamiento térmico para eliminar el agente plantilla ocluído en los poros. Como puede observarse, la intensidad del pico de reflección (100) aumenta marcadamente con el proceso térmico indicando un aumento de la organización estructural del Ti-MCM-41. A su vez, el parámetro reticular a_0, calculado de los datos de XRD cambió ligeramente de 4.03 a 3.72 bajo calcinación. De esta manera, el tratamiento térmico provoca una pequeña contracción en la estructura debido a la pérdida del orgánico ocluído dentro de los poros con la ulterior condensación de la red de titanosilicato. Cabe aclarar que todas las muestras sintetizadas presentaron el mismo comportamiento bajo calcinación. Por otro lado, el método empleado en este estudio ya ha sido probado como el más efectivo para eliminar el orgánico de los poros de un material mesoporoso del tipo MCM-41 provocando la menor contracción reticular y estructuras más ordenadas (10).

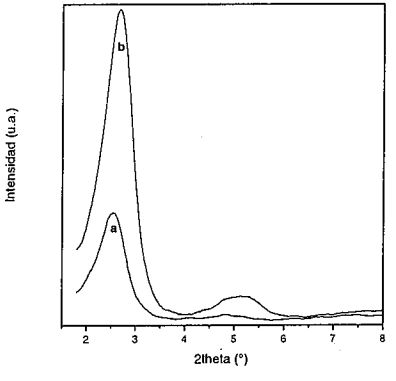


Figura 5: Espectro XRD de la muestra 8 preparada con relación surf/Si=0.4 y Si/Ti=60; (a) sin tratamiento térmico, (b) con tratamiento térmico.

En adición, los espectros DRUV-Vis de las muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico para eliminar el agente plantilla (no mostrados aquí) resultan muy similares, mostrando ambos una banda intensa a 210 nm. Estos resultados sugieren que no hay cambios en la coordinación del Ti después del tratamiento post-síntesis. Así, el Ti inicialmente se encuentra en coordinación tetraédrica y no cambia su entorno durante el proceso de eliminación del agente plantilla.

En la *Figura 6* se muestra el espectro FT-IR para la muestra 8 (relación surf/Si= 0.4 y Si/Ti= 60), tal cual fue sintetizada y después del tratamiento térmico para eliminar el agente plantilla ocluído en los poros. La muestra tal cual fue sintetizada exhibe bandas de absorción a 2928, 2858 y 1473 cm^{-1} correspondiendo a vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico y torsión del enlace C-H en las moléculas del surfactante. Tales bandas desaparecen para la muestra calcinada indicando la completa remoción del orgánico bajo calcinación. Por otro lado, todas las bandas correspondientes a vibraciones de la red son ligeramente corridas a mayores frecuencias reflejando probablemente la formación de nuevos puentes Si-O-Si y Si-O-Ti con la consiguiente contracción reticular y estabilización estructural.

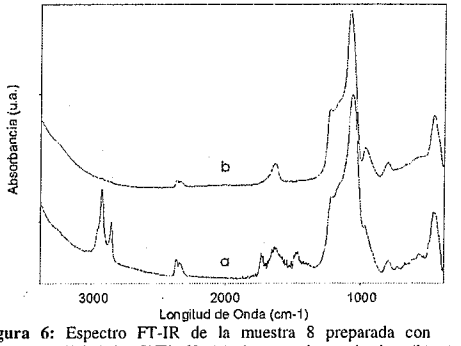


Figura 6: Espectro FT-IR de la muestra 8 preparada con relación surf/Si=0.4 y Si/Ti=60; (a) sin tratamiento térmico, (b) con tratamiento térmico.

Evaluación catalítica

La oxidación de ciclohexeno con peróxido de hidrógeno en fase líquida fue utilizada como una reacción prueba para determinar la performance catalítica de la Ti-MCM-41. Es conocido que el óxido del ciclohexeno proviene de la oxidación catalítica del doble enlace del sustrato, a través de un mecanismo concertado, que favorece la producción de epóxido. Este producto es muy sensible a las condiciones del medio, ya que por hidrólisis forma el 1,2-ciclohexanodiol como producto secundario. Además se observan productos provenientes de la oxidación alílica: 2-ciclohexen-1-ol y 2-ciclohexene-1-ona (11).

En esta etapa, nuestros estudios se encuentran orientados a seleccionar a través de la reacción test el catalizador más activo y selectivo para la obtención del epóxido del ciclohexeno. El cual en una etapa posterior, será evaluado en la oxidación de distintos terpenos de interés industrial.

Los resultados obtenidos a 7 h de reacción utilizando MCM-41 con distintos contenidos de Ti, se muestran en la *Tabla 3*, donde se observa que al incrementar el contenido de Ti aumenta la conversión del sustrato, mientras que la selectividad hacia el epóxido del ciclohexeno pasa por un máximo. Es decir, existe un valor óptimo luego del cual la selectividad decrece por la formación del 1,2-ciclohexanodiol; esto podría explicarse teniendo en cuenta que al aumentar el contenido de Ti incrementa la acidez de Lewis en el sólido promoviendo la apertura del anillo oxirano (9). Por otro lado a bajos contenidos de Ti los productos de oxidación alílica se ven notablemente favorecidos.

En forma comparativa se evaluó el catalizador MCM-41 silíceo puro observándose una baja eficiencia en H_2O_2, debido a la descomposición del oxidante. La misma podría ser ocasionada por los grupos silanoles presentes en las paredes del material mesoporoso (10), generándose así sólo productos de oxidación alílica.

Finalmente la presencia de Ti en coordinación tetraédrica, observada por los estudios de DRUV-Vis y FT-IR, es necesaria para que el mecanismo concertado se vea favorecido.

Tabla 3: Conversión de ciclohexeno en la reacción de epoxidación usando MCM-41 con distintos contenidos de Ti

Cont. de Ti [a] (% p/p)	Conv. (% del máx)[b]	Selectividad (mol%) [c]			
		E	**A**	**C**	**D**
0	4.42	0	32	68	0
0.24	54	30	25	38	7
1.25	68	42	22	20	16
3.22	69	35	17	18	30

[a] en muestra calcinada.
[b] % del máx. (conversión x 100 / conversión teóricamente posible)
[c] expresado como un porcentaje del total de productos formados: **E** óxido de ciclohexeno, **A** 2-ciclohexen-1-ol, **C** 2-ciclohexen-1-one, **D** 1,2-Ciclohexanodiol

Conclusiones

En este trabajo se prepararon materiales mesoporosos con una estructura MCM-41 estudiando la influencia de distintas variables de síntesis sobre su estructura y actividad catalítica. Se encontró, en nuestras condiciones de síntesis, una relación óptima surfactante/Si en el gel de partida de aproximadamente 0.3-0.4, para obtener materiales altamente ordenados. La estructura MCM-41 permitió la incorporación de distintos contenido de Ti sin que la misma colapsara aún para alta carga del metal. Así, los materiales Ti-MCM-41 presentaron una alta área superficial y una estructura de poros bien ordenada, aunque se observó una disminución en la regularidad a medida que el contenido de Ti aumenta. En todas las muestras el Ti se incorporó en la red principalmente en sitios tetraédricos sin la formación de anatasa, como se demostró por DRUV-Vis y FT-IR. El proceso de eliminación del agente plantilla via desorción térmica programada con flujo de nitrógeno y luego de aire se sugiere como técnica general para obtener estructuras más altamente ordenadas sin modificación del entorno de coordinación tetraédrico de las especies Ti. Los materiales sintetizados fueron evaluados en la reacción de oxidación test del ciclohexeno con buenos rendimientos. Al incrementar el contenido de Ti en el catalizador se observa un aumento en la conversión. Sin embargo, el rendimiento a epóxido de ciclohexeno pasa por un máximo, encontrándose un contenido optimo en la carga de Ti del 1.25%. Por debajo de este valor los productos provenientes de la oxidación alílica (ol + ona) se ven favorecidos, incluso cuando se utilizó MCM 41 sin Ti

Por encima del contenido óptimo la selectividad al epoxido disminuye debido a la apertura del anillo oxirano, quedando reflejado en el incremento de la selectividad a 1,2-ciclohexanodiol.

Agradecimientos

G.E., Inv. de CONICET; G.G, Becario Doctoral de ACC. Se agradece el soporte financiero al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Agencia Córdoba Ciencia (ACC) y Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba (UTN – FRC) de Argentina. Por los espectros de DRUV-Vis al Dr. M.A.Baltanás (INTEC).

Referencias Bibliográficas

1. C. Berlini, M. Guidotti, G. Moretti, R. Psaro, N. Ravasio *Catalysis Today*, **2000**, 60, 219.
2. C. Berlini, G. Ferraris, M. Guidotti, G. Moretti, R. Psaro, N. Ravasio *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, 44-45, 595.
3. J. Gallo, I. Paulino, U. Schuchardt *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 266, 223.
4. M.Guidotti, N. Ravasio, R. Psaro, G. Ferraris, and G. Moretti *Journal of Catalysis*, **2003**, 242-250, 214.
5. T. Blasco, A. Corma, M. Navarro, J. Perez-Pariente J. Catal., 1995, 156, 65.
6. V. Rajakovic, S. Mintova, J. Senker, T. Bein *Materials Science and Engineering*, **2003,** C 23, 817.
7. A. Sinha, S. Seelan, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, 240, 243.
8. M. Chao, H. Lin, C. Mou, B. Cheng, C. Cheng *Catal. Today*, **2004**, 97, 81.
9. J. Choi, D. Kim, S. Chang, W. Ahn *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, 254, 225.
10. G. Eimer, L. Pierella, G. Monti, O. Anunziata *Catalysis Letters*, 2002, 78 (1-4), 65.
11. K. Balkus Jr. , A. Khanmamedova, J. Shi *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 110, 999.

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

Estudio del mecanismo de desactivación de los catalizadores sólidos ácidos en la reacción de acilación de fenol con ácido acético.

Cristina L. Padró*, Maria E. Sad, Silvia I. Magni y Carlos R. Apesteguía

Grupo de Investigaciones 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: cpadro@fiqus.unl.edu.ar

Resumen

Se estudió el mecanismo de desactivación de los catalizadores (Al-MCM-41 y zeolitas HY, HBeta y HZSM-5) durante la síntesis de o-hidroxiacetofenona (o-HAP) via acilación de fenol con ácido acético. El rendimiento hacia o-HAP permanece constante durante la reacción en HZSM-5 pero disminuye drásticamente sobre las otras muestras debido a la formación de carbón. Se estudió el origen y la naturaleza de los precursores de coque empleando como reactivos los compuestos intermediarios y productos involucrados en la acilación de fenol. Se encontró que los precursores de coque son formados por reacciones de condensación y no por formación de ketenos. Específicamente, se propone que o-acetoxiacetofenona (o-AXAP), formada a partir de o-HAP y ácido acético es el compuesto intermediario responsable de la formación de depósitos carbonosos. Los estrechos poros de la zeolita HZSM-5 inhibirían la formación de la voluminosa o-AXAP disminuyendo la formación de carbón.
Palabras claves: desactivación de catalizadores, reacciones de acilación, sólidos ácidos, síntesis de o-hidroxiacetofenona

Abstract

The deactivation mechanism of the gas-phase synthesis of o-hydroxyacetophenone (o-HAP) via acylation of phenol with acetic acid was studied on Al-MCM-41 and zeolites HY, HBeta, and HZSM-5. The o-HAP yield remained constant with time on stream on HZSM-5 but drastically decreased on the other samples because of coke formation. The origin and nature of coke precursor species were studied by employing as reactants the key reaction intermediates and products involved in the phenol acylation reaction network. It was found that coke precursors are formed from consecutive condensation reactions, and not from any ketene formation by phenyl acetate decomposition. Specifically, it is proposed that o-acetoxyacetophenone (o-AXAP), which is formed by reaction between o-HAP and acetic acid, is the key intermediate specie responsible for the formation of carbonaceous deposits. The narrow pore size structure of zeolite HZSM-5 would hinder the formation of bulky o-AXAP, thereby decreasing drastically the formation of coke.
Keywords: catalyst deactivation, acylation reactions, solid acids, o-hydroxyacetophenone synthesis

Introducción

Las cetonas aromáticas son productos de gran interés en química fina debido a su empleo como intermediarios en la síntesis de perfumes y fármacos. En particular, los isómeros orto- y para-hidroxiacetofenona, (o- y p-HAP) son intermediarios en la síntesis, entre otros, de warfarina, un conocido anticoagulante y 4-acetoaminofenol (paracetamol) respectivamente. Las hidroxiacetofenonas se producen comercialmente en fase líquida, vía el rearreglo de Fries del acetato de fenilo, y empleando catalizadores homogéneos tales como haluros metálicos ($AlCl_3$) o ácidos minerales como HF o H_2SO_4, los cuales provocan problemas de toxicidad, corrosión y eliminación de residuos. Con el objetivo de desarrollar un proceso para la producción de p-HAP de menor agresividad al medio ambiente, se ensayaron catalizadores sólidos ácidos tales como resinas tipo Nafion, heteropoliácidos o zeolitas en la reacción de rearreglo de Fries del acetato de fenilo en fase líquida. Sin embargo los catalizadores sólidos ácidos empleados producen una gran cantidad de fenol con bajos rendimientos a p-HAP y se desactivan en forma muy rápida.(1, 2, 3, 4). En cambio el rearreglo de Fries del acetato de fenilo en fase gas produce principalmente o-HAP aunque también se obtiene gran cantidad de fenol como subproducto y el catalizador es desactivado por la formación de residuos carbonosos (5, 6).

Las hidroxiacetofenonas también se pueden obtener mediante la acilación de fenol (P) con ácido acético (AA). En fase gas, utilizando catalizadores sólidos ácidos se obtiene en forma predominante la o-HAP (con relaciones o-HAP/p-HAP>80) (7, 8). Sin embargo los rendimientos de o-HAP son moderados debido a la elevada formación de acetato de fenilo (PA) y a la pérdida de actividad de los catalizadores durante la reacción.

Un aspecto importante a profundizar si se desea producir hidroxiacetofenonas utilizando catalizadores sólidos ácidos, ya sea por acilación del fenol o por rearreglo de Fries del PA, es la pérdida de actividad de los catalizadores empleados. Sin embargo las causas de desactivación de los catalizadores o el mecanismo por el cual ésta procede ha sido muy poco estudiado.

En un trabajo previo (9), estudiamos los requerimientos de acidez para promover la síntesis selectiva de o-HAP en la acilación de P con AA, utilizando catalizadores sólidos ácidos con diferentes tipos de sitios. Se encontró que la velocidad de formación de o-HAP disminuía con el tiempo de reacción en todas las muestras excepto en la zeolita HZSM-5. En base a esta observación y a los antecedentes bibliográficos citados, decidimos estudiar en forma más profunda la desactivación de los catalizadores.

En este trabajo, estudiamos la síntesis de o-HAP en fase gas a partir de la acilación de P con AA utilizando Al-MCM-41 y zeolitas HY, HBeta y HZSM-5, con el objetivo de dilucidar el mecanismo de desactivación de los catalizadores y explicar la estabilidad mostrada por la zeolita HZSM-5 en esta reacción.

Experimental

Zeolita HY fue preparada, a partir de la zeolita NaY comercial (UOP, Y54), mediante triple intercambio iónico con NH_4Cl a 353 K, con calcinaciones intermedias. Las zeolitas HZSM-5 (Zeocat Pentasil PZ-2/54) y zeolita HBeta (Zeocat PB) fueron calcinadas a 773 K en aire previo a su utilización. Al-MCM-41 fue preparado por el método sol gel siguiendo la técnica empleada por Edler y White (10). El sólido obtenido fue lavado, secado y calcinado en aire a 773K.

La estructura cristalina de las muestras fue estudiada por Difracción de Rayos X (XRD), utilizando un Difractómetro Shimadzu XD-1 y radiación CuKα . Se realizaron ensayos de fisisorción de N_2 a 77 K en un sortómetro Quantochrome Corporation NOVA-1000 para determinar el área superficial (S_g), la distribución y el tamaño medio de poros ($\bar{d}_p$).

La densidad de sitios ácidos fue determinada por desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD). Las muestras fueron pretratadas a 773 K en flujo de He y luego expuestas a una corriente de NH_3 del 1% en He a 373 K. El amoníaco débilmente adsorbido fué removido en flujo de He a 373 K. Luego se realizó la desorción calentado a 10 K/min hasta 773K y la concentración de NH_3 en el efluente fue analizada utilizando un espectrómetro de masa Baltzer Omnistar.

La naturaleza de los sitios ácidos de las muestras utilizadas fue determinado por espectroscopía de infrarrojo (IR) utilizando piridina como molécula sonda y un espectrómetro Shimadzu FTIR-8101M. Las muestras fueron previamente desgasadas a 723 K. Los espectros fueron adquiridos a temperatura ambiente antes y después de la adsorción de piridina y posterior evacuación a distintas temperaturas.

La reacción de acilación de fenol con ácido acético en fase gas fué llevada a cabo utilizando un reactor continuo de lecho fijo a 553 K y 101.3 kPa. Los reactivos (fenol y ácido acético, P/AA=1) fueron inyectados por medio de una bomba de jeringa en una corriente de N_2 precalentada de manera de obtener una relación $N_2/(P+AA)=45$ y un W/F_P^0 de 146 g.h/mol. El efluente del reactor fue analizado on-line en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 utilizando una columna Supelcowax 10^{TM} y un detector FID. Los principales productos de la acilación de fenol con ácido acético fueron: acetato de fenilo (PA), o-y p-hidroxiacetofenona (o-HAP y p-HAP), mientras que solo se observaron trazas de p-acetoxiacetofenona (p-AXAP).

Las reacciones de PA y o-HAP con AA fueron realizadas utilizando el mismo sistema catalítico y las condiciones cuando se alimentó PA+AA fueron: T = 553 K, P = 101.3 kPa, $P_{PA} = P_{AA} = 0.638$ kPa, $W/F^0_{PA} = 43.1$ g h/mol; y para o-HAP con AA: T = 553 K, P = 101.3 kPa, $P_{AA}=1.8$ kPa, $P_{o\text{-}HAP}=P_{H2O} = 0.45$ kPa, $W/F^0_{o\text{-}HAP} =$ 350 g h/mol.

Los residuos carbonosos formados durante la reacción fueron estudiados por oxidación a temperatura programada (TPO), para lo cual las muestras fueron calentadas en una corriente de 3% de O_2 en N_2 desde temperatura ambiente hasta 1073 K utilizando una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Los gases efluentes del reactor fueron analizados en un detector FID previa conversión del CO_2 en CH_4 en un reactor relleno de catalizador Ni/kieselghur a 673 K.

Resultados y Discusión

Caracterización de las muestras

Las propiedades fisicoquímicas de las muestras utilizadas en este trabajo se resumen en la Tabla 1. La acidez de las muestras fue estudiada mediante TPD de NH_3 y espectroscopía IR de piridina preadsorbida. Los perfiles de TPD de NH_3 (no se muestran en este trabajo) obtenidos con las zeolitas HY y HZSM5 dieron un primer pico a 483-493 K y una banda ancha entre 573 y 773 K. En cambio, zeolita HBeta y Al-MCM-41 no presentaron el pico de desorción a alta temperatura sino una ancha banda asimétrica de desorción con un máximo en 482-

496 K. La densidad de sitios ácidos obtenidos por integración de las correspondientes curvas se incluyen en la Tabla 2.

Tabla 1. Propiedades físicas y composición química de los catalizadores empleados en este trabajo

Catalizador	Area Superficial Sg (m^2/g)	Diámetro de poro $\bar{d}_p$ (Å)	Si/Al
HY	660	7.4	2.4
HZSM-5	350	5.5	20
HBeta	560	6.7	25
Al-MCM-41	925	30	18

Tabla 2: Caracterización de la acidez de las muestras: TPD de NH_3 e IR de piridina

Catalizador	TPD de NH_3		IR de Piridina	
	µmol/g	µmol/m^2	B Area/g	L Area/g
HY	1380	2.1	310	465
HZSM-5	770	2.2	337	341
Al-MCM-41	340	0.4	32	135
HBeta	500	0.9	150	151

La naturaleza de los sitios ácidos fue estudiada por IR de piridina adsorbida y los espectros de los distintos catalizadores, obtenidos en la región de 1400-1700cm^{-1} luego de evacuación a 423 K se muestran en la Figura 1. Las bandas de adsorción a 1540cm^{-1} y entre 1440 y 1460 cm^{-1} corresponden a piridina adsorbida sobre sitios

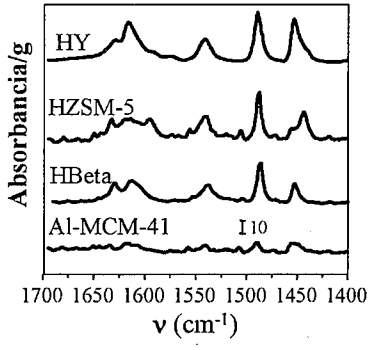


Figura 1. Espectros de IR de piridina adsorbida a 298 K y evacuada a 423 K durante 0.5 h

Brönsted (B) y Lewis (L), respectivamente. Las contribuciones relativas de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted fueron obtenidos por la integración de las correspondientes bandas y los resultados se muestran en la Tabla 2. La zeolita HY posee una relación de L/B de 1.5 mientras que la HZSM-5 es cercana a 1. En la zeolita Beta se encontró también una relación de L/B cercana a 1 pero la cantidad adsorbida tanto en sitios Brönsted como en sitios Lewis coincidentemente con lo encontrado en TPD de NH_3, es mucho menor que las otras zeolitas.

Resultados Catalíticos

Los resultados de la reacción de acilación de fenol con ácido acético como conversión de fenol (X_P) y selectividades a los distintos productos (S_i) extrapolados a t=0 para las muestras estudiadas son incluidos en la Tabla 3. En todas las muestras la formación del isómero o-HAP estuvo favorecida respecto al p- isómero.

Tabla 3: Resultados de actividad catlítica y desactivación en la reacción de acilación de P+AA. T= 553 K, W/F^0_P =146 g h/mol; P/AA=1, N_2/(P+AA) = 45

Catalizador	X^0_P	$S^0_{o\text{-}HAP}$	$S^0_{o\text{-}HAP}$	S^0_{PA}	$d_0 x 10^3$	%C
HY	15.0	69.1	8.9	22.0	7.8	18.4
HZSM-5	18.2	67.1	0.2	32.7	0.03	2.9
AlMCM41	12.9	52.3	1.2	46.5	3.6	5.3
HBeta	12.7	65.1	4.6	30.3	4.5	9.3

Las zeolitas HY y HZSM-5 fueron las más activas y selectivas a o-HAP, pero mientras que con la zeolita HY se obtuvo una selectividad a la p-HAP inicial del 8.9%, sobre la zeolita HZSM-5 la formación de este isómero fue despreciable.

La conversión de fenol inicial sobre Al-MCM-41 fue similar a la obtenida utilizando zeolita HBeta, aunque la selectividad a o-HAP fue menor sobre Al-MCM-41 ($S^0_{o\text{-}HAP}$ = 52.3%) comparado con HBeta ($S^0_{o\text{-}HAP}$ = 65.1%). En un trabajo anterior (9) hemos identificado los productos primarios y secundarios en los diferentes

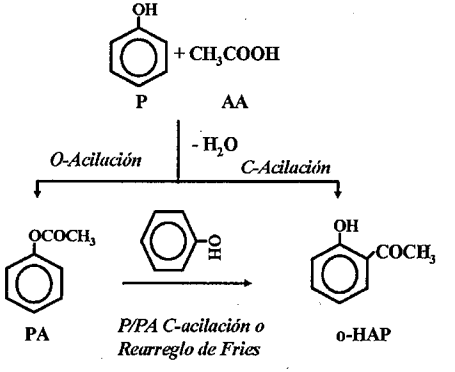


Figura 2: Esquema de reacción de acilación de P+AA

caminos de reacción involucrados en la obtención de o-HAP a partir de P y AA utilizando distintos catalizadores. De esta manera hemos propuesto que la o-HAP puede ser obtenida por dos caminos (Figura 2): i) la C-acilación

directa del fenol y ii) la O-acilación del fenol para formar PA que luego reacciona, ya sea por Rearreglo de Fries o por acilación de fenol con PA para obtener o-HAP. Las velocidades relativas de los diferentes caminos de reacción dependen fuertemente del sólido empleado como catalizador. La velocidad de formación de o-HAP es mayor sobre las zeolitas que poseen sitios Brönsted y Lewis que sobre los catalizadores basados en heteropoliácidos que solo poseen sitios Brönsted fuertes y sobre los cuales sólo se obtiene o-HAP por la segunda vía. En la Tabla 3 se observa que las zeolitas HY y HZSM-5, fuertemente ácidas, forman o-HAP a mayor velocidad que HBeta y el Al-MCM-41, de moderada acidez. Este resultado sugiere que se necesitan sitios fuertes tanto Brönsted como Lewis para catalizar efectivamente la formación de o-HAP vía tanto la C-acilación directa como la O-acilación del PA.

Resultados de desactivación

La conversión de fenol sobre HY, HBeta y Al-MCM-41 permanece prácticamente constante durante el tiempo de reacción (6 horas) pero la selectividad hacia o-HAP disminuye. Por ejemplo, sobre la zeolita HY, $S_{o\text{-}HAP}$ disminuyó desde un valor inicial de 69.1% hasta 8.7% a las 6 h de reacción, mientras que la selectividad hacia PA aumentó correspondientemente de 22% a 90.3%. Sobre la zeolita HZSM-5, en cambio, tanto las conversiones como la distribución de productos permanecen constantes durante la reacción. Es decir, sobre HZSM-5 no se observa pérdida de actividad

En la Figura 3 se grafica la evolución de la actividad para la formación de la o-HAP en función del tiempo de reacción ($a_{o\text{-}HAP}$, se define como $a_{o\text{-}HAP} = r_{o\text{-}HAP}/r^0_{o\text{-}HAP}$, donde $r_{o\text{-}HAP}$ y $r^0_{o\text{-}HAP}$ son las velocidades de formación de o-HAP a tiempo t y a tiempo cero, respectivamente). Se observa que $a_{o\text{-}HAP}$ no varía sobre la zeolita HZSM-5, pero rápidamente disminuye con el tiempo para el resto de los

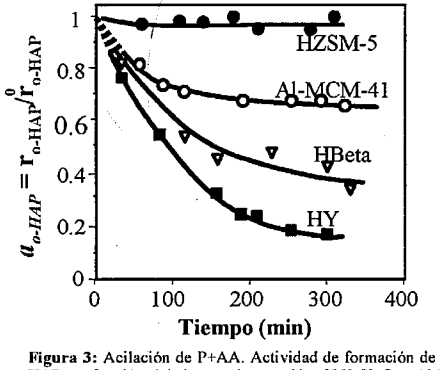


Figura 3: Acilación de P+AA. Actividad de formación de o-HAP en función del tiempo de reacción. [553 K, P_T= 101.3 kPa, W/F^0_P = 146 g h/mol, P/AA = 1, N_2/(P+AA) = 45].

catalizadores. Para cuantificar esa caída, se calculó la pendiente de las curvas de a en función del tiempo a tiempo cero, d_0 (h^{-1}) = $-(da_{o\text{-}HAP}/dt)_{t\to 0}$, y los valores de d_0 se incluyen en la Tabla 3.

La cantidad total de carbón formado durante las 6 horas de reacción, fue obtenida a partir de los ensayos de TPO por integración de las curvas de µmol de CO_2 evolucionado de la muestra/min en función del tiempo; los valores encontrados estuvieron entre 18.4% y 2.9% para HY y HZSM-5 respectivamente (Tabla 3). Puede observarse que la cantidad de carbón formada es mayor cuando mayor es la acidez excepto para la zeolita HZSM-5. Además, los valores de d_0 se incrementan con el contenido de carbón sugiriendo que la pérdida de actividad se debe a la formación de carbón.

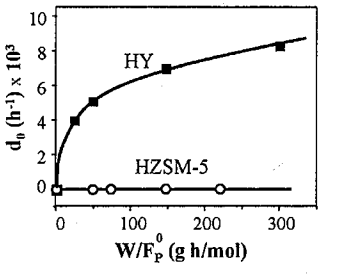


Figura 4: Acilación de P con AA. Desactivación inicial $(d_0) = -(da/dt)_{t\to 0}$ en función del tiempo de residencia en HY y HZSM-5 553 K, 101.3 kPa presión total, W/F^0_P = 146 g h/mol, P/AA = 1, N_2/(P+AA) = 45].

Mecanismo de Desactivación

Para estudiar la variación de la desactivación con la conversión de fenol se realizaron experiencias variando el tiempo de residencia (W/F^0_P). La pendiente de la curva de actividad en función del tiempo a tiempo cero ($d_0 = da/dt|_{t=0}$) es graficada en función del W/F^0_P para la zeolita HY y HZSM-5 en la Figura 4. Se observa que la desactivación (medida como d_0) en la zeolita HZSM-5 no se incrementa al aumentar el tiempo de residencia hasta 220 g.h./mol (y la X^0_P hasta 25%) mientras que sobre HY el d_0 aumenta con el tiempo de residencia sugiriendo que el carbón que causa la desactivación es formado en una reacción secundaria a partir de los productos de reacción.

Con el objetivo de investigar si alguno de los productos incluidos en el esquema de reacción propuesto (Figura 2) son responsables de la formación de coque, se realizaron experiencias adicionales poniendo en contacto los mismos con los catalizadores estudiados. Primero estudiamos la pérdida de actividad durante la conversión de acetato de fenilo (PA) sobre HZSM-5 a distintos tiempo de residencia. El acetato de fenilo es intermediario en la producción de o-HAP en el mecanismo de reacción de dos etapas.

En la Figura 5 se observa la evolución de la actividad (a_{PA}= r_{PA}/r^0_{PA}) en función del tiempo a distintos tiempos de residencia (W/F^0_{PA}), donde se puede ver que la a_{PA} claramente disminuye en el tiempo de reacción. Es decir, que la zeolita HZSM-5 se desactiva rapidamente al alimentar PA en N_2, mientras que la misma zeolita exhibió una elevada estabilidad en la formación de o-HAP a partir de la acilación de fenol con ácido acético (Figura 3) También se realizó una experiencia alimentando PA + AA utilizando HZSM-5 como catalizador. Se encontró que la conversión de PA disminuye durante la reacción.

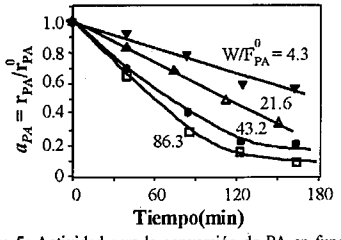
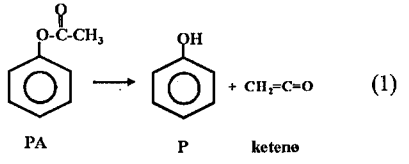


Figura 5: Actividad para la conversión de PA en función del tiempo para distintos tiempos de residencia. [553 K, P_T= 101.3 kPa, P_{PA} = 0.638 kPa, Catalizador: HZSM-.5].

En resumen, estos resultados mostraron que la zeolita HZSM-5 se desactiva rápidamente al ser alimentada con PA o una mezcla de PA+AA, lo cual puede explicarse considerando que la obtención de fenol a partir de PA se produce con formación simultánea de ketenos (Reacción 1).



(1)

Los ketenos son sumamente reactivos e inestables y dimerizan y polimerizan rápidamente (11). La formación de coque a partir de la polimerización de los ketenos es la principal razón de la rápida desactivación que se observa en el rearreglo de Fries de PA en fase líquida y en fase gas en catalizadores sólidos ácidos (6, 12). A partir de estos resultados la pregunta es ahora por qué la zeolita HZSM-5 no se desactiva en la reacción de acilación de P con AA, a pesar de que se forman cantidades importantes de PA en esta reacción (Tabla 3). Si analizamos el esquema de reacción presentado en la Figura 2, la formación de PA a partir de P+AA ocurre con la simultánea formación de agua. La presencia de agua en la superficie del catalizador puede inhibir la formación de los ketenos ya que estos rápidamente reaccionan con agua para generar ácido acético (13) suprimiendo la formación de coque a partir de este camino.

Con el objetivo de corroborar esta hipótesis se realizaron experiencias adicionales sobre HZSM-5 alimentando PA+H_2O. La evolución de X_{PA} en función del tiempo de reacción para diferentes concentraciones de H_2O en la alimentación, se grafican en la Figura 6.

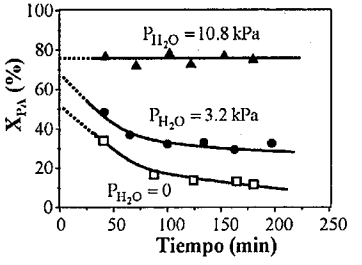
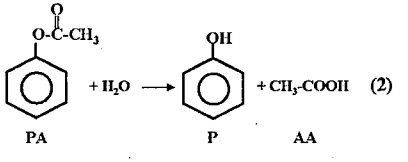


Figura 6: Efecto de la presión parcial de agua en la alimentación sobre la conversión de PA (X_{PA}) HZSM-5 [553 K, 101.3 kPa total pressure, P_{PA} = 0.638 kPa,].

En ausencia de agua, la X_{PA} rápidamente disminuye con el tiempo de reacción, pero esta desactivación es menor por el agregado de agua en la alimentación. Así, para una P^0_{H2O} = 10.8 kPa, X_{PA} fue prácticamente constante durante todo el test catalítico. Además el agregado de agua aumentó la conversión inicial de PA indicando un orden positivo en las reacciones PA/H_2O. En ausencia de agua, PA es convertido a P y o-HAP, pero la adición de agua produce la formación simultánea de AA. Para una presión parcial de agua de 10.8 kPa en la alimentación, detectamos una relación molar de P/AA= 0.9 en el efluente demostrando que el PA es convertido según la reacción 2.



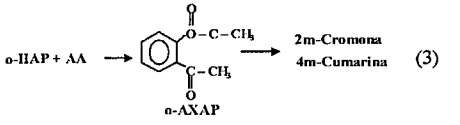
(2)

Estos resultados claramente demuestran que, en presencia de agua, el PA se convierte según la reacción 2 inhibiéndose la formación de ketenos y consecuentemente la formación de coque. Por otra parte, este resultado muestra que el coque que ocasiona la pérdida de actividad en las zeolitas HY, HBeta y Al-MCM-41, no es formado a partir de la polimerización de los ketenos, ya que en esta reacción el agua es un producto primario de reacción y rápidamente convertiría los ketenos en ácido acético.

Finalmente con el objetivo de dilucidar qué especies son responsables de la formación de coque en la acilación de P con AA, estudiamos la conversión de o-HAP+AA sobre HY y HZSM-5.

La coalimentación de o-HAP + AA sobre la zeolita HY forma P, PA y o-acetoxiacetofenona (o-AXAP). Se observa una rápida pérdida de la actividad y después de 120 minutos de reacción la cantidad de carbón formado (medido por TPO) fue del 19%. En el caso de la HZSM-5 no se observó la formación de o-AXAP y tampoco se observó desactivación; además, luego de los 150 minutos de reacción la cantidad de carbón formada fue del 1.5%.

La desactivación observada sobre la zeolita HY parece estar relacionada con la formación de o-AXAP. En un trabajo anterior (14) se ha informado que el coque formado en zeolitas MFI durante la acilación de P con AA está principalmente formado por metilnaftol 2-metilcromona y 4-metilcumarina. Estos compuestos pueden ser formados a partir de la o-HAP y AA via la formación inicial de o-AXAP según la reacción 3.



(3)

La formación de coque por esta vía durante la reacción de acilación de fenol con AA es consistente con los resultados observados en HZSM-5 donde no se forma o-AXAP cuando se alimenta o-HAP+AA+H_2O y tampoco se desactiva. La mayor estabilidad de la zeolita HZSM-5 se debería entonces a una selectividad de forma que inhibe la formación de precursores de coque voluminosos como la o-AXAP.

Conclusiones

La velocidad de formación de o-hidroxiacetofenona a partir de la reacción de acilación de fenol con ácido acético en las muestras Al-MCM-41, HBeta, y zeolita HY disminuye rápidamente debido a la formación de coque. La desactivación aumenta con la cantidad de carbón formada que a su vez aumenta con la acidez de la muestra.

Los precursores de coque no son formados por la polimerización de ketenos ya que estos en presencia de humedad son rápidamente transformados en AA.

Un compuesto intermediario en la formación de residuos carbonosos sería la o-acetoxiacetofenona producida a partir del o-HAP y AA que forma compuestos pesados via reacciones de condensación.

En contraste con los otros catalizadores ácidos estudiados, la zeolita HZSM-5 no se desactiva durante la reacción y forma relativamente poco carbón. La marcada estabilidad de la zeolita HZSM-5 puede explicarse por un efecto de selectividad de forma considerando que su estructura microporosa evita la formación de moleculas voluminosas tales como o-acetoxiacetofenona.

Agradecimientos

Agradecemos al Ing. Horacio Cabral por su colaboración en los ensayos de IR y a la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por el apoyo económico a este trabajo.

Referencias Bibliográficas

1. A. Vogt, H. Kouwenhoven, R. Prins, Appl. Catal. **1995**, *123* , 37.
2. F. Jayat, M.J. Sabater Picot, M. Guisnet, Catal. Lett. **1996,** *41,* 181.
3. E.F. Kozhevnikova, J. Quartararo, I.V. Kozhevnikov, Appl. Catal. A: General, **2003,** *245,* 69
4. E. Heitling, F. Roessner, E. van Steen, J. Molec. Catal. A: Chemical **2004,** *216,* 61.
5. V. Pouilloux, J-P. Bodibo, I. Neves, M. Gubelnann, G. Perot, M. Guisnet, Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II M. Guisnet et al. (Eds), Elsevier, Amsterdam, **1991**, p. 513.
6. V. Borzatta, G. Busca, E. Poluzzi, V. Roseetti, M. Trombetta, A. Vaccari, Appl. Catal. A: General **2004,** *257,* 85.
7. F. Jayat, M. Guisnet, M. Goldwasser and G. Giannetto, Stud. Surf. Sci. Catal **1997,** *105,* 1149.
8. Y.V. Subba Rao, S.J. Kulkarni, M. Subrahmanyam, A.V. Rama Rao, Appl. Catal. A: General **1995,** *133,* L1.
9. C.L. Padró, C.R. Apesteguía, J. Catal. **2004,** 226, 308.
10. K.J. Edler, J.W. White, Chem. Mater. **1997,** *99*, 1226.
11. T.T. Tidwell, Acc. Chem. Res. **1990,** *23,* 273.
12. A. Heidekum, M.A. Harmer, W.F. Hölderich, J. Catal. **1998,** *176,* 260.
13. E. Bothe, A.M. Dessouki, D. Schulte-Frohlinde, J. Phys. Chem. **1980,** *84,* 3270.
14. I. Neves, F. Jayat, P. Magnoux, G. Perot, F.R. Ribeiro, M.Gubelman, M. Guisnet, J. Molec. Catal., **1994,** *93*, 169.

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

Estudo da Acidez do $H_3PW_{12}O_{40}$ Suportado em Nióbia.

Ednéia Caliman*, Sílvia C.L. Dias, José A. Dias*.

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília – UnB. Caixa postal 04478, CEP 70904-970, Brasília – DF. edneia@unb.br; jdias@unb.br

Resumo-Abstract

O ácido 12-tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$ ou H_3PW) suportado foi preparado utilizando-se Nb_2O_5 como matriz. Foi realizado um estudo da influência do solvente empregado na estabilidade do catalisador, seguido por uma avaliação da acidez deste sólido por calorimetria e adsorção em fase líquida, utilizando-se piridina como molécula sonda (método Cal-ad). Foram preparadas amostras com diferentes teores de H_3PW, pelo método de impregnação, utilizando-se como solventes acetonitrila e meio aquoso ácido, além de uma mistura mecânica. Resultados de FTIR, Raman, MAS-RMN de ^{31}P e DRX confirmaram não haver decomposição da estrutura de Keggin do H_3PW suportado preparado utilizando ambos os solventes. No entanto, uma comparação destes resultados com os obtidos para a mistura mecânica indicaram haver uma forte interação entre o H_3PW e o suporte. Dados de Cal-ad revelaram que o H_3PW/Nb_2O_5 (ΔH_i = -28,6 kcal mol^{-1}) é um ácido um pouco mais fraco do que o H_3PW puro (ΔH_i = -32,7 kcal mol^{-1}). A magnitude da entalpia obtida indicou que as interações que ocorrem entre o H_3PW e o Nb_2O_5 não são suficientemente fortes para provocar uma grande diminuição na força dos sítios mais ácidos do catalisador suportado.

Supported 12-tungstophosphoric acid ($H_3PW_{12}O_{40}$ or H_3PW) was prepared on Nb_2O_5. A study relating the solvent effect on the stability of the catalyst was performed. Then, an evaluation of the acidity of this solid by calorimetry and adsorption in liquid phase with pyridine as a probe molecule (Cal-ad method) was carried out. Samples with variable amounts of H_3PW were prepared, using the impregnation method, and acetonitrile and aqueous acidic solution as solvents. Also, a mechanical mixture of H_3PW (20%) and Nb_2O_5 was prepared. The results, based on FTIR, Raman, ^{31}P MAS-NMR, and XRD, confirmed that no decomposition of the Keggin structure has occurred, using both solvents. However, a comparison of these results with the mechanical mixture revealed that there is a stronger interaction between the H_3PW and the support. The Cal-ad results indicated that H_3PW/Nb_2O_5 (ΔH_i = -28,6 kcal mol^{-1}) is a weaker acid than pure H_3PW (ΔH_i = -32,7 kcal mol^{-1}). Nonetheless, the obtained enthalpy value indicated that the interaction of H_3PW with Nb_2O_5 is not strong enough in order to cause a high decrease of the strongest sites of the supported catalyst.

Introdução

Heteropoli ácidos (HPAs) têm sido suportados em diferentes matrizes, com o objetivo de se aumentar sua área superficial, e assim encontrar um melhor catalisador para reações de moléculas não polares com heteropoli compostos. Muitos estudos têm sido feitos empregando-se materiais tais como SiO_2, Al_2O_3 e carbono ativado como suportes para HPAs (1-3). No entanto, não existem registros na literatura de nenhum trabalho envolvendo a utilização de nióbia (Nb_2O_5). O pentóxido de nióbio possui área superficial relativamente alta (~ 150 m^2 g^{-1}), o que o torna potencialmente uma boa matriz para a preparação de HPAs suportados. Além disso, a elevada acidez é uma importante propriedade catalítica desse composto, além de favorecer a estabilidade do $H_3PW_{12}O_{40}$ (H_3PW) na superfície do Nb_2O_5. Tratado a temperaturas entre 150-300°C, o Nb_2O_5 é um catalisador efetivo para várias reações (4).

Neste trabalho foram preparadas amostras de H_3PW suportado em nióbia (H_3PW/Nb_2O_5) com diferentes teores do ácido, e utilizando-se diferentes solventes. O objetivo foi avaliar tanto o potencial do pentóxido de nióbio como matriz para a preparação de HPAs suportados, como a influência do solvente na estabilidade do H_3PW na superfície do Nb_2O_5. Na caracterização do material suportado foram empregadas as técnicas de FTIR, Raman, Difração de Raios-X (DRX) e MAS-RMN de ^{31}P. A acidez do H_3PW/Nb_2O_5 foi avaliada utilizando-se o método Cal-ad, que combina experimentos de calorimetria e adsorção de piridina nas amostras sólidas em suspensão de cicloexano anidro (5, 6).

Experimental

Materiais, Preparação das Amostras e Tratamento Térmico.

O H_3PW utilizado nas impregnações foi obtido da Aldrich. O Nb_2O_5 usado como suporte foi obtido da CBMM e utilizado sem tratamento prévio. A acetonitrila (99,5%) e o HCl concentrado foram obtidos da VETEC. O Cicloexano obtido da VETEC foi destilado sob P_2O_5 e armazenado com peneira molecular 4A. A piridina obtida da Ficher foi destilada sob CaH_2 e estocada com peneira molecular 4A.

As amostras de H_3PW/Nb_2O_5 (com 20%, 25%, 30%, 40% e 60% em massa de H_3PW) foram preparadas por impregnação em meio aquoso (HCl 0,1 mol L^{-1}) e em acetonitrila. Quantidades previamente determinadas do H_3PW e do Nb_2O_5 foram colocadas em um balão com o solvente e a suspensão foi mantida em aquecimento a 80°C, sob agitação constante, até a total secura. O sólido obtido foi pulverizado e secado em um reator de leito fixo, a 200°C durante 8 horas, sob vácuo. Uma mistura mecânica foi preparada misturando-se H_3PW (20% em massa) com Nb_2O_5.

Equipamentos.

Os espectros de FTIR e Raman foram obtidos em um espectrômetro Equinox 55, da Bruker, com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras. Para os espectros de FTIR foi utilizado um acessório de refletância difusa e as amostras foram diluídas em KBr. Os espectros de DRX foram obtidos em um Difratômetro Rigaku modelo D/Max-2A/C, operando em tubo de cobre a 40kV e 20mA. Os espectros de MAS-RMN de ^{31}P foram adquiridos em um equipamento Mercury Plus 300 (7,05 T), da Varian, em sonda de 7 mm com rotor de nitreto de silício. Os espectros foram adquiridos com pulso de 90° (8,0 ms de duração), tempo de aquisição de 0,1 ms, tempo de relaxação de 10 s, 256 aquisições, rotação no ângulo mágico a 5kHz e sem desacoplamento de ^1H. O sinal foi referenciado indiretamente ao ácido fosfórico (85%).

Para os experimentos de adsorção foram utilizados um espectrômetro UV-vis Beckman DU-650 e célula de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico. Os experimentos de calorimetria foram realizados em um calorímetro modelo ISC 4300, da CSC (Calorimetry Sciences Coorporation).

Titulação Calorimétrica e Adsorção.

Nos experimentos de adsorção e calorimetria uma solução diluída de piridina em cicloexano (0,1 mol L^{-1}) foi adicionada à amostra seca do H_3PW suportado em nióbia (H_3PW/Nb_2O_5) em uma suspensão de cicloexano anidro, e as medidas de calor envolvido e de quantidade de base em equilíbrio em solução foram determinadas em dois experimentos independentes.

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando-se 0,5 g do sólido que foram adicionadas a um balão de três bocas, juntamente com 50 mL de cicloexano. Ambas as operações foram feitas em câmara inerte. Adições de solução de piridina foram feitas utilizando-se uma bureta automática (Metrohm). Os volumes adicionados foram paralelos aos do experimento de calorimetria, conforme requerido pelo método Cal-ad. Após cada adição, o sistema foi mantido sob agitação por 3 minutos, até a obtenção do equilíbrio da reação. A agitação foi desligada, e esperou-se mais 3 minutos até a total deposição do sólido. Em seguida, uma alíquota de 0,5 mL era removida da solução e transferida para uma cubeta de quartzo de 1,0 mL e 1 cm de caminho ótico. 0,5 mL de cicloexano era adicionado novamente ao balão reacional a fim de se manter o volume constante. A absorbância da piridina foi medida em 251 nm, onde para se determinar a sua concentração em equilíbrio em solução, foi feita uma curva de calibração prévia. Uma vez que a quantidade de piridina adicionada era conhecida, a quantidade de base adsorvida pelo sólido foi calculada por diferença.

Amostras de H_3PW suportado foram pesadas (0,5 g) e transferidas para uma cela calorimétrica, onde foram adicionados 50 mL de cicloexano anidro. Uma seringa calibrada (Hamilton, 5 mL) foi preenchida com solução de piridina (mesma concentração utilizada na adsorção). Todas estas operações foram realizadas câmara de atmosfera inerte preenchida com nitrogênio. Em seguida, o sistema (cela e seringa) foi inserido no calorímetro, e imerso em um banho térmico regulado a 26°C. O calorímetro estava conectado a um computador, e as condições experimentais foram pré-definidas utilizando-se um software. A adição da solução de piridina foi feita de modo incremental. Uma curva de calibração foi realizada após cada titulação a fim de se obter a energia equivalente do sistema. O calor de diluição da piridina adicionada ao cicloexano foi verificado separadamente, sendo considerado desprezível. Maiores detalhes da calorimetria podem ser obtidos na referência (5). Cada titulação foi repetida três vezes.

Os dados de calorimetria geram uma isoterma do total de calor liberado versos o total de mols de base adicionada. A calorimetria não determina a quantidade de base em solução, mas as medidas de adsorção fornecem esta informação gerando uma isoterma da quantidade de mols de base adsorvida (por grama do sólido) versus o número de mols de base em solução. É importante ressaltar que a concentração da base adicionada e a razão (V/g) entre o volume da solução (V) e a massa de sólido usada (g) são as mesmas em ambos os experimentos de adsorção e calorimetria, o que permite que os dados sejam correlacionados.

Metodologia de Cálculo do Cal-ad

Na análise por Cal-ad os dados dos experimentos de calorimetria e de adsorção são resolvidos simultaneamente (5, 6). A análise emprega o modelo de múltiplos sítios em equilíbrio para os diferentes sítios

ácidos presentes no sólido. Uma equação do tipo Langmuir é somada sobre todos os sítios do sólido de acordo com a equação abaixo:

$$h/g = \sum (n_i K_i[B]/(1 + K_i[B]))\Delta H_i$$

onde h é a soma do calor envolvido (cal) obtido na titulação calorimétrica, g é a massa do sólido (g), n_i é o número de cada sítio diferente (mol g^{-1}), K_i é a constante de equilíbrio para cada sítio (M^{-1}), [B] é a concentração da base em solução no equilíbrio (mol L^{-1}), e ΔH_i é a entalpia da reação para cada sítio do sólido (kcal mol^{-1}). No cálculo dos parâmetros utiliza-se uma rotina computacional Simplex (7).

Resultados e Discussão

Caracterização Estrutural

Espectros de FTIR obtidos das amostras suportadas, preparadas em meio aquoso ácido e em acetonitrila, com teores de H_3PW superiores 30% permitem observar com clareza a presença das bandas típicas do ânion de Keggin (entre 700 e 1200 cm^{-1}). Para teores inferiores a 30% a identificação destas bandas é dificultada pela existência de uma banda muito intensa característica da nióbia (500 – 1000 cm^{-1}).

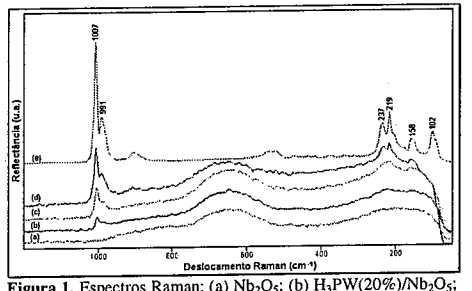


Figura 1. Espectros Raman: (a) Nb_2O_5; (b) $H_3PW(20\%)/Nb_2O_5$; (c) $H_3PW(40\%)/Nb_2O_5$; (d) $H_3PW(60\%)/Nb_2O_5$; (e) H_3PW. (Amostras preparadas em HCl 0,1 mol L^{-1}).

A análise dos espectros Raman das amostras suportadas também indica a presença do H_3PW na superfície do Nb_2O_5. Os espectros obtidos para as amostras com diferentes teores de H_3PW preparadas em meio aquoso (HCl 0,1 mol L^{-1}), após tratamento térmico, são mostrados na Figura 1. Mesmo na amostra com mais baixo teor de H_3PW (20%) é possível se observar o surgimento de picos característicos do H_3PW, na região de 900 a 1100 cm^{-1} (ν_s W-O em 1011 cm^{-1} e ν_{as} W-O em 996 cm^{-1}), inexistente no espectro do Nb_2O_5. Além disso, não se observa a existência de picos na região de 700 a 800 cm^{-1}, característico do WO_3, principal produto formado quando há decomposição térmica do H_3PW. Com o aumento do teor de ácido os picos característicos do ânion de Keggin tornam-se mais intensos e com melhor definição. Estes resultados mostram que, no processo de impregnação em meio aquoso ácido (HCl 0,1 mol L^{-1}), a estrutura do H_3PW se mantém intacta na superfície da nióbia, podendo-se observar os picos característicos do ácido bastante intensos e bem definidos.

Os espectros Raman do H_3PW/Nb_2O_5 preparado em acetonitrila são apresentados na Figura 2. Os resultados obtidos para estas amostras são, de certa forma, similares aos obtidos para as amostras preparadas em HCl, de modo que também nestas amostras pode-se observar com clareza a presença das bandas típicas do ânion de Keggin, indicando a presença do H_3PW na superfície da nióbia. Estes resultados indicam que a acetonitrila também é um solvente apropriado para a preparação do H_3PW/Nb_2O_5, por não causar decomposição do ânion de Keggin.

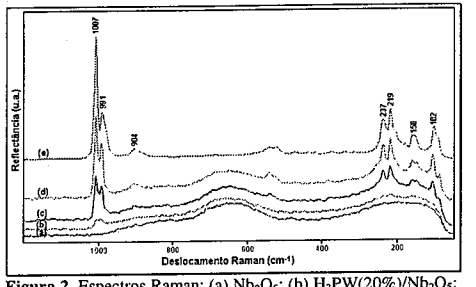


Figura 2. Espectros Raman: (a) Nb_2O_5; (b) $H_3PW(20\%)/Nb_2O_5$; (c) $H_3PW(40\%)/Nb_2O_5$; (d) $H_3PW(60\%)/Nb_2O_5$; (e) H_3PW. (Amostras preparadas em acetonitrila).

Na Figura 3 são mostrados os espectros da amostra com 20% em massa de H_3PW preparadas por diferentes métodos: impregnação em meio ácido (HCl 0,1 mol L^{-1}), impregnação em acetonitrila e por mistura mecânica. Todas as amostras apresentaram bandas as bandas típica do H_3PW, porém com intensidades relativas diferentes. A amostra preparada por mistura mecânica foi a que apresentou um padrão mais próximo ao do H_3PW cristalino, indicando não haverem interações suficientemente fortes entre o ácido e o Nb_2O_5 para causarem distorções no ânion de Keggin. Em contrapartida, os espectros das amostras preparadas por impregnação sugerem haver algum tipo de interação entre o H_3PW e o Nb_2O_5. Na amostra preparada em meio aquoso ácido, observa-se uma boa definição da banda em 1007 cm^{-1} (ν_s W-O_d) e uma diminuição na intensidade da banda em 993 cm^{-1} (ν_{as} W-O_d). Esse efeito se deve provavelmente a uma forte interação entre o Nb_2O_5 e os oxigênios terminais (grupos W-O_d) do H_3PW. Já na amostra preparada em acetonitrila o efeito da interação entre o ácido e o suporte é um pouco diferente. Não se observa diminuição, mas sim um aumento na intensidade da banda em 993 cm^{-1}, comparativamente à banda mais

intensa em 1007 cm^{-1}. Provavelmente a banda em 993 cm^{-1} esteja recebendo uma contribuição da vibração P-O. Esta vibração normalmente é inativa no Raman, uma vez que o fósforo está em um ambiente T_d (grupo PO_4). No entanto, a existência de grupos PO_4 distorcidos no interior do ânion de Keggin pode fazer com que esta vibração passe a ser ativa e, portanto observada no espectro Raman (ν P-O em 991 cm^{-1}). Estes resultados sugerem que, nestas amostras, a interação que ocorre entre o H_3PW e o Nb_2O_5 não são fortes o suficiente para diminuir a intensidade das vibrações nas W-O_d (993 cm^{-1}), causando apenas uma pequena distorção no ânion de Keggin e, conseqüentemente, no ambiente tetraédrico do grupo PO_4 central.

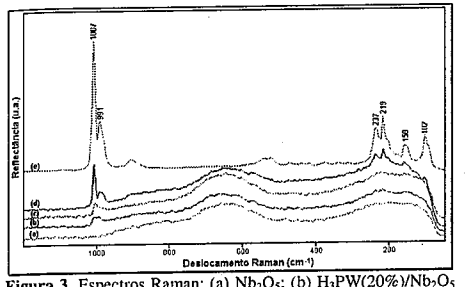


Figura 3. Espectros Raman: (a) Nb_2O_5; (b) $H_3PW(20\%)/Nb_2O_5$ (CH_3CH); (c) $H_3PW(20\%)/Nb_2O_5$ (HCl 0,1 mol L^{-1}); (d) $H_3PW(20\%)/Nb_2O_5$ (mistura mecânica); (d) H_3PW.

Estudos de MAS-RMN de ^{31}P das amostras preparadas em meio aquoso (Figura 4) revelaram que para baixas concentrações (20%), o H_3PW interage fortemente com o Nb_2O_5 produzindo um espectro com um único pico largo, centrado em ~ -13,0 ppm, enquanto que para o H_3PW livre, o pico ocorre em cerca de -16,2 ppm (referenciados ao H_3PO_4 85%). Já nas amostras com maiores teores de H_3PW, os espectros mostram o surgimento de dois picos, centrados em -13,5 e -15,7 ppm para a amostra com 30%, e em –13,8 e –16,1 ppm para a amostra com 40% de H_3PW. Estes resultados indicam que existem dois tipos de $PW_{12}O_{40}^{3-}$: O tipo 1 consiste em microcristais de H_3PW depositados sobre a superfície do Nb_2O_5 e não difere dos cristais puros do ácido hidratado (δ ~ -15 a -16 ppm); o tipo 2 reflete o ânion de Keggin interagindo diretamente com os sítios ácidos de Brønsted na superfície do pentóxido de nióbio (δ ~ 13,4 ppm). Na amostra com 20% de H_3PW há a predominância da espécie do tipo 2, o que leva à obtenção de um único pico largo no espectro de MAS-RMN de ^{31}P.

Para as amostras preparadas em acetonitrila os espectros de MAS-RMN de ^{31}P apresentaram apenas um único pico, centrado em –14,4 ppm, tanto para as amostras com teores baixos quanto para as de mais elevado teor do ácido. Estes resultados indicam a existência de apenas uma espécie de H_3PW disperso na superfície da nióbia, diferentemente do observado para a amostra preparada em meios aquoso ácido. Provavelmente, as interações que ocorrem entre o H_3PW e o Nb_2O_5 durante o processo de impregnação em acetonitrila não são suficientemente fortes para provocar alterações no ambiente químico do átomo de fósforo original da estrutura de Keggin livre.

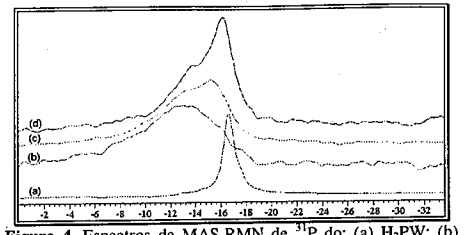


Figura 4. Espectros de MAS-RMN de ^{31}P do: (a) H_3PW; (b) $H_3PW(20\%)/Nb_2O_5$; (c) $H_3PW(30\%)/Nb_2O_5$; (d) $H_3PW(40\%)/Nb_2O_5$ (amostras preparadas em meio aquoso ácido).

Foram obtidos espectros de DRX das amostras suportadas em pentóxido de nióbio, com teores de H_3PW variando de 20 a 60% em massa de H_3PW, preparadas nos diferentes solventes. Nas amostras preparadas em meio aquoso ácido (Figura 5), com carregamento de até 40%, a banda larga característica da estrutura da nióbia amorfa foi preponderante, não sendo possível observar as reflexões características do H_3PW cristalino Na amostra com 60% de H_3PW é possível identificar claramente o surgimento dos principais picos típicos do H_3PW cristalino, na região de 2θ = 10,0 a 40,0°.

Estes resultados indicam que para as amostras preparadas em meio aquoso (HCl 0,1 mol L^{-1}) com baixos teores do ácido (inferior a 40%) este se encontra provavelmente altamente disperso na superfície da nióbia, o que impede a sua detecção por DRX por não mostrarem cristais de dimensões adequadas para identificação por esta técnica. Somente para amostras com teores mais elevados, acima de 60%, há a formação de aglomerados de H_3PW cristalino, e então foi possível se observar o surgimento do padrão característico do ácido.

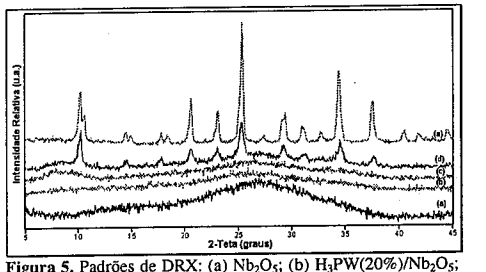


Figura 5. Padrões de DRX: (a) Nb_2O_5; (b) $H_3PW(20\%)/Nb_2O_5$; (c) $H_3PW(40\%)/Nb_2O_5$; (d) $H_3PW(60\%)/Nb_2O_5$; e (e) H_3PW puro. (Amostras preparadas em HCl 0,1 mol L^{-1}).

Os difratogramas das amostras preparadas em acetonitrila são mostrados na Figura 6. Diferentemente do que ocorre com as amostras preparadas em meio aquoso, mesmo nas amostras com baixos teores de H_3PW (20%) é possível se observar o surgimento de alguns picos, em 2θ = 10,7° e 25,6°, característicos do H_3PW. Com o aumento do teor de ácido (para 40 e 60%) as reflexões típicas do poliácido tornam-se cada vez mais intensas, evidenciando a presença do padrão do H_3PW cristalino.

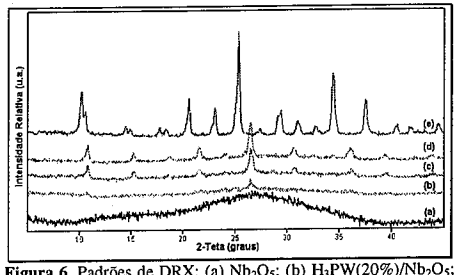


Figura 6. Padrões de DRX: (a) Nb_2O_5; (b) $H_3PW(20\%)/Nb_2O_5$; (c) $H_3PW(40\%)/Nb_2O_5$; (d) $H_3PW(60\%)/Nb_2O_5$; e (e) H_3PW puro. (Amostras preparadas em acetonitrila).

Na Figura 7 são apresentados os difratogramas das amostras de $H_3PW(20\%)/Nb_2O_5$ preparadas em meio aquoso ácido e em acetonitrila, além do difratograma da amostra preparada por mistura mecânica. No espectro da amostra preparada por mistura mecânica podem ser observadas as principais reflexões típicas do H_3PW, ainda que em baixa intensidade. Portanto, pode-se confirmar os diferentes graus de interação do H_3PW na superfície da nióbia em função do método de preparação. Misturas mecânicas do poliácido com Nb_2O_5 são facilmente distinguidas pela similaridade com o padrão de DRX do ácido puro.

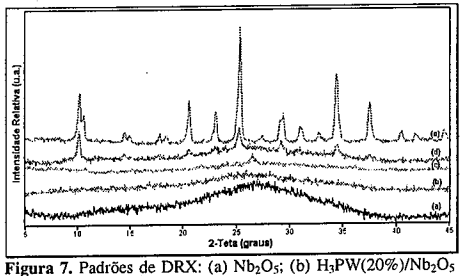


Figura 7. Padrões de DRX: (a) Nb_2O_5; (b) $H_3PW(20\%)/Nb_2O_5$ (HCl 0,1 mol L^{-1}); (c) $H_3PW(20\%)/Nb_2O_5$ (CH_3CN); (d) $H_3PW(20\%)/Nb_2O_5$ (mistura mecânica); e (e) H_3PW puro.

Análises Calorimétrica e de Adsorção do H_3PW/Nb_2O_5

Após os estudos espectroscópicos confirmarem não haver decomposição do H_3PW durante o processo de impregnação das amostras por ambos os métodos empregados (meio aquoso com HCl 0,1 mol L^{-1} e acetonitrila), foram realizadas titulações calorimétricas e de adsorção para se avaliar a acidez do catalisador. Foram feitos titulações calorimétricas com piridina das amostras com teores de 20 a 30% de H_3PW. Nesta faixa de carregamento, a amostra que apresentou maior valor de entalpia foi a de 25% em massa de H_3PW ($\Delta H \equiv$ -26 kcal mol^{-1} para ambos os solventes). Considerando-se os dados de DRX, que indicaram uma provável maior dispersão das amostras preparadas em meio aquoso e que a amostra com teor de ácido de 25% apresentou maiores valores de calor, todos os estudos de calorimetria e adsorção (método Cal-ad) foram realizados no $H_3PW(25\%)/Nb_2O_5$ preparado em meio aquoso ácido (HCl 0,1 mol L^{-1}).

As isotermas de calorimetria e adsorção do $H_3PW(25\%)/Nb_2O_5$ (preparado em HCl 0,1 mol L^{-1}) após reação com piridina são apresentadas na Figura 8. Os dados do Cal-ad foram analisados assumindo-se que dois tipos de sítios estivessem presentes na superfície do catalisador, tomando como base os resultados obtidos para o H_3PW suportado em sílica e alumina, estudados anteriormente, além do próprio H_3PW puro. Os resultados indicaram que o modelo de dois sítios é bastante representativo, com os baixos valores de desvio padrão nos parâmetros calculados e com a soma residual dos quadrados na mesma ordem de magnitude do erro experimental (baseado nas medidas calorimétricas).

A entalpia de interação do $H_3PW(25\%)/Nb_2O_5$ com piridina para os sítios mais fortes é de ΔH_1 = -28,6 kcal mol^{-1}. Este valor é ligeiramente menor do que o valor para o H_3PW puro (ΔH_1 = -32,7 kcal mol^{-1}) (8), mas é maior do que para o Nb_2O_5 (ΔH ~ -22 kcal mol^{-1}). Este valor é próximo ao obtido para o $H_3PW(25\%)/SiO_2$ (ΔH = -27,9 kcal mol^{-1}) (7), e bem maior do que para o $H_3PW(20\%)/Al_2O_3$ (ΔH = -22,6 kcal mol^{-1}). Isso indica que as interações que ocorrem entre o H_3PW e a nióbia não são muito fortes, o que reflete na elevada acidez do H_3PW/Nb_2O_5, comparada com os demais suportes estudados. A Tabela I mostra os parâmetros termodinâmicos completos para o $H_3PW(25\%)/Nb_2O_5$.

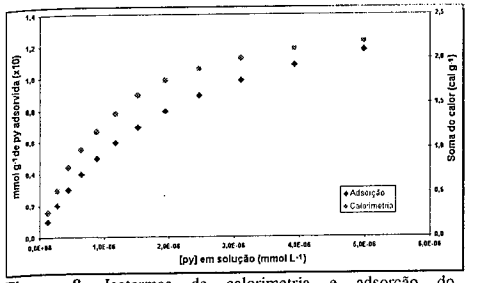


Figura 8. Isotermas de calorimetria e adsorção do $H_3PW(25\%)/Nb_2O_5$ após reação com piridina em suspensão de cicloexano.

Tabela I. Resultados do Cal-ad para o $H_3PW(25\%)/Nb_2O_5$ após reação com piridina. Dados do H_3PW foram incluídos para comparação.

parâmetros	$H_3PW(25\%)/Nb_2O_5$	H_3PW[7]
n_1 (mmol g^{-1})	0,086 ± 0,006	0,079 ± 0,005
K_1 (mol^{-1} L)	(8,76 ± 0,45) x 10^5	(3,70 ± 0,02) x 10^5
$-\Delta H_1$ (kcal mol^{-1})	28,6 ± 0,8	32,7 ± 0,3
n_2 (mmol g^{-1})	0,191 ± 0,019	0,16 ± 0,05
K_2 (mol^{-1} L)	(2.08 ± 0,31) x 10^5	(2,9 ± 1,0) x 10^3
$-\Delta H_2$ (kcal mol^{-1})	10.4 ± 1,3	19,3 ± 4,8

Conclusões

Os resultados obtidos de FTIR, Raman e MAS-RMN de ^{31}P confirmaram que o processo de impregnação do H_3PW em Nb_2O_5 é influenciado pela natureza do solvente utilizado. A preparação empregando acetonitrila como solvente revelou não causar decomposição do H_3PW durante o processo de impregnação, sendo possível identificar, pelos diferentes métodos de caracterização, que a estrutura de Keggin se mantém intacta na superfície da nióbia. Na preparação em meio aquoso ácido (HCl 0,1 mol L^{-1}) observou-se que, embora não haja decomposição do H_3PW, as interações que ocorrem entre o ácido e o suporte são bastante fortes, provocando possíveis distorções do ânion de Keggin, caracterizadas por alterações nos espectros Raman e de MAS-RMN de ^{31}P, quando da comparação destes resultados com os obtidos para as amostras preparadas em acetonitrila. Os dados de DRX indicaram haver, provavelmente, uma grande dispersão do H_3PW na superfície da nióbia, mesmo em altos teores do ácido, dificultando a identificação do padrão característico do heteropoli ácido, na preparação em meio aquoso. Em acetonitrila, baixos teores de H_3PW suportado em nióbia já demonstravam a presença de aglomerados cristalinos do poliácido na superfície do Nb_2O_5.

Os resultados de calorimetria e adsorção de piridina em suspensão do sólido em cicloexano (método Cal-ad) revelaram que o H_3PW/Nb_2O_5 é um ácido um pouco mais fraco do que o H_3PW puro. A magnitude da entalpia obtida indicou que as interações que ocorrem entre o H_3PW e o Nb_2O_5 não são suficientemente fortes para provocar uma grande diminuição na força dos sítios mais ácidos do catalisador suportado.

Agradecimentos

CNPq, UnB-IG, UnB-IQ (FUNPE), CTInfra/FINEP, CTPetro/FINEP, FINATEC e FAPDF/SCDT/CNPq.

Referências Bibliográficas

1. I.V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemical Synthesis – Catalysis by Polyoxometalates.* John Wiley & Sons, Chichester, 2002.
2. T. Okuhara; N. Mizuno; M. Misono *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 113.
3. I.V. Kozhevnikov *Catal. Rev. – Sci Eng.* **1995**, *37*, 311.
4. P. Batamack; R. Vincent; J. Fraissard *Catal. Today.* **1996** *28*, 31.
5. C.W. Chronister; R.S. Drago *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4793.
6. R.S. Drago, *Eletrostatic-Covalent Models in Chemistry*, Surfiside Scientific Publishers, Gainesville, 1994.
7. J.A. Dias; E. Caliman; S.C.L. Dias; M. Paulo; A.T.C.P. de Souza *Catal. Today*, **2003**, *85*, 39.
8. J.A. Dias; J.P. Osegovic; R.S. Drago *j. Catal.* **1999**,*183*, 83.

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

Estudo da Atividade de Argilas Montmorilonita Modificadas na Abertura de Epóxidos Derivados de Óleos Vegetais

Sergio Teixeira*, Camila Martins Garcia, Jean Marcel R. Gallo e Ulf Schuchardt

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP – Brasil.
jordan@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

Quatro catalisadores foram preparados através da modificação de uma argila montmorilonita comercial (K-10). Estes materiais foram testados na abertura de oleato de metila epoxidado com metanol e isopropanol. As argilas modificadas mostraram atividade superior à da argila original, com seletividade para o β-hidróxi-éter superior a 97 % em todas as reações estudadas. O catalisador mais ativo foi reutilizado em duas corridas, não sendo observada perda significativa na atividade.

Four catalysts were prepared by the modification of commercial montmorillonite clay (K-10). These materials were tested in the ring opening reaction of epoxidized methyl oleate with methanol and isopropanol. The modified clays showed higher activity than the original clay, with higher than 97 % selectivity for β-hydroxy-ether in all studied reactions. The most active catalyst was reused in two runs, showing no significant activity loss.

Introdução

A modificação de óleos vegetais através da funcionalização das duplas ligações presentes representa uma estratégia promissora para a obtenção de valiosos produtos comerciais a partir de matérias primas renováveis (i). Entretanto, tais reações funcionam apenas na presença de nucleófilos fortes e sob condições reacionais drásticas. Uma alternativa para contornar estas dificuldades é aumentar a reatividade das duplas ligações presentes nos óleos vegetais e seus derivados através da formação de anéis oxirânicos. A subseqüente abertura destes anéis com álcoois produz hidróxi éteres vicinais, compostos que possuem estrutura que se assemelha à encontrada nos triglicerídeos presentes no óleo de mamona e podem ser utilizados em aplicações semelhantes (lubrificantes, adesivos, espumas de poliuretana, resinas, etc). A adição nucleofílica de álcoois a epóxidos (Figura 1) ocorre por meio de uma reação que envolve dois passos. No primeiro deles, o epóxido é ativado por um próton fornecido pelo nucleófilo protonado ou por um catalisador que possua sítios ácidos de Brönsted. No segundo passo, o epóxido protonado é atacado pelo nucleófilo, segundo um mecanismo S_N2 clássico.

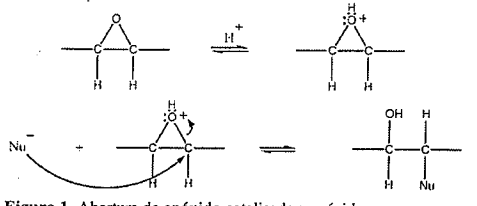


Figura 1. Abertura de epóxido catalisada por ácidos

Em processos industriais, a utilização de catalisadores heterogêneos muitas vezes apresenta vantagens em relação ao uso de catalisadores homogêneos (ii). Dentre elas pode-se citar a facilidade no isolamento dos produtos e redução no número de etapas na síntese e de reagentes utilizados. Apesar das recentes descobertas de diversas peneiras moleculares inorgânicas, as argilas ativadas continuam sendo uma das mais importantes e difundidas classes de catalisadores para a indústria. Dentre elas, as argilas ácidas destacam-se por serem sólidos eficientes e baratos bastante úteis em catálise heterogênea, pois possuem sítios bastante ácidos e um caráter parcialmente amorfo que confere mesoporosidade em uma ampla faixa de tamanho de poros (iii).

As argilas do tipo montmorilonita geralmente são obtidas através de um tratamento com ácido que remove metais e causa delaminação. Este processo aumenta a área superficial externa e introduz mesoporosidade permanente (iv). O material resultante apresenta dois tipos de sítios ácidos: sítios ácidos externos (facilmente acessíveis, formados durante o processo de delaminação) e sítios ácidos nas regiões lamelares residuais (acessíveis apenas na presença de solventes capazes de intumescer a argila).

Devido à sua composição e características estruturais, as argilas do tipo montmorilonita podem ser facilmente modificadas através de pilarização e troca iônica. Tipicamente a preparação de argilas lamelares pilarizadas (ALP) envolve a introdução de um *cluster* orgânico ou inorgânico volumoso nas regiões interlamelares das argilas. Quando essas espécies intercaladas são polioxocátions de metais, estes são convertidos em óxidos por calcinação, tornando a argila rígida o suficiente para evitar o colapso dos espaços interlamelares, além de gerar poros mais largos do que os encontrados nos zeólitos (v). Além da pilarização, metais podem ser inseridos na montmorilonita por troca iônica. Nestas argilas, a capacidade de troca iônica é devida a sítios onde há substituição de Al^{+3} em posições octaédricas por Mg^{+2} e Fe^{+2}. Menos freqüentemente, há a substituição de Si^{+4} por Al^{+3} em posições tetraédricas, gerando cargas negativas (vi) que permitem a troca catiônica.

Neste trabalho, oleato de metila epoxidado foi utilizado como substrato modelo para a produção diferentes β-hidróxi-éteres em reações catalisadas por argilas montmorilonita modificadas (Figura 2).

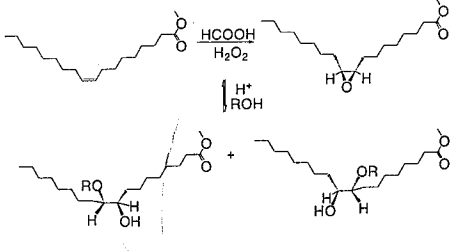


Figura 2. Epoxidação e abertura do oleato de metila.

Experimental

Síntese do Oleato de Metila Epoxidado (vii)

A um balão com 3 bocas (500 mL), acoplado a um condensador de bolas, um funil de adição e um agitador KPG, foram adicionados 200 g oleato de metila e 300 mL de hexano. Em seguida, sob forte agitação, adicionou-se em uma única porção 14 g de ácido fórmico. À dispersão obtida adicionou-se gota a gota 40 mL de peróxido de hidrogênio 70 %. Após a adição do peróxido, a temperatura da reação foi mantida próxima de 70 °C por 12 h e em seguida a fonte de aquecimento foi removida. O produto foi resfriado até a temperatura ambiente e a fase aquosa foi removida. A fase orgânica foi então lavada seqüencialmente com solução saturada de NaCl, solução de Na_2CO_3 5% (até um valor de pH próximo de 7,5) e finalmente com água destilada. Após a remoção da fração aquosa, o produto foi concentrado em um rotaevaporador, com o banho ajustado entre 70 e 80 °C e filtrado sobre sulfato de magnésio anidro.

Síntese dos Catalisadores

A) Montmorilonita-Ti (Mont/Ti) (v).

A 2,5 mL de uma solução de HCl 0,2 mol.L^{-1} foi adicionado gota a gota 1,1 mL de $TiCl_4$ (esta preparação deve ser realizada com cuidado). À solução obtida, acrescentou-se lentamente 9,0 mL de água deionizada e agitou-se por 24 h. Após este período, 1 g de montmorilonita K-10 (Süd-Chemie) foi adicionado à solução de Ti e a mistura foi agitada por mais 24 h. O material obtido foi filtrado, lavado exaustivamente com água destilada e seco a 110 °C até que a massa se mantivesse constante.

B) Montmorilonita-Al (Mont/Al) (v).

50 mL de uma solução 2 mol.L^{-1} de NaOH foram adicionados a 25 mL de uma solução 2 mol.L^{-1} de cloreto de alumínio e a mistura obtida foi agitada por 24 h. Após este período, esta mistura foi adicionada sob agitação a uma dispersão de 1 g montmorilonita K-10 em 100 mL de água. Manteve-se a agitação por mais 24 h e o material obtido foi filtrado e lavado com água destilada até não haver mais a presença de íons cloreto (teste com $AgNO_3$). O sólido obtido foi seco a 110 °C até que a massa se mantivesse constante.

C) Montmorilonita-HPA (Mont/HPA-W e Mont/HPA-Mo)

As argilas contendo heteropoliácidos foram preparadas segundo procedimento descrito por Yadav e colaboradores (viii,ix) com modificações. 400 mg de ácido dodecatungstofosfórico ou de ácido dodecamolibdo-fosfórico foram dissolvidos em 10 mL de metanol. A solução obtida foi adicionada gota a gota a 1,6 g de montmorilonita K-10, sob agitação. O material pastoso resultante foi seco a 120 °C por 2 h e , em seguida, calcinado a 260 °C por mais 3 h. O catalisador foi lavado com metanol em um extrator soxhlet durante 24 h e, finalmente, seco em estufa a 120 °C.

Reações de abertura de epóxido com álcoois

A um balão de fundo redondo de 50 mL imerso em um banho de óleo de silicone (70 °C) foram adicionados 5 g do oleato de metila epoxidado, 0,5 g de palmitato de metila (padrão interno) e 250 mg de catalisador

(montmorilonita K-10 ou as argilas modificadas). O sistema foi mantido sob agitação até que a temperatura estabilizasse. Em seguida adicionou-se o álcool (metanol ou isopropanol) e a reação foi mantida por 4 h. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás HP5890 série II equipado com um detector de ionização em chama e uma coluna ATWax (20 m x 0,25 mm x 0,25 μm).

Resultados e Discussão

Inicialmente analisamos a atividade das argilas modificadas por troca iônica (Mont/Al e Mont/Ti) na reação entre oleato de metila epoxidado e metanol. Nestas reações utilizamos uma relação catalisador/substrato de 1/10 (m/m) e notamos que os materiais foram bastante ativos. Isso nos levou a diminuir a relação catalisador/substrato para 1/20. Nestes testes preliminares também se observou que a reação de abertura do oleato epoxidado não ocorre na ausência de catalisador, mesmo com temperaturas acima de 80 °C.

A Figura 3 mostra as conversões obtidas na abertura do epóxido com metanol. Pode-se notar que as duas argilas obtidas por troca iônica apresentam uma atividade bastante superior à da argila original. Nestas reações foram observadas conversões próximas de 97 % para os três catalisadores estudados, com seletividade maior que 98% para o produto desejado. O principal subproduto observado foi a cetona formada através de isomerização do epóxido do oleato de metila em meio ácido.

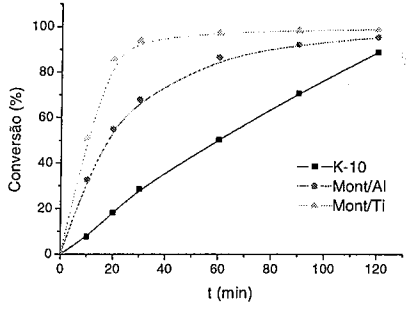


Figura 3. Abertura de oleato de metila com metanol catalisada por diferentes argilas. Condições: 5 g de epóxido, 12 mL de metanol, 500 mg de palmitato de metila (padrão interno), 250 mg de catalisador, 70 °C.

Um estudo com todos os catalisadores preparados, tanto por troca iônica (Mont/Ti e Mont/Al) quanto por pilarização (Mont/HPA-W e Mont/HPA-Mo) foi realizado utilizando-se isopropanol como agente de álcoólise (Figura 4). Nestas reações, as argilas preparadas através de pilarização também se mostraram mais ativas que a argila original. A argila modificada com ácido dodecatungstofosfórico mostrou-se especialmente ativa, com conversão próxima a 90 % após 15 min de reação. O catalisador Mont/HPA-Mo apresentou uma atividade semelhante à do material obtido através de troca iônica com titânio.

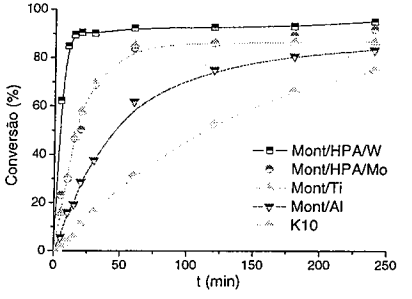


Figura 4. Abertura de oleato de metila com isopropanol catalisada por diferentes argilas. Condições: 5 g de epóxido, 12 mL de isopropanol. 500 mg de palmitato de metila (padrão interno), 250 mg de catalisador, 70 °C.

Em todas as reações com isopropanol catalisadas pelas argilas modificadas a seletividade foi maior que 97 % para o composto desejado e não se observou o subproduto proveniente de transesterificação (oleato de isopropila). Isso indica que os catalisadores preparados são adequados para a reação com triglicerídeos epoxidados. Esta tendência foi comprovada quando se utilizou óleo de soja epoxidado como substrato, sendo que mais uma vez não foram observados subprodutos provenientes de transesterificação.

A reação de abertura de epóxidos derivados de óleos vegetais é realizada tipicamente com ácidos, como o tetrafluorobórico (HBF_4) (x). Entretanto, o uso de argilas facilita muito o isolamento do produto. Ao término da reação faz-se apenas uma filtração e evapora-se o álcool não reagido. A reação com o ácido tetrafluorobórico, por outro lado, ainda requer uma etapa de neutralização do óleo que leva à diminuição no rendimento devido às perdas durante as extrações.

A argila modificada mais ativa foi testada em ensaios de reciclagem. Para tanto, o catalisador foi filtrado após a 1ª reação, lavado em um extrator soxhlet com metanol por 12 h, em seguida, lavado com uma solução HCl 0,1 $mol.L^{-1}$ e seco a 110 °C até massa constante. A Figura 5 resume os resultados obtidos nestas reações, que indicam não haver perda significativa da atividade no uso do material em três corridas.

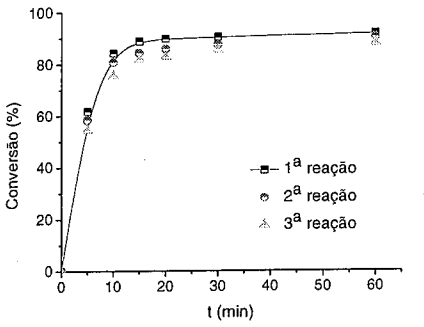


Figura 5. Reutilização do catalisador Mont/HPA-W na abertura de oleato de metila com isopropanol. Condições: 5 g de epóxido. 12 mL de isopropanol. 500 mg de palmitato de metila (padrão interno). 250 mg de catalisador, 70 °C.

Mesmo sendo um substrato volumoso, o oleato de metila epoxidado não encontrou restrições no acesso aos sítios ativos em todos os catalisadores estudados. O mesmo pôde ser observado quando se utilizou óleo de soja epoxidado, indicando que as argilas modificadas são materiais eficientes para a adição nucleofílica de álcoois a triglicerídeos epoxidados.

Conclusões

Todas as argilas modificadas por troca iônica ou pilarização mostraram atividade superior à observada para a argila original (montmorilonita K-10). Esta atividade pode ser atribuída a uma maior acidez de Brönsted nos sólidos modificados, em especial nos que contêm heteropoliácidos nos espaços interlamelares. A presença de Ti leva um aumento na acidez dos sítios ativos. A incorporação de Al também leva a um aumento na força dos sítios ácidos presentes, pois este metal propicia a formação de cargas negativas que são compensadas por prótons, criando novos sítios ácidos. Todos catalisadores se mostraram altamente seletivos e o mais ativo pôde ser utilizado em três corridas sem perda significativa na atividade.

Agradecimentos

Os autores são gratos pelo apoio das instituições financiadoras CAPES, CNPq e FAPESP e das empresas Coim Brasil e Süd Chemie.

Referências Bibliográficas

i H. Baumann; M. Bühler; H. Fochem; F. Hirsinger; H. Zoebelein; J. Falbe *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 41.
ii R.A. Sheldon; M. Wallau; I.W.C.E. Arends; U. Schuchardt *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 485.
iii A. Vaccari *Catal. Today*, **1998**, *41*, 53.
iv M.P. Hart; D.R. Brown *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *212*, 315.
v. H.J.Chae; I-S.Nam; S.B. Hong *Catal. Today* **2001**, *68*, 31.
vi. L.A. Rios; P.P. Weckes; H. Schuster; H. Hausmann; W.F. Hölderich *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *253*, 487.
vii R.E. Harry-O'kuru; R.A. Holser; T.P. Abbott; D. Weisleder *Ind. Crop. Prod.* **2002**, *15*, 51
viii G.D. Yadav; V. V. Bokade *Appl. Catal. A: Gen.* **1996**, *147*, 299.
ix G.D. Yadav; R.D. Bhagat *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*, 879.
x A. Zlatanic; Z.S. Petrovic; K. Dusek *Biomacromol.* **2002**, *3*, 1048

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

Síntese das Zeólitas X, A, Sodalita, P e Analcima a partir de um caulim natural

Diego I. Petkowicz[1], Nádia R. C. Fernandez Machado[2], Emerson A. Sales[3], Sibele B. C. Pergher[1*].

1) Departamento de Química – URI – Campus Erechim. Av. Sete de Setembro 1621. Erechim – RS. CEP 99700-000.
2) Departamento de Engenharia Química – UEM. Av. Colombo, 5790. Maringá – PR. CEP87020-900.
3) Insituto de Quimica – UFBA – Campus Universitário de Ondina – Salvador – BA. CEP 40.170-290.

Resumo-Abstract

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da síntese de zeólitas empregando um caulim natural como fonte de Si e Al. Estudou-se a influência do tempo de cristalização e a metodologia empregada. As zeólitas obtidas foram caracterizadas por diferentes métodos, tais como: DRX, MEV, adsorção de nitrogênio e análises químicas. A argila natural mostrou-se ser uma promissora fonte de Si e Al para a síntese de zeólitas. Controlando-se o processo de síntese e as variáveis, principalmente o tempo de síntese, é possível obter-se diferentes zeolitas como a Analcima, Na P1 e Sodalita com alta cristalinidade e pureza. Nas condições estudadas não foi possível obter as fases cristalinas da zeólita A e X puras. Estas fases são obtidas juntamente com a fase sodalita.

The main purpose of this work was study zeolites synthesis using a natural kaoiln as Si and Al source. The influence of crystallization time and used method was studied. The obtained zeolites were characterized by different methods: XRD, SEM, nitrogen adsorption and chemical analysis. The natural clay shows be promising Si and Al source for zeolites synthesis. Controlling the synthesis process and variables, mainly the synthesis time, it is possible obtain different zeolites, like: Analcime, Na P1 and sodalite with high crystallinity and purity. In the study conditions it was not possible obtain pure crystalline phases of zeolites A and X, this phases was obtained together with sodalite phase.

Introdução

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial. Numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores a base de zeólitas. As razões de seu êxito em catálise são: sua alta área superficial, capacidade de adsorção, seus centros ácidos, o tamanho de seus canais e cavidades e sua seletividade de forma.

Estas características fazem com que as zeólitas sejam materiais interessantes para serem utilizados também como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes.

A síntese tradicional de zeólitas utiliza hidrogéis como matéria prima. Novos processos de síntese de zeólitas empregando matérias primas mais econômicas vêm sendo objeto de vários estudos. Matérias-primas naturais, tais como diatomito, caulinita, caulim e outros argilominerais, vem sendo empregada na síntese de zeólitas, tais como A (1 - 8), X (1, 2, 6, 7, 8, 9), HS (1,4), ZSM-5(10), ofretita(9), mordenita(11) entre outras.

Os rendimentos das sínteses são mais baixos do que os obtidos pela síntese tradicional e muitas vezes mais de uma fase está presente. A pesar deste inconveniente, a síntese de zeólitas a partir de matéria prima natural continua sendo atraente devido ao baixo custo, além da possibilidade de utilizar-se matéria-prima resíduos de processos, para uma aplicação mais nobre tais como adsorventes, trocadores iônicos e peneiras moleculares, contribuindo desta forma ao meio ambiente.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar diferentes zeolitas a partir de um caulim natural.

Experimental

A matéria prima empregada foi um caulim natural, denominado AD-44CR, fornecido pela Mineração Tabatinga Ltda situada no município de Tijucas do Sul – PR.

A síntese das zeólitas foi realizada seguindo a seguinte metodologia(7): 1g de caulim (previamente moído e seco a 110 °C por 10 h) é adicionado a 2,5 g de NaOH e aquecido a 500 °C por 3 h. No material obtido, depois de frio, adiciona-se 20 mL de água milli-q e ajusta-se o pH entre 12 e 14. Esta suspensão é aquecida até a temperatura de ebulição e posteriormente é transferida para um sistema de refluxo a 100 °C. Os experimentos foram realizados em agitação ou estático a diferentes tempos de reação: entre 0,5 h a 6 dias. Após o tempo de reação, separa-se o sólido por centrifugação e lava-se até o pH da água de lavagem ficar em torno de 8. O material sólido obtido é seco a 105°C por 24 horas.

Os materiais foram caracterizados por análises químicas, difração de raios X, análises de Adsorção de N_2 e Microscopia Eletrônica de Varredura.

As análises de difração de raios X foram realizadas num DIFFRAKTOMETER modelo D5000 (Siemens) utilizando filtro de Ni e radiação Cu – kα (λ = 1,54 Å).

A caracterização textural dos materiais foi feita utilizando um AUTOSORB-1 da Quantachrome.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram analisadas num MEV SSZ 550 Shimadzu.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados de caracterização da matéria-prima. Observa-se que a mesma é essencialmente uma caulinita e que possui alto teor de Si e Al, sendo então indicada para a síntese de zeolitas. Observa-se também que possui pequenas quantidades de vários metais compensadores de carga que poderão influenciar no processo de síntese.

A Figura 1 ilustra a isoterma de adsorção de nitrogênio para o material de partida. Observa-se que a isoterma é do tipo IV típica de material mesoporoso que pode conter também microporos.(12) A partir da isoterma de adsorção se calcula, através da equação B.E.T.(12), a área superficial específica do material. Neste caso a argila de partida possui 32,8 m^2/g.

Tabela 1. Caracterização da Matéria Prima AD44-CR

Análise Química		Análise Mineralógica	
SiO_2 (%)	44,44	Caulinita (%)	85
Al_2O_3 (%)	37,93	Mica (%)	5
Fe_2O_3 (%)	2,37	Quartzo (%)	6
MgO (%)	0,33	Gibsita (%)	4
MnO (%)	0,09		
CaO (%)	0,10		
K_2O (%)	1,64		
Na_2O (%)	0,08		
P_2O_5 (%)	0,08		
Zr (mg/L)	264		

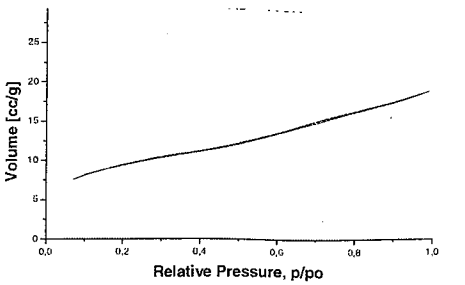


Figura 1. Isoterma de adsorção de nitrogênio para a matéria prima de partida.

O difratograma de raios X da argila natural está representado na Figura 2, onde se observa que o material é constituído de caulinita, mica, gibsita e quartzo. A micrografia deste material (Figura 3) apresenta uma morfologia lamelar típica de argilas desta classe. A estrutura da caulinita está representada na Figura 4, onde se observa que possui estrutura lamelar formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 onde cada camada consiste de uma folha de tetraedros de Si e uma folha de octaedros de Al, com espaçamento basal de aproximadamente 7,0 Å.

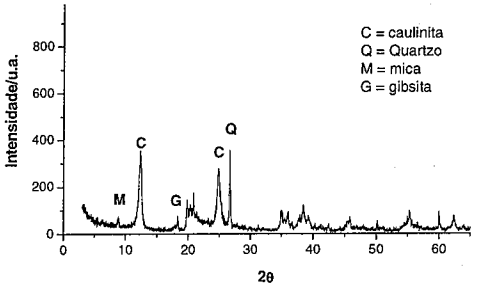


Figura 2. Difratograma de raios X da AD44-CR.

Os difratogramas dos materiais preparados pelo sistema a refluxo estão representados na Figura 5. Nesta série de experimentos o tempo de síntese demonstrou ser uma variável importante na obtenção de diferentes fases zeolíticas. Observa-se que em tempos iniciais obtém-se zeólita A e sodalita. Para tempos de síntese maiores, até 48 horas se obtém essencialmente sodalita. Após 4 dias de síntese obtém-se a zeólita P com alta cristalinidade e pureza e em 6 dias obtém-se a zeólita Analcima também com alta cristalinidade e pureza.

A identificação das fases zeoliticas presentes nos difratogramas foi realizada comparando a posição e a intensidade dos picos obtidos com os de difratogramas padrões do Atlas de difratogramas de zeólitas(13).

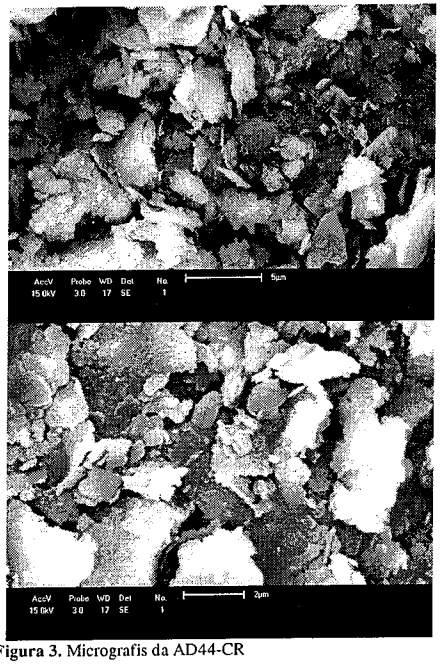


Figura 3. Micrografis da AD44-CR

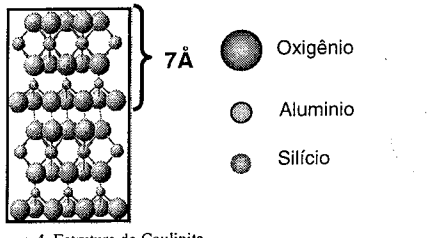


Figura 4. Estrutura da Caulinita

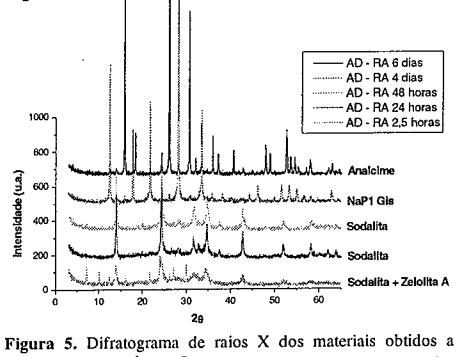


Figura 5. Difratograma de raios X dos materiais obtidos a diferentes tempos de reação.

A Figura 6 ilustra as micrografias de alguns dos materiais sintetizados. Observa-se a grande diferença de morfologia dos materiais quando comparados com o material de partida (Figura 3) evidenciando que ocorreu uma transformação na estrutura dos materiais.

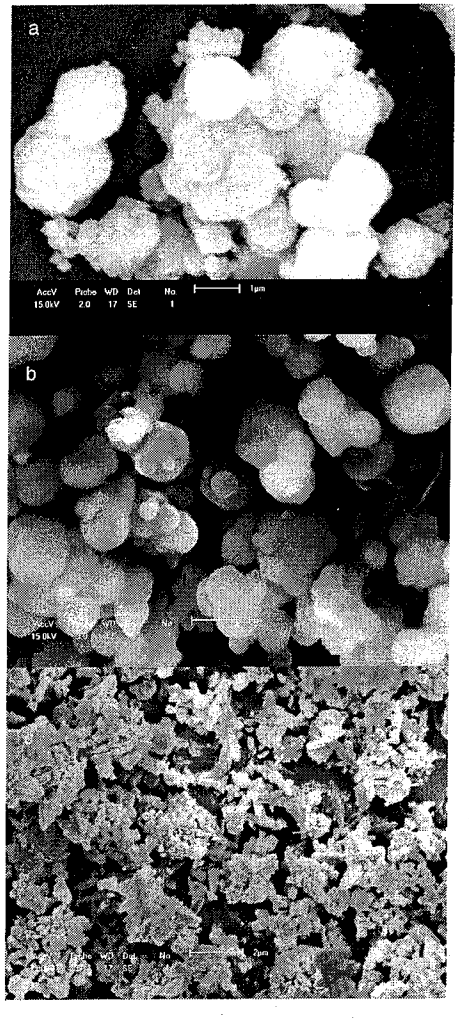


Figura 6. Micrografias dos materiais sintetizados. a) ADR 24h – Sodalita, b) ADR 4 dias – P e c) ADR 6 dias - Analcime

A Tabela 2 apresenta a relação molar Si/Al dos materiais obtidos pelo sistema refluxo a diferentes tempos. Observa-se nos materiais que as fases sintetizadas sodalita, A e X possuem relação Si/Al similar ao do caulim de partida. Em tempos maiores de refluxo, quando se obtém a fase P (4 dias) e Analcima (6 dias) a relação Si/Al aumenta indicando que ocorre uma incorporação maior de Si na estrutura ou uma perda de Al. As análises químicas também mostraram que para tempos maiores de síntese ocorre menor incorporação de Na que está de acordo com o menor teor de Al (uma vez que o Na é cátion de compensação de carga). O teor de Fe também diminui com o tempo de síntese.

Tabela 2. Resultados da análise química para os materiais obtidos pelo sistema refluxo a diferentes tempos.

Amostra	Fases	Si/Al	Na_2O (%)	Fe_2O_3 (%)
AD44	Caulim	1,61	-	2,58
ADRA1,5h	A + SOD	1,88	21,34	1,44
ADRA24h	SOD	1,76	20,30	0,78
ADRA4d	P	3,58	16,23	0,80
ADRA6d	ANA	3,57	15,16	0,72

A Figura 7 ilustra as isotermas de adsorção de nitrogênio para as diferentes amostras preparadas e a de partida. Observa-se que as isotermas são do tipo IV típicas de materiais mesoporosos que podem conter também microporos. Os materiais preparados adsorvem quantidades similares ou inferiores a da argila natural de partida. Observa-se ainda que tempos maiores produzem materiais com capacidades de adsorção de nitrogênio menores que a da argila de partida. Isto já é um indicio de que está ocorrendo uma transformação na estrutura dos materiais.

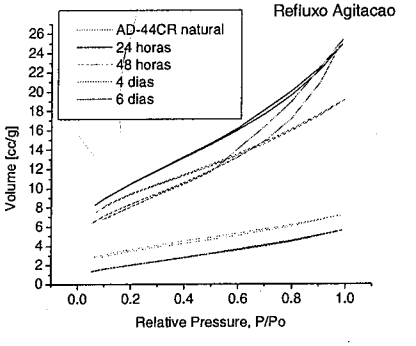


Figura 7. Isotermas de adsorção de nitrogênio para os diferentes materiais preparados.

A partir destas isotermas de adsorção se calcula, através da equação B.E.T., a área superficial específica dos materiais. A Tabela 3 a seguir mostra estes valores. Observa-se de uma forma geral, que para tempos maiores de síntese, obtém-se materiais com menores áreas superficiais.

Tabela 3. Áreas superficiais especificas do material de partida e dos materiais preparados a diferentes tempos de reação.

Materiais	Área superficial BET (m^2/g)
Argila Natural	32,8
24 horas	37,3
48 horas	29,8
4 dias	12,9
6 dias	7,5

Experimentos empregando tempos menores de reação foram realizados em estático e com agitação. As Figuras 8 e 9 apresentam os difratogramas dos materiais obtidos. Observa-se a formação das fases zeolíticas sodalita, A e X. Existe uma tendência a que em maiores tempos de síntese forma a fase sodalita, o que está de acordo com a regra de Ostwald das transformações sucessivas (14). Em tempos menores se observa a formação das zeólitas A e X, sendo que a X é favorecida na síntese sem agitação.

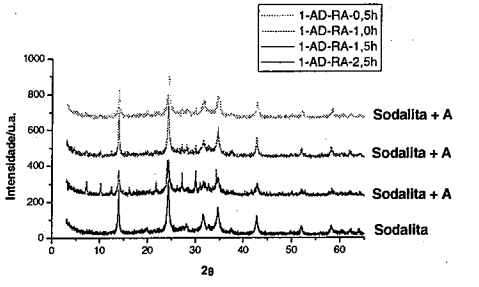


Figura 8. Difratograma de raios X dos materiais obtidos a diferentes tempos de reação empregando a síntese em agitação.

A micrografia representada na Figura 10 ilustra a morfologia do material que possui as fases sodalita e zeólita A.

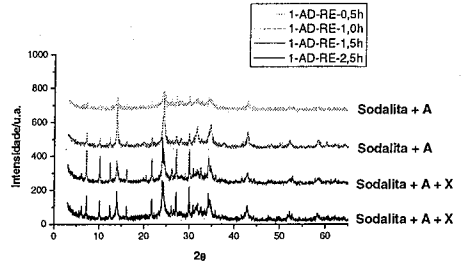


Figura 9. Difratograma de raio X dos materiais obtidos a baixos tempos de empregando síntese em estático.

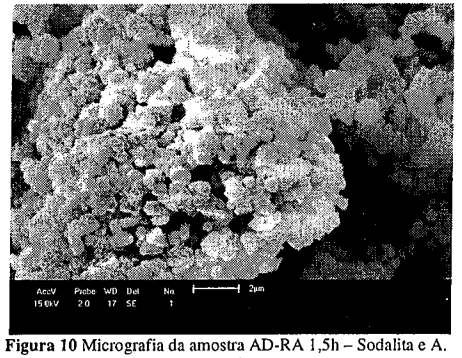


Figura 10 Micrografia da amostra AD-RA 1,5h – Sodalita e A.

Experimentos realizados sem a adição de NaOH não conduziram a fases zeolíticas independente se foram conduzidos em estático ou agitação. (Figura 11)

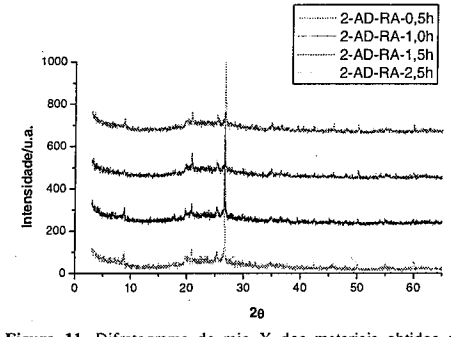


Figura 11. Difratograma de raio X dos materiais obtidos a baixos tempos de síntese sem a adição de NaOH.

Experimentos empregando o caulim pré-calcinado a 900°C por 3h foram realizados. Os resultados estão ilustrados nas Figuras 12 e 13 a seguir. Observa-se a formação das fases sodalita, A e X.

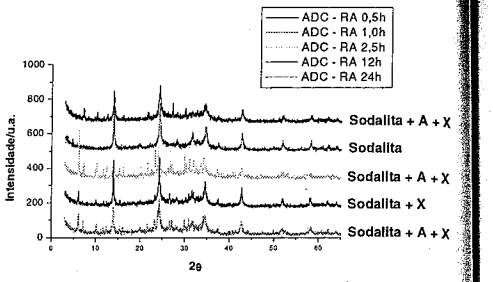


Figura 12. Difratograma de raio X dos materiais obtidos a baixos tempos de síntese em agitação emprego do caulim pré-calcinado.

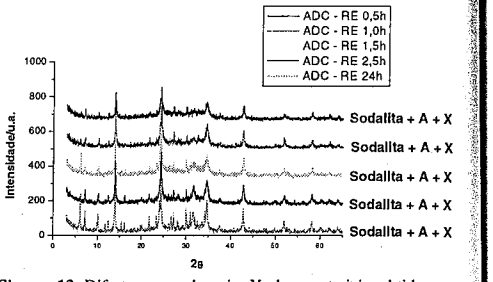


Figura 13 Difratograma de raio X dos materiais obtidos a baixos tempos de síntese em estático emprego do caulim pré-calcinado.

A Figura 14 ilustra a morfologia dos materiais que possuem as fases A e X.

Experimentos também foram conduzidos em autoclaves e foi obtido sempre sodalita, independente do tempo de reação (2,5 a 6 dias) ou se foi em estático ou agitação.

Conclusões

Os materiais naturais mostraram ser uma promissora fonte se Si a Al para a síntese de Zeolitas. Controlando-se o processo de síntese e as variáveis, principalmente o tempo de síntese, é possível obter-se diferentes zeolitas como a Analcima, Na P1 e Sodalita com alta cristalinidade e pureza. Nas condições estudadas não foi possível obter as fases cristalinas da zeólita A e X puras, sendo que se encontram em meio heterogêneo com a fase Sodalita. Os materiais preparados são materiais com alto valor que podem ser empregados em diferentes processos industriais. Em vista disso, pode-se a partir de um material natural sem grande valor comercial e abundante no Brasil obter diferentes materiais zeolíticos com alto valor agregado.

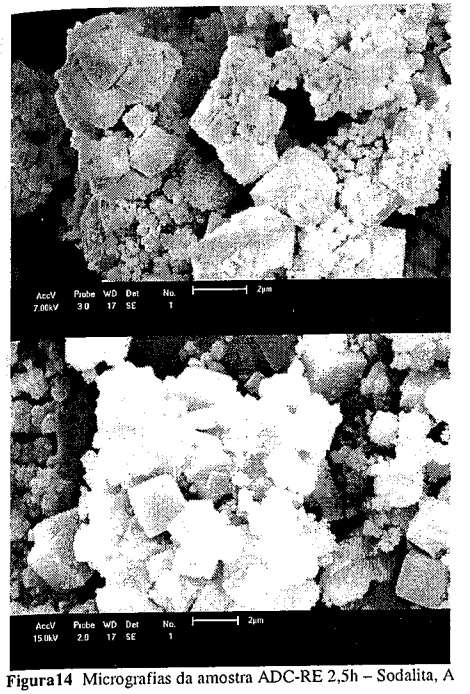


Figura14 Micrografias da amostra ADC-RE 2,5h – Sodalita, A e X.

Agradecimentos

Dra Soraia Teixeira Brandão pelas análise de MEV.
Fabio Gomes Costa pelas análises química por FRX.

Referências Bibliográficas

1. F. Farzaneh, M. K Oskooie e M.M.A. Nejad, J. Sc. Isl. Rep. Iran.1989 v.1, n.1, p.23-28.
2. E. I. Basaldella, A. Kikot e E. Pereira, Reactivity of Solids.1990, v. 8, p.169-177.
3. B. G. Karle, C. J. Brinker e M. L. F. Phillips, Mat. Res. Society. 1996 v. 431, p.237-244.
4. E. I. Basaldella, R. T. Sánchez, S. L. P. Vargas, XVI Simpósio Iberoamericano de Catálisis, Colombia, 1998, Vol.1 2021.
5. V. Sanhueza, U. Kelm e R. J. Cid, Chem. Tech. and Biot..1999, n.74, p.358-363.
6. W. Kim, Q. Zhang, e F. Saito, J. of Chem. Eng. of Japan. 2000, v. 33, n. 2, p. 217-222.
7. E. P. Moraes, Tese de Doutorado, Departamebto de Engenharia Química – UEM – PR, 2004.
8. E. P. Moraes, N. R. C. Fernandes Machado, S. B. C. Pergher, In; Actas XIX Simpósio Iberoamericano de Catálise, Mérida, Yucatan, México, 2004.
9. D. C. Minatelli, Tese de Mestrado, Escola Politécnica da Univ. de São Paulo, 1992.
10. Y. Contreras, F. Imbert, A. Uzcátegui e G. Delgado, In: Actas XVII Simpósio Iberoamericano de Catálise, Porto, Portugal, 2000.
11. S. Rodrigues, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Univ. de São Paulo, 1984.
12. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Área and Porosity*, Academic Press, 1982.
13. R. Von Ballmoos, Collection of Simulated XRD Powerd Patterns for Zeolites, Butterworth, U.K., 1984.
14. G. Gianetto, *Zeolitas: Características, propriedades y aplicaciones industriales*, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

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

Estudo do efeito do hidróxido, fonte de sílica, fonte de nióbio e temperatura na síntese da Nb-MCM-41

Jean Marcel R. Gallo,* Heloise de O. Pastore e Ulf Schuchardt

Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, UNICAMP, CP 6154, CEP 13084-862, Campinas, SP – Brasil
jgallo@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

Sintetizou-se a Nb-MCM-41 por 16 métodos diferentes em 2 temperaturas diferentes (temperatura ambiente ou 433 K), variando-se o hidróxido (hidróxido de tetrametilamônio e hidróxido de amônio), a fonte de sílica (tetraetilortossilicato e tetrametilortossilicato), a fonte de nióbio (oxalato amoniacal de nióbio, $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2].3H_2O$, e niobato de potássio, $K_8Nb_6O_{19}$) e a ordem de adição da fonte de nióbio (antes ou depois da fonte de sílica). Observamos que essas variações são determinantes na obtenção de uma Nb-MCM-41 estruturalmente bem ordenada e com incorporação do nióbio na rede, o que foi alcançado em apenas 2 dos 16 métodos.

Nb-MCM-41 was synthesized by 16 different methods at 2 different temperatures (room temperature or 433 K), varying the hydroxide (tetramethylammonium hydroxide and ammonium hydroxide), the source of silica (tetraethylortosilicate and tetramethylortosilicate), the source of niobium (ammonium niobium oxalate, $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2].3H_2O$, and potassium niobate, $K_8Nb_6O_{19}$) and the order of addition of the source of niobium (before or after the source of silica). It was observed that these variations were determinant for obtaining the Nb-MCM-41 structurally well ordered and with niobium incorporated into the framework, which were obtained in 2 of the 16 methods.

Introdução

A MCM-41, uma peneira molecular mesoporosa, surgiu como suporte de catalisadores com grande potencial, devido à características como alta área superficial, canais com formas e tamanhos bem definidos, hidroestabilidade, termoestabilidade e a possibilidade de ser sintetizada apenas com sílica (diferente da maioria dos outros zeólitos) (i-iii). Na rede da MCM-41 podem ser incorporados diferentes metais (substituição isomórfica), o que a torna ativa na catálise devido à formação de sítios ácidos, básicos ou redox (iv).

A MCM-41 contendo nióbio foi sintetizada pela primeira vez por Ziolek *et al.* (v) em 1997 e desde então cerca de 30 trabalhos foram publicados envolvendo a caracterização e a atividade catalítica deste material. O interesse na síntese da Nb-MCM-41 foi de unir as vantagens da MCM-41 com a atividade catalítica do nióbio. As principais reações envolvendo catalisadores de nióbio são a dimerização e a oligomerização de eteno (vi), desidrogenação oxidativa do etano (vii), alquilação do benzeno (viii), oxidação de metanol (ix,x), desidratação e desidrogenação de álcoois (xi) e policondensação de ácido tereftálico com etileno glicol (xii).

Embora a Nb-MCM-41 esteja sendo estudada há 8 anos, poucos são os trabalhos que apresentam a Nb-MCM-41 com bom ordenamento estrutural após a calcinação, e que realmente provam a incorporação do metal na rede da MCM-41 (xiii,xiv).

Neste trabalho sintetizamos a Nb-MCM-41 através de 16 métodos a fim de verificar quais métodos levariam a materiais bem ordenados e com melhor incorporação do nióbio na rede da MCM-41.

Experimental

Síntese da Nb-MCM-41

As peneiras moleculares Nb-MCM-41 foram sintetizadas baseando-se em procedimento desenvolvido por nosso grupo (xiii,xv) Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, agente direcionador) foi dissolvido em uma mistura de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH 25 % em água) ou hidróxido de amônio (28-30% em água) e água destilada. Em seguida foi adicionado tetraetilortossilicato (TEOS) ou tetrametilortossilicato (TMOS). As fontes de nióbio, oxalato amoniacal de nióbio, $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2].3H_2O$ ou niobato de potássio, $K_8Nb_6O_{19}$, foram adicionadas antes ou depois da fonte de silício. As composições molares finais foram:

- 1 SiO_2 : 0,06 $(CTMA)_2O$: 4,875 $(TMA)_2O$: 485,76 H_2O: 0,075 Nb_2O_5
- 1 SiO_2 : 0,06 $(CTMA)_2O$: 69 NH_4OH : 450 H_2O : 0,075 Nb_2O_5.

A mistura foi mantida sob agitação mecânica à temperatura ambiente por 20 h. Os sólidos obtidos foram filtrados, lavados exaustivamente até que o pH da água de lavagem fosse próximo a 7 e então submetidos ao procedimento de remoção do agente direcionador por calcinação, sendo aquecidos até 813 K (taxa de aquecimento de 1 $Kmin^{-1}$) sob fluxo de nitrogênio (100 $mLmin^{-1}$) e mantidos por 12 h sob fluxo de ar (100 $mLmin^{-1}$). Os métodos envolvidos na síntese são mostrados na **Tabela 1**.

As Nb-MCM-41 foram caracterizadas através de:

- difração de raios-X em um difratrômetro Shimadzu XD-3A (radiação Cu Kα). Os difratogramas foram registrados entre $2\theta = 1,5^o$ e 10^o com velocidade de varredura de 2^o min^{-1}, usando corrente de 30 mA e voltagem de 35 kV;
- espectroscopia eletrônica na região do UV-visível com reflectância difusa (200 a 800 nm) em um espectrômetro UV/Vis/NIR Perkin Elmer Lambda-9 série 1645, usando $BaSO_4$ como padrão.
- espectroscopia na região do infravermelho (IR) em um espectrômetro Perkin Elmer 1600M-80, utilizando pastilhas de KBr, na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1};

Resultados e Discussão

Síntese da Nb-MCM-41

Realizamos 16 métodos diferentes de síntese da Nb-MCM-41, variando:

1) hidróxido de amônio e de tetrametilamônio (TMAOH) para manter o pH da síntese por volta de 11,5;

2) tetraetilortossilicato (TEOS) e tetrametilortossilicato (TMOS) como fontes de silício;

3) oxalato amoniacal de nióbio e niobato de potássio como fontes de nióbio;

4) ordem de adição da fonte de nióbio: antes ou depois da fonte de silício;

5) temperatura da reação: as sínteses forem feitas à temperatura ambiente e a 433 K em autoclave.

Para cada uma das variações feitas, constatou-se o seguinte:

1) Tendo em vista que hidróxido de tetrametilamônio é uma base mais forte que o hidróxido de amônio, uma quantidade muito menor deste primeiro foi usado na síntese. Portanto, para estes métodos a quantidade de água teve de ser aumentada a fim de manter a relação $CTMABr/H_2O$.

Tabela 1. Métodos de síntese da Nb-MCM-41 à temperatura ambiente ou à 383 K em autoclave

Método	TMAOH	NH_4OH	Oxalato de Nióbio	Niobato de Potássio	TEOS	TMOS	Nb adicionado antes	Nb adicionado depois
Met 1	X		X		X		X	
Met 2	X		X		X			X
Met 3	X			X	X		X	
Met 4	X			X	X			X
Met 5	X		X			X	X	
Met 6	X		X			X		X
Met 7	X			X		X	X	
Met 8	X			X		X		X
NH3Met 1		X	X		X		X	
NH3Met 2		X	X		X			X
NH3Met 3		X		X	X		X	
NH3Met 4		X		X	X			X
NH3Met 5		X	X			X	X	
NH3Met 6		X	X			X		X
NH3Met 7		X		X		X	X	
NH3Met 8		X		X		X		X

2) O TMOS hidrolisa muito mais rápido que o TEOS.

3) Nos métodos Met 3, 7 e NH3Met 3, 7 (vide Tabela 1), observamos que ao adicionarmos o niobato de potássio à solução aquosa de CTMABr e hidróxido, um sólido branco precipita, mesmo sendo o niobato de potássio solúvel em meio aquoso alcalino. O sólido foi filtrado, lavado, agitado em água quente (343K) por 4 h, seco e analisado por espectroscopia na região do infravermelho. Percebemos que o niobato de potássio complexa com o $CTMA^+$ formando um complexo do tipo $[(CTMA)_XNb_6O_{19}]^{(8-X)-}$, como mostram os espectros na região do infravermelho (Figura 1), nos quais podem ser observado as principais bandas do niobato de potássio e do CTMABr.

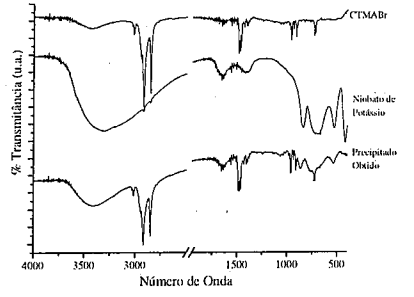


Figura 1. Espectros na região do Infravermelho do CTMABr, niobato de potássio e do precipitado obtido

4) Quando as fontes de nióbio são dissolvidas no meio reacional antes da adição da fonte de silício, a velocidade de condensação e o rendimento são mais baixos, mostrando que o nióbio tem influência na velocidade e rendimento da síntese.

5) Nenhum dos métodos realizados à 433 K levou à formação da MCM-41, portanto não serão comentados nesse texto.

Caracterização

Para efeito de comparação, separamos os 16 materiais obtidos à temperatura ambiente em 2 grupos, diferenciados pelo hidróxido usado.

As peneiras moleculares do tipo MCM-41 apresentam difratogramas típicos, contendo um pico principal em baixo ângulo (em torno de $2\theta = 2°$) e outras 3 reflexões, com menor intensidade, que ocorrem abaixo de $2\theta = 10°$. Os picos dos difratogramas podem ser indexados em relação a uma estrutura com simetria hexagonal (hk0).

Os difratogramas de raios-X das Nb-MCM-41 sintetizadas usando TMAOH são mostrados na Figura 2 e o difratograma dos materiais preparados com NH_4OH na Figura 3.

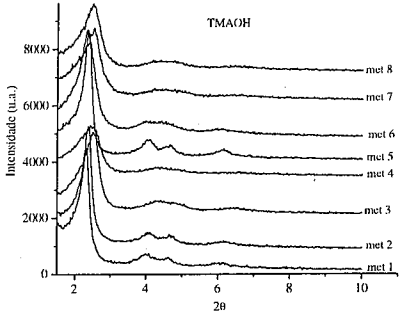


Figura 2. Difratogramas de raios-X das Nb-MCM-41 não calcinadas sintetizadas com TMAOH

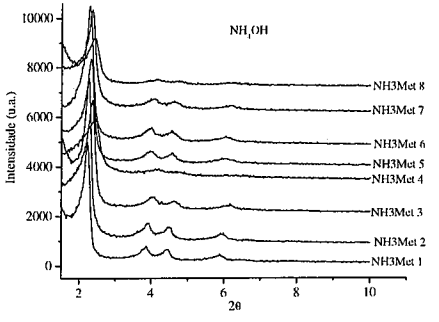


Figura 3. Difratogramas de raios-X das Nb-MCM-41 não calcinadas sintetizadas com NH_4OH

Os difratogramas obtidos pelos métodos Met 1, 2, 5 e NH3Met 1, 2, 3, 5, 6, 7 (vide Tabela 1) apresentam os 4 picos bem definidos, indicando que ocorreu um bom arranjo estrutural. A ausência de algum(ns) dos 4 picos nos difratogramas de raios-X obtidos pelos outros métodos não significa necessariamente que não houve formação da MCM-41, mas que esta se formou com um arranjo estrutural menos organizado. Pelos dados contidos na Tabela 1 e nas Figuras 2 e 3, podemos observar que os métodos que utilizam TMAOH como hidróxido formam peneiras moleculares mais ordenadas quando a fonte de nióbio é o oxalato amoniacal.

Nos métodos que utilizam NH_4OH como hidróxido, quando o niobato de potássio é adicionado após a fonte de sílica, obtêm-se peneiras moleculares muito desordenadas. Possivelmente os íons niobato deslocam os íons silicatos já arranjados em torno das micelas do $CTMA^+$.

Quando o niobato de potássio é adicionado antes da fonte de sílica há, imediatamente, a formação do complexo $[(CTMA)_XNb_6O_{19}]^{(8-X)-}$ e a subseqüente adição da fonte de sílica deve fazer os íons silicatos se condensarem sobre o complexo, formando uma Nb-MCM-41 bem ordenada e facilitando a incorporação do nióbio na rede, já que os sítios metálicos estão obrigatoriamente próximos aos silicatos em condensação.

A fim de verificar a incorporação de nióbio, as peneiras moleculares foram analisadas por reflectância difusa na região do UV-vis. Os resultados das análises para as peneiras moleculares não calcinadas sintetizadas com TMAOH são mostrados na Figura 4 e as sintetizadas com NH_4OH na Figura 5. A presença de uma banda em 235 nm no espectro é referente a átomos de nióbio isolados, o que indica incorporação do metal na rede da peneira molecular. Uma banda em 290 nm pode ser atribuída ao nióbio que saiu da rede da Nb-MCM-41 na forma de Nb_2O_5 (xiii).

Todos os métodos levaram à incorporação do nióbio na rede da MCM-41, embora os métodos utilizando oxalato amoniacal de nióbio como fonte de nióbio (1, 2, 5 e 6) levem a taxas de incorporação um pouco menores quando TMAOH é usado e muito menores quando NH_4OH é usado. Esse fato pode ser observado pela intensidade das bandas em 235 nm nos espectros das Figuras 4 e 5.

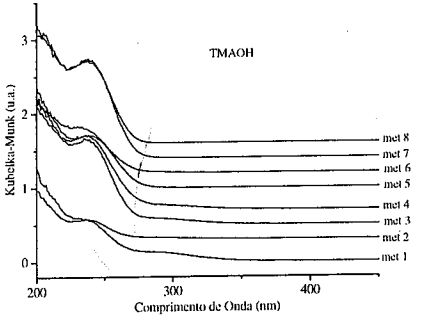


Figura 4. Espectro de reflectância difusa das Nb-MCM-41 não calcinadas sintetizadas com TMAOH

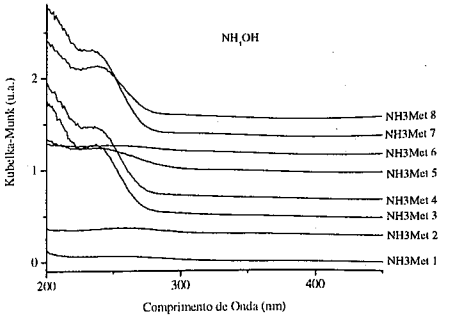


Figura 5. Espectro de reflectância difusa das Nb-MCM-41 não calcinadas sintetizadas com NH_4OH

Levando em conta os difratogramas de raios-X e os espectros de reflectância difusa na região do UV-vis, os métodos Met 1, 2, 5 e NH3MET 3, 7 foram os que apresentaram melhor ordenamento estrutural e maior incorporação de nióbio na estrutura da MCM-41. Esses materiais foram calcinados e os difratogramas de raios-X são mostrados na Figura 6 e os espectros de reflectância difusa na Figura 7.

Após a calcinação observamos que os métodos Met 1 e 5, usando oxalato amoniacal de nióbio adicionado antes da fonte de sílica, são menos resistentes termicamente que o Met 2, no qual o oxalato amoniacal de nióbio é colocado depois da fonte de sílica. Sendo que a diferença de síntese do Met 1 para o Met 5 é a fonte de sílica (TEOS e TMOS, respectivamente) podemos concluir que o material sintetizado com TMOS apresenta maior resistência térmica. Essa afirmação se confirma quando comparados o NH3Met 3 e 7, pois os 2 métodos diferem apenas na fonte de sílica e o NH3Met 7 se mostrou mais resistente termicamente.

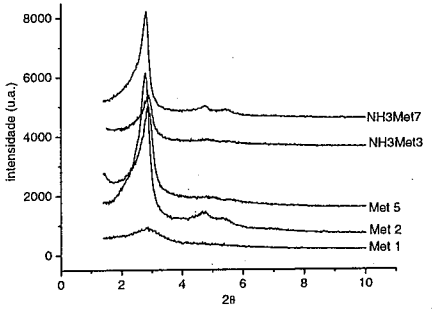


Figura 6. Difratogramas de raios-X das Nb-MCM-41 calcinadas

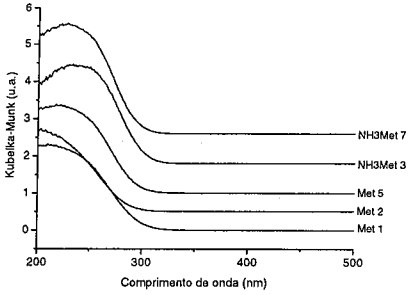


Figura 7. Espectro de reflectância difusa das Nb-MCM-41 calcinadas

Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros das Nb-MCM-41 possuem bandas em aproximadamente 3400 e 1630 cm^{-1} referentes ao estiramento e deformação da ligação O-H da água, respectivamente (xvi). Nos espectros da amostra não calcinada, observamos as bandas em 2921 e 2852 cm^{-1} relativas ao estiramento C-H de grupos CH_3 e CH_2 do agente direcionador. Na região entre 1400 e 450 cm^{-1} as bandas são referentes às vibrações fundamentais da rede da MCM-41, que têm como principais bandas os estiramentos das ligações Si-O-Si em 1050 cm^{-1} e Si-OH em 950 cm^{-1} (xvii). A banda em 457 cm^{-1} é característica de estruturas que contém silício. Uma banda muito pouco intensa em 574 cm^{-1} é referente às estruturas ordenadas, reafirmando o que o difratograma de raios-X mostra, pois quanto mais ordenada é a Nb-MCM-41, mais definida é essa banda. Em amostras como a Met 1 após a calcinação, essa banda desaparece. Exemplos de espectros na região do IV de Nb-MCM-41 como sintetizada e calcinada são mostrados na Figura 8.

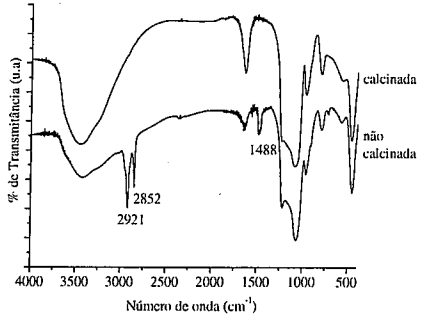


Figura 8. Espectro na região no infravermelho de Nb-MCM-41 como sintetizadas e calcinadas

Conclusões

De maneira geral, observamos que em sínteses usando TMAOH como hidróxido, obtém-se materiais mais estruturados e com alta incorporação de nióbio quando a fonte de nióbio é o oxalato amoniacal de nióbio e a fonte de sílica o TEOS.

Em contraste, quando o hidróxido usado é o NH_4OH obtêm-se materiais melhores quando a fonte de nióbio é o niobato de potássio e a fonte de sílica o TMOS.

Dos 16 métodos, realizados à temperatura ambiente, apenas 2 levaram a Nb-MCM-41 bem ordenadas após a calcinação. Os métodos de síntese para essas duas combinações são:

1) TMAOH, oxalato amoniacal de nióbio, TEOS e fonte de nióbio adicionado depois da fonte de sílica. Reação à temperatura ambiente

2) NH_4OH, niobato de potássio, TMOS e fonte de nióbio adicionado antes da fonte de sílica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (processo 03/09794-8) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

i. P. Behrens; G.D. Stucky *Angew. Chem. In.* **1993**, *32* 696.
ii. A.L. Feig; S.L. Lippard *Chem. Rev.* **1997**, *94*, 759.
iii. P.B. Venulo *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 811.
iv. V.A. Carvalho; P.B. Varaldo; M. Wallau; U. Schuchardt *Zeolites* **1997**, *18*, 408.
v. M. Ziolek; I. Nowak; J.C. Lavalley Catal. Letters **1997**, *45*, 259.
vi. A. Morikawa; A. Togashi *Catal. Today* **1993**, *16*, 333.
vii. O. Desponds; R.L. Keiski; G.A. Somorjai *Catal. Lett.* **1993**, *19*, 17.
viii. S. Okazaki; N. Wada *Catal. Today* **1993**, *16* 349.
ix. J.M. Jehng; I.E. Wachs *Catal. Today* **1990**, *8*, 37.
x. J.M. Jehng; I.E. Wachs *Catal. Today* **1993**, *16*, 417.
xi. M. Nishimura; K. Asakura; Y. Iwasawa *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, *15*, 1660.
xii. T. Kushimoto; Y. Ozawa; A. Baba; H. Matsuda *Catal. Today* **1993**, *16*, 571.
xiii. J.M.R. Gallo; I.S. Paulino; U. Schuchardt *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, 266, 223.
xiv. L. Zhang; J.Y. Ying *Aiche J.* **1997**, 43 (Sp. Iss.), 2793.
xv. J.M.R Gallo; I. S Paulino; U. Schuchardt *Stud. Surf. Sci. Catal,* **2004**, *154*, 2945.
xvi. M.D. Alba; Z. Luan; J. Klinowski *J. Phys. Chem. Commun.* **1994**, 100, 2178.
xvii. G. Centi; S. Perathoner; F. Trifirò; A. Aboukais; C.F. Aissi; M. Guelton *J. Phys. Chem.* **1992,** 96, 2617.

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

Estudo Teórico da Reação de Clorometano em Zeólita Y Trocada com Íons Metálicos: Efeito do Cátion de Compensação

Leandro Anido Noronha[1], Nilton Rosenbach Jr.[1], Marcelo Franco[1], Valter Luiz da Conceição Gonçalves[1] e Claudio J. A. Mota[1*]

1-Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT Bloco A, 21949-900, Rio de Janeiro, cmota@iq.ufrj.br.

Resumo-Abstract

Neste estudo investigou-se o efeito do cátion de compensação na adsorsão de clorometano e posterior formação de metila adsorvida em zeólita Y trocada com íons metálicos, através da teoria do funcional da densidade (B3LYP/6-31+G**), utilizando-se um agregado representativo da estrutura zeolítica (MT_6, onde M=Li, Na, K Rb, Cs, Ag e Cu e T = Si ou Al). Os resultados indicam que a adsorsão é exotérmica e decresce do Li para o Cs, enquanto Cu^+ e Ag^+ apresentam entalpias de adsorsão maiores que as observadas para os respectivos metais alcalinos do mesmo período. A formação do alcóxido é endotérmica, sendo que a formação dessa espécie apresenta as menores barreiras de energia quando o contra-íon é Ag^+ e Cu^+.

The effect of compensating cation on the adsorption of chloromethane and further formation of the adsorbed methyl group on metal-exchanged Y zeolite surface was investigated by DFT methods (B3LYP/6-31+G**), using a representative cluster of the zeolite structure (MT6, where M=Li, In the, K Rb, Cs, Ag and Cu and T = Si or Al). The results indicate that the adsorption is exothermic and decreases from Li to Cs, while Ag^+ and Cu^+ presents adsorption enthalpy larger than the adsorption enthalpy observed for the respective alkaline metals of the same period. The alkoxide formation is endothermic and the formation of this species presents the smaller energy barriers when the counter-ion is Ag^+ and Cu^+.

Introdução

O gás natural ocupará, cada vez mais, um lugar de destaque na indústria petroquímica e na matriz energética brasileira. Todavia, os custos associados ao transporte e à liquefação do gás natural, sobretudo em regiões remotas, dificultam o aproveitamento das reservas naturais. Dessa forma, os processos que convertem o gás natural em derivados líquidos (GTL, *gas to liquids*), facilitando o seu escoamento, tornam-se importantes. Essa tecnologia torna-se competitiva na medida em que ocorrem crescentes aumentos no preço do barril de petróleo.

A principal rota GTL envolve a formação de gás de síntese ($CO + H_2$) e sua posterior conversão em hidrocarbonetos pelo processo Fischer-Tropsch (FT) (1). Entretanto, existem alguns inconvenientes associados a essa tecnologia. A formação de gás de síntese é altamente endotérmica e demanda um consumo elevado de energia, onerando os custos operacionais. Ademais, o processo Fischer-Tropsch gera, preferencialmente, hidrocarbonetos lineares, comprometendo significativamente a octanagem da gasolina obtida.

Uma alternativa ao processo Fischer-Tropsch seria uma rota de conversão GTL que evitasse a formação de gás de síntese. Uma opção seria a conversão do gás natural em derivados halogenados, como clorometano, e sua posterior conversão em olefinas leves e hidrocarbonetos de maior peso molecular (2). A cloração de metano (gás natural) é exotérmica (23kcal/mol) e, portanto, não onera os custos operacionais. Industrialmente essa conversão pode ser realizada pela ação direta do cloro ou através da oxicloração, utilizando-se HCl e oxigênio (3).

Recentemente, exploramos esse potencial na obtenção de compostos de maior valor agregado (eteno e propeno), utilizando zeólitas como catalisadores na conversão de clorometano (4).

Zeólitas são aluminossilicatos que apresentam uma estrutura espacial constituída por poros e cavidades de dimensões moleculares. A versatilidade dessas características estruturais permite que esses materiais sejam utilizados em diversas aplicações. Todavia, as zeólitas destacam-se principalmente em catálise, onde são utilizadas, por exemplo, em processos de

craqueamento, hidrocraqueamento, hidroisomerização e alquilação (5).

Em razão da tetracoordenação, o átomo de alumínio apresenta uma carga negativa, que é usualmente neutralizada por um cátion de compensação ou contra-íon (M) (5). Em se tratando de zeólitas do tipo Y, esses cáions localizam-se preferencialmente em quatro sítios distintos: sítios SI, SI', SII e SII', representados na Figura 1 (5). Alguns autores mencionam ainda dois outros sítios (SIII e SIV), localizados, respectivamente, em uma das faces do prisma hexagonal e no centro da supercavidade.

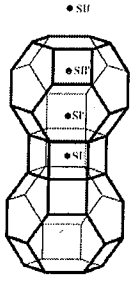


Figura 1. Sítios SI, SI', SII e SII' em zeólita Y.

Atualmente, os métodos teóricos constituem uma ferramenta extremamente útil no tratamento de sistemas, onde uma abordagem experimental torna-se dispendiosa ou mesmo impossível. Esses métodos permitem estimar propriedades cinéticas e termodinâmicas e determinar diversas estruturas químicas, como intermediários reacionais e estados de transição, através dos quais é possível estabelecer correlações entre estrutura e reatividade.

Em catálise, a descrição teórica da natureza e da atividade catalítica de zeólitas mostra-se extremamente útil, auxiliando a compreensão das reações pelas quais os processos catalisados por esses materiais ocorrem. Nesse caso, a estrutura zeolítica é representada por agregados, modelos finitos ou *clusters*, que simulam os sítios ativos desses catalisadores. Esses modelos limitam-se aos átomos efetivamente envolvidos nessas transformações.

Neste trabalho avaliamos teoricamente o efeito do cátion de compensação na adsorsão e posterior reação de clorometano na superfície de uma zeólita, tendo-se em vista a compreensão do papel exercido pelo contra-íon nessas reações. A compreensão desses processos auxilia no desenvolvimento de catalisadores adequados ao processo GTL via derivados halogenados e, por conseguinte, no aproveitamento racional do gás natural.

Detalhes Computacionais

O agregado representativo da estrutura zeolítica utilizado neste trabalho foi o T_6, onde T representa um átomo de silício ou alumínio, conforme mostra a Figura 2 Esse agregado corresponde ao sítio SIII de uma zeólita do tipo Y. Nenhuma restrição geométrica foi imposta ao agregado.

As geometrias de equilíbrio relativas aos pontos estacionários da superfície de energia potencial (mínimos e estados de transição) foram determinadas pelo algoritmo de Berny, utilizando-se o funcional B3LYP/6-31+G** implementado no programa Gaussian 98 (6). Nessa abordagem, as propriedades do sistema são descritas pelo funcional híbrido de troca não local desenvolvido por Becke e o funcional de correlação desenvolvido por Lee, Parr e Yang (B3LYP). Com exceção dos átomos de Rb, Cs, Ag e Cu, em que se utilizou o pseudopotencial LANL2DZ, todos os demais elementos foram descritos pela base 6-31+G**.

As geometrias foram caracterizadas como mínimos ou estados de transição pelas respectivas freqüências vibracionais (nenhuma freqüência imaginária - mínimo - ou uma freqüência imaginária correspondente ao modo vibracional associado a formação do alcóxido - estado de transição), determinadas pela derivação analítica da função de onda.

Através da análise vibracional obteve-se, ainda, a energia do ponto zero (ZPE) e as respectivas correções térmicas (298,15 K), tendo-se em vista a determinação da entalpia dos processos estudados.

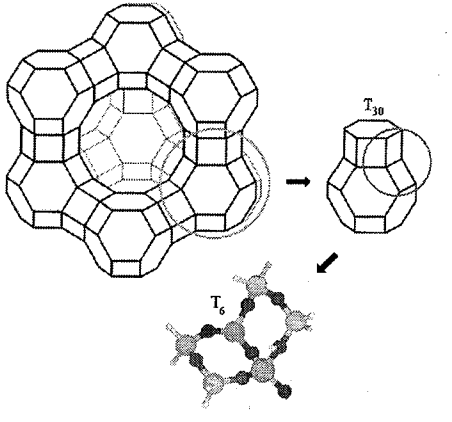


Figura 2. Agregado T_6

Em uma primeira etapa foram determinados os complexos de adsorsão de clorometano sobre o modelo representativo da zeólita a partir dos reagentes isolados, pois acredita-se que essa seja a etapa inicial nas transformações que resultam em olefinas e hidrocarbonetos maiores. As estruturas correspondentes aos estados de transição e metóxido foram obtidas a partir dos respectivos complexos de adsorsão.

Resultados e Discussão

A Figura 3 mostra as estruturas dos pontos estacionários da superfície de energia potencial (mínimos e estado de transição) correspondentes aos agregados NaT_6 (Figura 3a), ao complexo de adsorsão de clorometano em NaT_6 (Figura 3b), ao estado de transição correspondente a formação do alcóxido (Figura 3c) e ao metóxido e NaCl adsorvidos (Figura 3d). A geometria das espécies correspondentes aos demais contra-íons estudados neste trabalho são similares.

Constata-se na Figura 3a que o sódio localiza-se nas proximidades do centro geométrico do sítio SIII, tendo em vista a estabilização do sistema através da transferência de carga que se dá com os átomos de oxigênio com os quais ele se coordena. Entretanto, essa coordenação não é tão simétrica, o que provoca uma distorção da rede cristalina. Em se tratando dos demais cátions, observa-se uma menor ou maior distorção da rede cristalina conforme o raio iônico do cátion aumenta ou diminui, respectivamente.

Os parâmetros geométricos mais relevantes do complexo de adsorsão, do estado de transição e do alcóxido dessas estruturas e daquelas correspondentes aos demais cátions estão relacionados na Tabela 1.

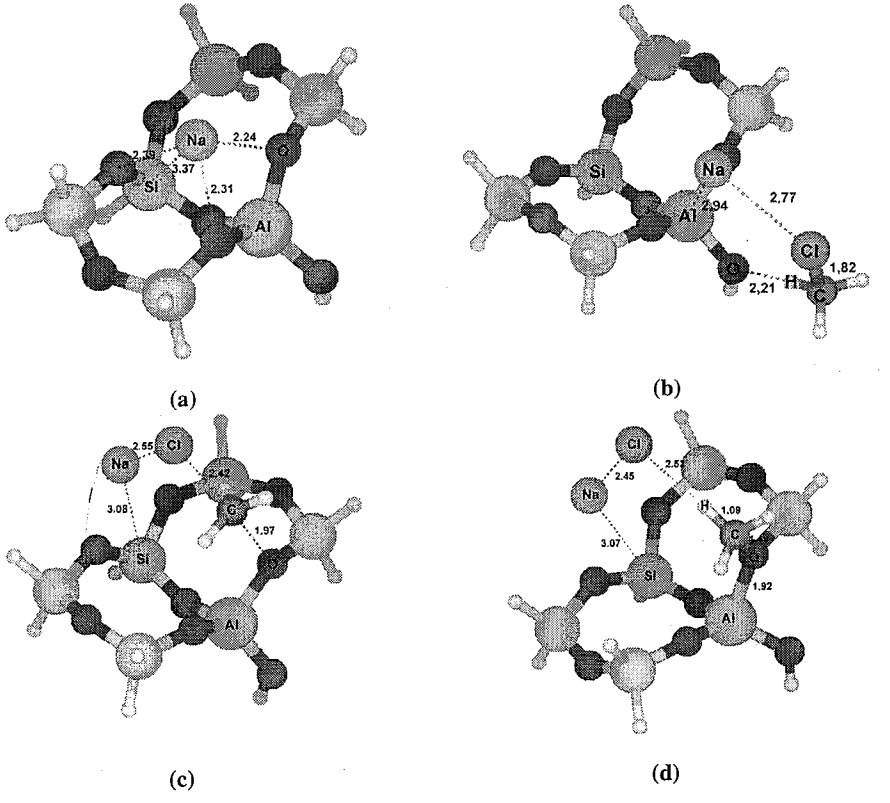


Figura 3. (a) agregado NaT_6 (sítio SIII), (b) complexo de adsorsão (c) ET correspondente a formação do metóxido e (d) metóxido adsorvido.

De acordo com os valores relacionados nessa tabela, os complexos de adsorsão mostram uma interação do tipo íon-dipolo entre o átomo de cloro e o contra-íon. Com efeito, observa-se um aumento das distâncias entre os referidos átomos do Li para o Cs, em resposta a redução da interação íon-diplo e do aumento do raio iônico. Entretanto, essa distância diminui significativamente em se tratando dos cátions Ag^+ e Cu^+, pois nesse caso a interação íon-dipolo é relativamente maior.

A geometria do estado de transição (mostrada na Figura 3c) assemelha-se àquela observada em reações do tipo S_N2. Enquanto o átomo de cloro fortalece sua interação com o átomo de sódio, diminuindo a distância para 2,55Å, o átomo de oxigênio da estrutura zeolítica interage com o carbono, mantendo uma distância de 1,97Å. Esse perfil também é observado nos demais cátions.

A Figura 3d mostra o metóxido e a espécie monomérica NaCl adsorvidos na superfície do agregado. É possível perceber, além da interação íon-dipolo entre o átomo de cloro e o contra-íon, uma interação do tipo ligação de hidrogênio entre o átomo de cloro e o hidrogênio do grupo metóxido.

Tabela 1. Parâmetros geométricos das estruturas determinadas neste trabalho.

Sistema	Cluster	C-Cl	Cl-M	O-C	∠O-C-Cl
Complexo De Adsorsão	LiT_6	1.83	2.42	-	-
	NaT_6	1.83	2.77	-	-
	KT6	1.82	3.22	-	-
	RbT6	1.82	3.45	-	-
	CsT6	1.82	3.73	-	-
	AgT6	1.83	2.62	-	-
	CuT6	1.82	2.60	-	-
Estado De Transição	LiT6	2.57	2.21	1.85	166.0
	NaT6	2.41	2.55	1.97	170.3
	KT6	2.59	3.01	1.80	173.6
	RbT6	2.61	3.26	1.77	174.8
	CsT6	2.62	3.54	1.75	175.7
	AgT6	2.51	2.40	1.92	169.7
	CuT6	2.50	2.43	1.91	169.5
Alcóxido	LiT6	3.50	2.12	1.50	104.0
	NaT6	3.80	2.45	1.48	105.0
	KT6	3.41	2.98	1.50	119.6
	RbT6	3.32	3.13	1.49	81.2
	CsT6	3.34	3.45	1.49	79.4
	AgT6	3.54	2.32	1.49	90.1
	CuT6	3.53	2.31	1.48	90.2

A Figura 4 mostra um esquema da superfície de energia potencial correspondente à formação do metóxido.

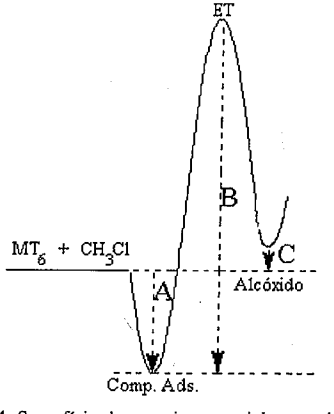


Figura 4. Superfície de energia potencial para adsorção do clorometano no agregado MT_6

A termodinâmica dos processos explicitados nessa figura encontra-se na Tabela 2.

A interação do tipo íon-dipolo entre os átomos de cloro e sódio resulta, nesse caso, em uma exotermicidade (–6,7 kcal.mol^{-1}) em relação aos reagentes isolados. Observa-se ainda que a entalpia de adsorção decresce do lítio para o césio e aumenta novamente quando o contra-íon é Ag^+ ou Cu^+, pois, nesse caso, há uma melhor interação íon -dipolo, além de boa estabilização HOMO-LUMO entre os átomos de Cl e Ag^+ ou Cu^+, conforme sugere alguns autores (7).

Por outro lado, a formação do metóxido envolve uma barreira de energia equivalente a 23,8 kcal.mol^{-1}, a partir do complexo de adsorção. O produto final é o metóxido ligado ao agregado NaT_6 e NaCl monomérico. É interessante perceber que o processo é endotérmico (5,7kcal.mol^{-1}) em relação aos reagentes isolados. Esse resultado sugere que a reação não é espontânea. Entretanto, alguns resultados experimentais mostram que a reação ocorre em condições moderadas de temperatura e pressão (4). Essa aparente contradição pode ser explicada pelo fato de que, no agregado utilizado, a espécie monomérica NaCl é pouco estabilizada, considerando-se que espécies iônicas formam redes cristalinas, tendo-se em vista a minimização da energia. No caso da estrutura mostrada na figura 3d, essa estabilização não ocorre. Entretanto, a utilização de agregados maiores, talvez, estabilize melhor a espécie. Considerando-se os demais contra-íons, constata-se que essa barreira de energia aumenta do Li para o Cs, em resposta a pior interação entre os referidos átomos, voltando a aumentar em Ag^+ e Cu^+.

Por outro lado, observa-se que a interação íon-dipolo também é importante nessa etapa, conforme constatou-se em outros estudos (8). De fato, esses processos dependem fortemente da estabilização do grupo de saída (cloreto). Desse modo, o contra-ion que apresentar uma maior "afinidade" pelo cloreto resulta em uma menor barreira de ativação e, consequentemente, favorece a formação do alcóxido. De acordo com os resultados na Tabela 2, a formação do alcóxido apresenta uma menor barreira de ativação quando o contra-íon é o cobre, pois nesse caso há uma melhor interação com o átomo de cloro, possívelmente através de interações HOMO-LUMO com os orbitais do cobre .

Tabela 2. Termodinâmica dos processos estudados neste trabalho.

Estado Inicial	A*		B*		C*	
	ΔH (Kcal/mol)	ΔG (Kcal/mol)	ΔH (Kcal/mol)	ΔG (Kcal/mol)	ΔH (Kcal/mol)	ΔG (Kcal/mol)
$LiT_6 + CH_3Cl$	-11,4	-1,2	21,3	34,7	9,6	21,5
$NaT_6 + CH_3Cl$	-6,7	-0,6	23,8	34,7	5,7	14,4
$KT_6 + CH_3Cl$	-7,4	2,9	24,8	37,2	19,0	29,6
$RbT_6 + CH_3Cl$	-4,1	1,5	28,6	38,8	24,1	33,2
$CsT_6 + CH_3Cl$	-2,0	5,8	28,8	41,4	32,0	37,2
$AgT_6 + CH_3Cl$	-7,9	0,2	19,1	31,1	7,6	17,0
$CuT_6 + CH_3Cl$	-10,3	-1,0	17,3	27,2	5,4	15,4

* Os valores referem-se a Figura 4

Por outro lado, alguns estudos experimentais recentes mostram que a conversão de clorometano em zeólitas do tipo ZSM-5 trocada/ com metais alcalinos apresenta a seguinte dependência: Li > Na > K > Cs (2).

Os resultados teóricos obtidos neste trabalho correlacionam-se com a atividade observada nesse caso. Essa correlação mostra que os processos catalisados por zeólitas trocadas com íons metálicos dependem fortemente da interação entre o substrato e o contra-íon, sobretudo em processos envolvendo derivados halogendos.

Conclusões

Os resultados indicam que a adsorsão de clorometano na superfície de zeólita Y trocada com íons metálicos é exotérmica em relação aos reagentes isolados e a formação do alcóxido é endotérmica. Os cálculos mostram também que a adsorsão e a posterior reação de clorometano em um *cluster* NaT_6 depende fortemente da interação íon-dipolo entre o contra-íon e o clorometano. Consequentemente, em metais onde essa interação é mais acentuada, todos os processos são favorecidos. Os resultados indicam que o contra-íon Cu^+ destaca-se em relação aos demais cátions estudados neste trabalho, possivelmente por envolver também forte interação HOMO-LUMO.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do FINEP/CTPETRO, CAPES, CNPq, FAPERJ e ao PRH-ANP.

Referências Bibliográficas

1. (a) Anderson J. R. *Appl. Catal.*, 47, **1989**, 177-196.
(b) A. C. Vosloo *Fuel Processing Technolog*, 71, **2001**, 149.

2. Jaumain D., Bao-Lian Sun, *J. Mole. Catal. A*, 3890, **2003**, 1-11.
3. G. A. Olah, Farina Grupta B., Felberg J. B., Husain A. Karpeles R. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, **1985**, 7097-7105.
4. Leandro Anido Noronha Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2004**.
5. (a) G. Giannetto *Caracteristicas, propiedades y aplicaciones idustriales*, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, **1989**. (b) A. Corma, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 559.
6. M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; V. G. Zakrzewski; J. A. Montgomery, Jr.; R. E. Stratmann; J. C. Burant; S. Dapprich; J. M. Millam; A. D. Daniels; K. N. Kudin; M. C. Strain; O. Farkas; J. Tomasi; V. Barone; M. Cossi; R. Cammi; B. Mennucci; C. Pomelli; C. Adamo; S. Clifford; J. Ochterski; G. A. Petersson; P. Y. Ayala; Q. Cui; K. Morokuma; D. K. Malick; A. D. Rabuck; K. Raghavachari; J. B. Foresman; J. Cioslowski; J. V. Ortiz; A. G. Baboul; B. B. Stefanov; G. Liu; A. Liashenko; P. Piskorz; I. Komaromi; R. Gomperts; R. L. Martin; D. J. Fox; T. Keith; M. A. Al-Laham; C. Y. Peng; A. Nanayakkara; C. Gonzalez; M. Challacombe; P. M. W. Gill; B. Johnson; W. Chen; M. W. Wong; J. L. Andres; C. Gonzalez; M. Head-Gordon; E. S. Replogle; J. A. Pople *Gaussian 98, Revision A.7* Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
7. Akira Takahashi, Ralph T. Yang, Curtis L. Munson, Daniel Chinn, *Langmuir* **2001,** *17,* 8405.
8. (a) Rodrigo J. Corrêa; Claudio J. A. Mota. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 4268–4274. (b) R. J. Corrêa; E. Falabella Sousa-Aguiar; A. Ramirez-Solíss; Claudio Zicovich-Wilson; Claudio J. A. Mota. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108,* 10658.

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

Estudos Espectroscópicos e Térmicos de Zeólita ZSM-5 Suportada com Nióbio.

Ivoneide de C. L. Barros*, Esdras S. Figueiredo, Julio L. de Macedo, Valdeilson S. Braga, Sílvia C. L. Dias*, José A. Dias.

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Campus Darcy Ribeiro – Asa Norte, caixa postal 04478, Brasília/DF, 70919-970. e-mail: scdias@unb.br, ivoneide@unb.br.

Resumo-Abstract

Zeólita ZSM-5 suportada com 17,5 % de nióbio em massa foi preparada via impregnação aquosa. A influência do metal no suporte foi avaliada através das técnicas de DRX, FTIR, TG/DTA e MAS-RMN de ^{29}Si e ^{27}Al. A força dos sítios ácidos foi estudada por calorimetria e adsorção de piridina em fase líquida com cicloexano. Resultados de RMN e DRX indicaram que a estrutura não sofreu desaluminização após tratamento térmico e que a incorporação do metal causou um deslocamento de cerca de 16 ppm nos principais picos de MAS-RMN de ^{29}Si. As curvas de TG/DTA indicaram dois picos exotérmicos: um em 617 °C atribuído à decomposição oxidativa do oxalato amoniacal de nióbio e outro em 1375 °C relativo a uma transição de fase do H-Nb_2O_5. Isotermas de adsorção de piridina em fase líquida indicaram que a amostra suportada e calcinada a 450°C adsorveu menos piridina que a zeólita protônica. Similarmente, dados de calorimetria mostraram uma diminuição na entalpia de interação da amostra incorporada com nióbio em relação à protônica. Bandas de absorção de piridina no infravermelho referentes a sítios Brönsted e Lewis foram observadas para os sistemas estudados.

Supported ZSM-5 zeolite containing 17.5 wt. % of niobium was prepared by aqueous impregnation. The effect of the metal on the support was achieved by XRD, FTIR, TG/DTA, and ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR. The strength of the acid sites was studied by slurry calorimetry and adsorption of pyridine in cyclohexane. NMR and XRD results indicated that there was not structural desaluminization after thermal treatment, and the metal incorporation caused a displacement of about 16 ppm in the main peaks of ^{29}Si MAS-NMR. The TG/DTA curves indicated two exothermic peaks: one at 617 °C, attributed to the oxidative decomposition of the ammonium niobium oxalate, and the other at 1375 °C related to a phase transition of H-Nb_2O_5. Adsorption isotherms of pyridine in liquid phase indicated that the supported sample, calcined at 450 °, adsorbed less pyridine than the protonic zeolite. Similarly, calorimetric data showed a decrease in the interaction enthalpy of the incorporated niobium sample in relation to the protonic sample. Absorption bands of pyridine in the infrared spectra, related to Brönsted and Lewis sites, were observed for the studied systems.

Introdução

Zeólitas do tipo ZSM-5, Y e mordenita têm sido extensivamente aplicadas em processos catalíticos tais como craqueamento e hidroisomerização (1,2).

A preparação de peneiras moleculares (micro ou mesoporosas) contendo metais de transição e/ou terras-raras constitui-se uma área de acelerado desenvolvimento por causa do caráter bifuncional de tais materiais em reações variadas (3,4). A presença desses metais aumenta a estabilidade catalítica e térmica da estrutura zeolítica como também afeta a acidez do material (5). Nesse sentido, o metal de transição nióbio pode ser introduzido na estrutura da zeólita tanto sob a forma de íon como na forma de óxido mediante uma deposição sobre a superfície de um suporte (e.g., a zeólita ZSM-5) (6). Destaca-se também, o potencial desses materiais para catalisar reações de desidratação de álcoois, desidrogenação, oxidação, esterificação, alquilação, isomerização, hidrogenólise, hidratação, decomposição e redução de NO, dentre outras exemplificadas na literatura (7,8).

Sistemas ZSM-5 contendo nióbio foram preparados por diversos métodos. Por impregnação com solução de oxalato de nióbio, Chang e colaboradores destacaram a espécie Nb^{5+} como cátion de compensação da zeólita (9). Mediante incorporação, via síntese hidrotérmica do

metal na zeólita MFI, foi identificado principalmente por EPR, a presença das unidades Si-O-Si e Nb-O-Si na rede da silicalita (10). Foi reportada por Wierzchowski (11), a preparação de ZSM-5 suportada com óxido de nióbio (5%) a partir de $NbCl_5$ em solução metanólica. Foi observado também que quando o Nb é incorporado na zeólita Cu-ZSM-5 ocorre uma estabilização da estrutura do material (12,13). É certo também afirmar que a nióbia na ZSM-5 pode diminuir o número de átomos de Al eliminados da rede durante o seu tratamento térmico (14).

Apesar de inúmeros estudos, a medida de acidez e o papel que este parâmetro exerce nas conversões catalíticas, ainda são pontos não totalmente esclarecidos no campo dos sólidos ácidos. Revisões da literatura, por exemplo, têm discutido a inadequação de se utilizar técnicas isoladas ou métodos tais como uso de indicadores de Hammett para medir acidez (15,16).

Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da impregnação de nióbio na acidez da zeólita ZSM-5 utilizando as técnicas de DRX, FTIR, TG/DTA e MAS-RMN de ^{29}Si e ^{27}Al, além de calorimetria e adsorção de piridina em fase líquida (método Cal-ad).

Experimental

Materiais

O suporte utilizado foi a zeólita ZSM-5 (CBV 55246) na forma amoniacal (PQ Corporation - USA) na razão molar $SiO_2/Al_2O_3 = 50$ e área superficial de 425 $m^2 g^{-1}$. O sal precursor do óxido de nióbio corresponde ao oxalato amoniacal de nióbio, $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2](H_2O)_n$ (CBMM). Piridina (Vetec), destilada sobre CaH_2 (Merck), e cicloexano (Vetec), destilado sobre P_2O_5 (Merck), foram armazenados em peneira molecular de 4 Å (Aldrich).

Preparação do Catalisador

O catalisador estudado foi preparado utilizando a metodologia de impregnação aquosa (17). À mistura sólida de NH_4ZSM-5 com o complexo oxalato amoniacal de nióbio, cuja concentração em massa final era de 25% em Nb_2O_5, foi acrescentada água destilada. O sistema foi colocado sob agitação e aquecimento mediante banho de óleo a uma temperatura de 80 °C. Decorridos 18 horas ocorreu a evaporação da água e, por conseguinte, o sistema foi submetido a um resfriamento à temperatura ambiente.

Tratamento Térmico

Os materiais preparados foram calcinados a temperaturas de 350, 450 e 550°C por 8 horas, utilizando um forno mufla modelo EDG3P-S com atmosfera estática de ar e rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

Análise Elementar

A razão Si/Al das amostras foram determinadas por ICP-AES (espectroflame – FMVØ3). Cada digestão das amostras foi feita com $LiBO_2$ a 950 °C, em seguida o material vítreo foi dissolvido por uma solução 2 mol L^{-1} de HCl e finalmente diluída para o volume desejado.

Difração de Raios-X

Os padrões de difração de raios X (DRX) foram obtidos usando um difratômetro Rigaku modelo D/MAX-2A/C, radiação Cu(Kα) operando a 40kV, corrente de 20 mA, em uma velocidade de varredura de 2°min^{-1}.

RMN no Estado Sólido

Experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro de 7,05 T (Varian Mercury plus) equipado com um probe de 7 mm. ^{27}Al MAS foi obtido numa velocidade de 6 kHz, duração do pulso de 1,0 µs, tempo de repetição de 3 s, tendo como referência $Al(H_2O)_6^{3+}$. ^{29}Si MAS foi obtido numa velocidade de 3 kHz, duração do pulso de 6,2 µs, tempo de repetição de 20 s, tendo como referência o Caulin.

Espectroscopia no Infravermelho

As análises de FTIR foram realizadas usando um espectrômetro Equinox 55 da Bruker equipado com um detector DTGS, usando-se pastilhas de KBr (256 scans com 2 cm^{-1} de resolução).

Análise Térmica

Análises dos catalisadores por TG/DTA foram realizadas em um equipamento 2960 Simultaneo (TA Instruments, modelo SDT 2960) mediante a elevação programada e gradual de temperatura de 5 °C min^{-1} em fluxo de N_2 (100 mL min^{-1}), até 1500 °C.

Medida Calorimétrica

Nos experimentos de calorimetria, pequenas adições de uma solução 0,1 mol L^{-1} de piridina (py) em cicloexano foram feitas a uma suspensão de 0,5 g do sólido seco (300 °C/ 4 h/ vácuo) em 50 mL de cicloexano. A titulação calorimétrica foi realizada em um Calorímetro Isoperibol (CSC Modelo 4300) com o banho termostático estabilizado em 26 °C. Todas as manipulações envolvendo a amostra ativada e os solventes anidros foram feitos em uma câmara seca contendo um gás inerte (N_2). A adição da solução de piridina é feita através de uma seringa Hamilton (calibrada) de 2,5 mL. Dessa forma, o calor liberado é medido após cada adição.

Medida de Adsorção

Inicialmente as amostras foram secas a vácuo numa temperatura de 300 °C por 4 hs e armazenadas em uma câmara inerte. Nela, meio grama do sólido e 50 mL de cicloexano anidro foram adicionados a um balão de fundo redondo de três bocas o qual está adaptado a uma bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 665).

As adições da solução de piridina, variando de 0,05 a 1,0 mL, foram feitas pela bureta e as concentrações de piridina em solução foram medidas com um espectrofotômetro UV-Vis (Beckman, modelo DU 650). Após cada adição, o sistema foi agitado por um período de 3 min. Decorrido este tempo, o sistema era mantido em repouso por mais três minutos para que todo o sólido em suspemsão se depositasse no fundo do balão. Através de uma seringa Hamilton (Aldrich) em uma das bocas do balão de fundo redondo, uma alíquota de 0,5 mL do líquido sobrenadante era retirada para a leitura de absorbância em 251,0 nm (máximo de absorção para piridina em cicloexano). Teve-se o cuidado de manter o volume do sistema constante. Para tanto foi acrescentado 0,5 mL de ciclohexano anidro ao sistema, cada vez que uma alíquota do sobrenadante era retirada. Mediante os valores lidos da absorbância, a concentração de piridina em solução, e a concentração de piridina adsorvida pela zeólita foram calculadas, pois a concentração inicial de piridina era conhecida.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 resume os dados obtidos das análises por ICP-AES.

Tabela 1. Análises Químicas das amostras.

Amostra	Si/Al (razão molar)	% de Nb[a]
NH_4ZSM-5	22,5	0
Nb-HZSM-5	22,5	17,5

a. Porcentagem de nióbio na zeólita.

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios-X para a amostra suportada e para zeólita original. Observam-se os mesmos padrões de difração de raios X do material precursor, NH_4ZSM-5, indicando que a presença do nióbio não afetou de forma perceptível a integridade da estrutura zeolítica. No entanto, provavelmente, devido à formação da espécie Nb_2O_5 na superfície do suporte, observou-se um ligeiro aumento das intensidades dos picos em 2θ = 22; 28,3 e 38°, presentes na zeólita NH_4ZSM-5.

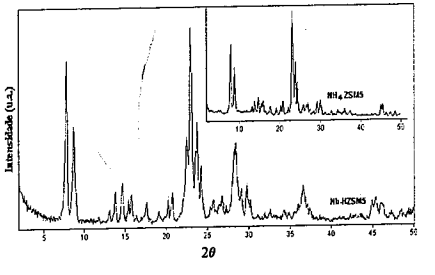


Figura 1. Difratogramas de raios-X das amostras NbHZSM-5 e NH_4ZSM-5.

O espectro MAS-RMN de ^{29}Si da amostra Nb-HZSM5 (Figura 2) consiste principalmente de duas linhas de ressonância em -93, e –107.3 ppm, relacionadas aos sinais dos ambientes Si(2Al) e Si(0Al), respectivamente. Ocorreu um deslocamento dessas linhas de ressonância, em torno de 16 ppm para a mesma amostra após calcinação: –109 Si(2Al)„ -116 Si(1Al), -123 e -126 Si(0Al) ppm, indicando uma possível interação da espécie Nb_2O_5 com a superfície do suporte.

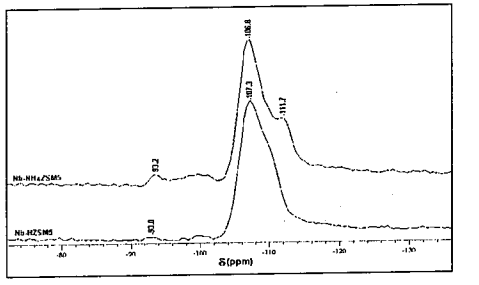


Figura 2. Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si das amostras Nb-NH_4ZSM-5 e Nb-HZSM-5 (antes e após calcinação).

Os espectros de MAS-RMN de ^{27}Al apresentaram as linhas de ressonância em 52,5 e 4,2 ppm, correspondentes as espécies de Al tetraédricas e octaédricas, respectivamente.

A razão Si/Al pode ser calculada a partir dos sinais de RMN de ^{29}Si mediante a integração das áreas dos picos segundo a equação de Loewenstein (18).

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{rede} = \frac{\sum ISi(nAl)}{\sum 0{,}25n[ISi(nAl)]}$$

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises elementares por ICP-AES e os valores dos cálculos da razão Si/Al da rede para a amostra de ZSM-5 impregnada com nióbio antes e após calcinação. Foram utilizados sinais medidos e deconvoluídos dos espectros MAS-RMN de ^{29}Si (Figuras 3 e 4).

Tabela 2. Valores dos cálculos obtidos da razão Si/Al.

	$(Si/Al)_{rede}$		
Amostra	$(Si/Al)_{total}$[a]	RMN de ^{29}Si	RMN de ^{29}Si deconvoluído[b]
Nb-NH_4ZSM-5	22,5	56,6	74,5
Nb-HZSM-5	22,5	49,7	68,5

a. determinado por ICP-AES;
b. simulação dos sinais com distribuição Gaussiana.

Os resultados dos cálculos da razão Si/Al indicam que a adição de nióbio atua minimizando o efeito da desaluminização da rede da zeólita NH_4-ZSM-5 durante o seu tratamento térmico (14), evidenciado pela diminuição dos valores da razão Si/Al (Tabela 2), tanto

nos espectros medidos quanto nos deconvoluídos da amostra não calcinada em relação à amostra calcinada.

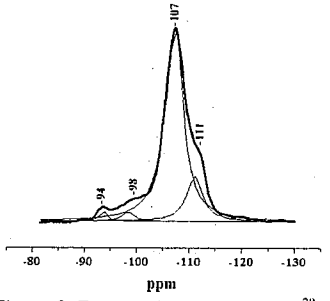


Figura 3. Espectro de MAS-RMN de ^{29}Si deconvoluído de Nb-ZSM-5 não calcinada.

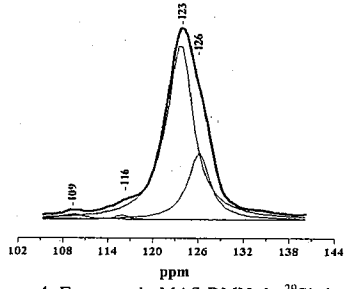


Figura 4. Espectro de MAS-RMN de ^{29}Si deconvoluido de Nb-HZSM-5 (calcinado a 550 °C).

A Figura 5 mostra os espectros de FTIR para zeólita original e aquela contendo nióbio, quando preparada e após calcinação. Dessa forma, as vibrações na região de 1400 cm^{-1}, relativo ao estiramento N-H, desaparecem após o tratamento térmico. As vibrações estruturais das zeólitas são observadas entre 1500-300cm^{-1}. As bandas de absorção em torno de 542 e 450 cm^{-1} são características da estrutura cristalina da zeólita HZSM-5. Do mesmo modo, as bandas em torno de 791, 1109 e 1219 cm^{-1} características de unidades tetraédricas de SiO_4 presentes (19).

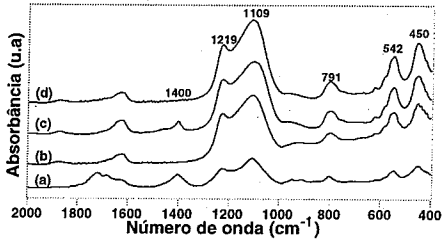


Figura 5. Espectro FTIR da região de 2000-400 cm^{-1} para zeólita (a) Nb-NH_4ZSM-5, (b) Nb-HZSM-5, (c) NH_4ZSM-5 (c) (d) HZSM-5.

O estudo térmico das amostras contendo nióbio mostrou a decomposição da parte orgânica do precursor de nióbio e também do respectivo íon amônio do suporte. Além disso, o tratamento térmico promoveu a retirada da água não eliminada da evaporação.

As curvas de TG/DTA da amostra Nb-HZSM-5 (Figura 6) apresentam um pico exotérmico bastante largo devido à decomposição oxidativa do sal de oxalato presente na superfície da zeólita, mostrando um máximo na temperatura de aproximadamente 617°C. Um outro pico endotérmico, na faixa de 25-300°C representa principalmente a perda de massa da água. Pôde-se observar ainda o aparecimento de um pico exotérmico com máximo de temperatura em 1375 °C conforme notado em sistemas contendo Nb_2O_5/SiO_2-Al_2O_3 (20), o qual pode ser atribuído a uma transição de fase do pentóxido de nióbio (forma H-Nb_2O_5).

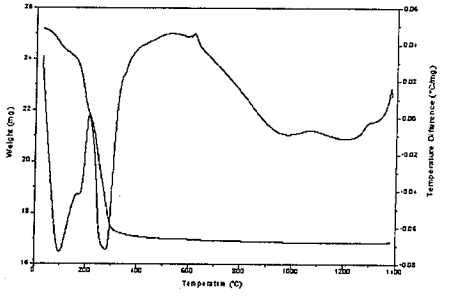


Figura 6. Curvas de TG/DTA da amostra Nb-HZSM-5 calcinada.

Resultados preliminares de calorimetria de adsorção com piridina das amostras de HZSM-5 calcinadas a 350, 450 e 550°C revelaram que os maiores valores para a entalpia de interação zeólita-piridina estão em 450° C ($\Delta H_{médio}$= -24.0 kcal/mol). À temperatura de 550° C, a zeólita apresentou valores muito baixos de calor ($\Delta H_{médio}$= -4.0 kcal/mol) sugerindo uma deshidroxilação da superfície com consequente perda de acidez da amostra. No entanto, resultados preliminares de Nb-HZSM-5 calcinada nessa mesma temperatura (550°C), apontam um leve aumento na entalpia de interação indicando um aumento dos sítios ácidos tipo Lewis ($\Delta H_{médio}$= -8.5 kcal/mol).

As curvas de adsorção da base piridina (Figura 7) nas amostras de ZSM-5 calcinadas a 450 e 550 °C e da amostra incorporada com nióbio seguida de calcinação a 450 e 550 °C indicam que a amostra de ZSM-5 calcinada a 450°C apresentou a maior capacidade de adsorção de piridina. De maneira correlata, os resultados de

calorimetria indicaram que esta amostra apresentou os maiores valores de calor liberado para a reação dos seus sítios ácidos com a piridina.

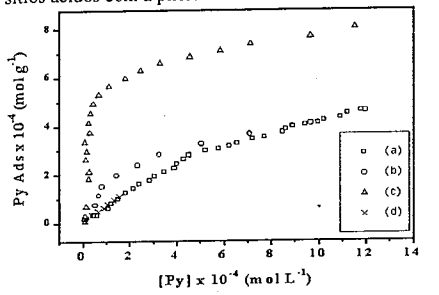


Figura 7. Curvas de adsorção (a) Nb-HZSM-5 a 550 °C, (b) Nb-HZSM-5 a 450 °C, (c) HZSM-5 a 450 °C e (d) HZSM-5 a 550 °C.

A análise de infravermelho (Figura 8) do material sólido, após reação com piridina, não apresenta absorção na região entre 3700-3400 cm^{-1}, porém três vibrações na região entre 1624 -1450 cm^{-1}. Desse modo, a banda característica de piridina protonada por sítios ácidos de Brönsted (íon piridínio) aparece em cerca de 1543 cm^{-1}, e a de piridina coordenada a sítios ácidos de Lewis em 1450 cm^{-1}. Observa-se, também, a banda em 1491 cm^{-1},atribuída aos sítios de Bronsted e Lewis simultâneos (21,22).

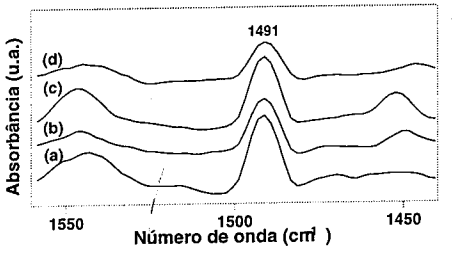


Figura 8. Espectro FTIR após adsorção de py: (a) HZSM-5 e (b) Nb-HZSM-5 a 450 °C, (c) HZSM-5 e (d) Nb-HZSM-5 a 550 °C.

Conclusões

Amostras suportadas de ZSM-5 contendo 17,5% de nióbio foram caracterizadas por diversas técnicas. Resultados de RMN e DRX indicaram que a estrutura não sofreu desaluminização após tratamento térmico e que a incorporação do metal causou deslocamento nos principais picos (MAS-RMN de ^{29}Si), provavelmente devido à interação da espécie Nb_2O_5 com a superfície do suporte. Resultados de análises térmicas indicaram dois picos exotérmicos, um em 617°C atribuído à decomposição oxidativa do oxalato e outro em 1375 °C relativo a uma transição de fase do H-Nb_2O_5. Isotermas de adsorção de piridina em fase líquida revelaram que a amostra da ZSM-5 incorporada com nióbio e calcinada a 450 °C adsorve menos piridina que a mesma amostra na forma protônica. Similarmente, dados de calorimetria indicaram uma diminuição na entalpia de interação. Estudos de FTIR indicaram a presença de sítios de Brönsted e Lewis no material incorporado. Finalmente, efeitos de desidroxilação da superfície do material para tratamentos térmicos a 550 °C foram evidenciados.

Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de DRX-UnB/IG pelos difratogramas, a CBMM pelos reagentes de nióbio. Pelos auxílios financeiros, à UFAM/DQ, UnB/IQ(FUMPE), CAPES, FINATEC, FAPDF/SCDT/CNPq, FINEP/ CTPetro.

Referências Bibliográficas

1. A. Corma, Chem. Rev. **1995**, *95*, 559.
2. W. E. Farneth, R. J. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615.
3. V.I.Parvulescu, P. Oelker, P. Grange, B. Delmon. *Appl. Catal. B.* **1998**, *16*, 1.
4. K. Ebitani; Y. Hirano; A. Morikawa. *J. Catal.* **1995**, *157*, 262.
5. R. S. Drago, S. C. Dias, M. Torrealba, L. Lima, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4444.
6. A. Gervasini, *Appl. Catal. A:* **1999**, *180*, 71-82
7. M. Ziolek. *Catal. Today*. **2003**, *78*, 47-64.
8. I. Nowak; M. Ziolek. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603.
9. Y. F. Chang, G. ª Somorjai, H. Heinemann. *J. Catal.* **1995**, *154*,24.
10. A. M. Prakash, L. Kevan. *J. Am. Chem. Soc,* **1998**, *120*, 13148.
11. P. T. Wierzchowski, L.W. Zatorski. *Catal. Lett.* **1991**, *9*,411.
12. A. V. Kucherov, C. P. Hubbard, T. N. Kucherova, M. Shelef. *In Progress in zeolite and microporous materials:* H. Chon., et al., Eds; Elsevier: Amsterdam,1997,. *Stud Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 1469.
13. A. V. Kucherov, C. P. Hubbard, T. N. Kucherova, M. Shelef. *In Progress in zeolite and microporous materials:* H. Chon., et al., Eds; Elsevier: Amsterdam,1997,. *Stud Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 1469.
14. T. Romotowski.; J. Komorek; V. Terskikh; *Pol. J. Chem.* **1998**, *72*, 2564.
15. K. Tanabe. *Solid Acid and Bases, Their catalytic Properties*, Academic press, New York, 1970.

16. S. B. Sharma, B. L. Meyers, T. D. Chen, J. Miller, J. A. Dumesic. *J. Appl. Catal. A*,**1993**, *102*, 253.
17. M. Campanati, G. Fornasari., A. Vaccari., *Catal. Today*, **2003**, 77, 299.
18. G. Giannetto, *Zeólitas: Características, propriedades y aplicaciones industriales,* editorial Innovacioón Tecnológica, Caracas, **1990**, 40.
19. D. J. Kim, H. S. Chung, *Appl. Clay Science*, **2003**, *24*, 69.
20. V. S. Braga, J. A. Dias, S. C. L. Dias, J. L. Macedo. *Chem. Mat.,*, **2005**, 17, 690.
21. J. L. Macedo; S. C. L. Dias; J. A. Dias. *Microporous and Masoporous Mat.,* **2004**, *72*, 119.
22. S. C. L. Dias; J. A. Dias; J. Dias. *Phys. Chem,* **2003**, *5*, 5574.

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

Funcionalización de metano utilizando gasolina natural como co-reactante

Oscar A. Anunziata*, Griselda González Mercado and Liliana B. Pierella.

Grupo Fisicoquímica de Nuevos Materiales -Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja, s/n, 5016, Córdoba, Argentina. E-mail: oanunziata@scdt.frc.utn.edu.ar

Resumo-Abstract

El corte de Gasolina Natural (LG), mayoritariamente formado por pentanos y hexanos, empleado como co-reactante, resultó efectivo para la funcionalización de metano (C1) a hidrocarburos aromáticos (B,T,X), en condiciones no oxidantes y a 1 atm de presión total. La activación de C1 se estudió empleando Zn/HZSM-11 como catalizador con diferentes porcentajes de Zn^{2+}. Los rendimientos a AH alcanzaron 50%mol C a 500ºC, w/f=40g.h.mol^{-1} y una fracción molar de C1 de 0.20. Los efectos del tiempo de reacción, el tiempo de contacto y las diferentes fracciones molares de alimentación se analizaron para obtener información sobre la evolución de las diferentes especies intermediarias. El catalizador intercambiado con Zn^{2+}, actúa como un aceptor de hidruros generando C2-C4 y sus correspondientes carbenios adsorbidos (intermediarios altamente reactivos) sobre los sitios de Lewis fuertes (SLS) a través de un aducto EDA que sería responsable de la activación del C1. Los SLS sugieren que la mayor concentración de aceptores de hidruros conduce a mayores niveles de conversión de la alimentación dirigidos a la formación de AH. Un modelo tipo Rideal-Eley controla la interacción bimolecular de C1 en fase gas con los intermediarios adsorbidos. La conversión de C1 alcanzó un 50mol % C empleando Zn/HZSM-11 con 2.13 mol Zn^{2+} por unidad de celda.

The natural gasoline (LG) refinery cut, mainly constituted by pentanes and hexanes, employed as co-reactant non-oxidazing conditions and 1 atm total pressure, was effective into funcionalization of methane (C1) to aromatics hydrocarbons (BTX). C1 activation was studied over a Zn/HZSM-11 catalyst with different contents of Zn^{2+}. AH yields were as high as 50 %mol C at 500ºC, w/f=40g.h.mol^{-1} and a C1 molar fraction of 0.20. Reaction time, contact time and different feed molar fraction effects were analyzed to obtain information about different intermediate species evolution during reaction development. The Zn^{2+} loaded catalyst act as a hydride acceptor generating C2-C4 and their carbenium species (high reactive intermediates) over the strong Lewis acid sites (SLS), through an EDA aduct which would be responsible to C1 activation. SLS suggest that higher concentrations of accepting species of hydrogen lead to higher levels of feed conversion towards AH. A Rideal-Eley model control the bimolecular interaction of C1 from the gas phase with the adsorbed intermediates. The C1 conversion reached at 50 mol% C using Zn/HZSM-11 with 2.13 mol Zn per cell unit.

Introducción

El gas natural consiste principalmente en metano (hasta un 90%, según la fuente), etano, propano y trazas de hidrocarburos lineales mayores. Por lo tanto, la conversión catalítica de metano (C1) en compuestos de mayor valor agregado como benceno, tolueno y xilenos (BTX) es un enorme desafío no sólo por la potencial utilización del gas natural, de escaso valor y grandes volúmenes de reservas, sino es un desafío en la ciencia catalítica.

La gran estabilidad-baja reactividad química que posee la molécula de metano origina grandes desventajas termodinámicas. Sin embargo, estas desventajas pueden, en parte, ser superadas mediante la ayuda de un oxidante. Por ello inicialmente la conversión directa de metano fue desarrollada usando cuplas oxidativas, pero en estas condiciones generó como principales productos los de oxidación total del metano (H_2O, CO y CO_2), termodinámicamente más favorables que la transformación directa de metano en hidrocarburos aromáticos (AH), (1,2).

Las zeolitas pentasilíceas de poro medio, ZSM-5 y ZSM-11 modificadas con cationes de metales de

transición (3,4) fueron empleadas con éxito para este propósito y mostraron ser más activas y más selectivas que las zeolitas ZSM en la forma protónica (5). Wang et al.(6) y Pierella et al.(7) informaron que el metano podría ser dehidrociclizado para la formación de AH en presencia de hidrocarburos livianos bajo condiciones de reacción no oxidativas y a bajas temperaturas (500°C-700°C) sobre un catalizador Mo/H-ZSM5 a bajas presiones (1-2 atm).

Choudhary et al.(8) investigó la aromatización del gas natural sobre catalizadores zeolíticos H-Ga-MFI, H-GaAl-MFI y Ga/H-ZSM5 en distintas condiciones operativas, indicando que la mayor fracción de C_2^+ proveniente del gas natural fue convertida en aromáticos con alta selectividad, dependiendo del catalizador y de las condiciones de proceso empleadas. Hay un consenso general acerca del rol catalítico de los cationes Zn^{2+} y Ga^{3+} en la mejora de los procesos de deshidrogenación y deshidrociclización involucrados en los pasos claves que conducen a la conversión de los alcanos en AH (9,10).

En el presente trabajo, se pretende aprovechar el corte de gasolina denominado Gasolina Natural (LG) cuya composición es pentano (C5): 67.1%w/w, hexano (C6): 22.0%w/w, heptano (C7): 5.7%/w y otros (etano, butano, octano) (11) de muy bajo valor agregado que ya hace mucho tiempo esta siendo "quemado" por escaso valor de mercado. Con el empleo del citado corte de gasolina como co-reactante activamos metano del gas natural, con los que alcanzamos dos objetivos importantes, que a continuación se detallan.

Experimental

La preparación de los catalizadores y su caracterización y el sistema catalítico utilizado en la conversión de metano + gasolina natural ha sido descrito en publicaciones recientes (12). Las muestras empleadas en este trabajo se han denominado Zn/HZSM-11 (a), Zn/HZSM-11 (b), Zn/HZSM-11(c) con 0.54, 1.33 y 2.13 mol de Zn^{2+}/unidad de celda, respectivamente (Tabla 1). Las alimentaciones usadas en este estudio fueron metano de alta pureza (>99.97 % p/p) suministrado por AGA y gasolina natural (LG) (fracción molar C5 y C6 de 0.78 y 0.22, respectivamente) según composición molar informada en (13).

Las mediciones de FTIR se realizaron en un espectrómetro Nicolet 710 FTIR. Las muestras fueron prensadas en pastillas autosoportadas (10mg). La piridina (3Torr) fue adsorbida a temperatura ambiente por al menos 10h, y desorbida por 2h a 250, 350 y 400°C a 10^{-5} torr. El número de sitios de Brönsted y de Lewis fue determinado usando datos de literatura sobre los coeficientes de extinción molar. Se separó la fuerza ácida de los sitios en tres regiones: débil, media y fuerte como función de la cantidad de piridina retenida entre 250-350°C, 350-400°C y por encima de 400°C, respectivamente (14).

Las reacciones se llevaron a cabo a 1 atm de presión y en las siguientes condiciones: fracciones molares de alimentación XC1 (C1/C1+LG) entre 0.2-0.7, tiempo de reacción TOS entre 20 y 150min, el tiempo de contacto w/f(C1) entre 1-25g.h.mol^{-1}, y temperatura constante 500°C. Para el estudio de presiones parciales de metano en la alimentación se empleó un tiempo de contacto w/f(LG) constante de 40g.h.mol^{-1}. Los productos de reacción se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases con una columna de relleno Porapak Q y detector FID/TCD.

La conversión de los reactivos y el rendimiento a productos fueron expresados en base a los moles de átomos de carbono.

Resultados y discusión

Influencia del contenido de Zn^{2+}

Se emplearon catalizadores Zn/HZSM-11 con distintos contenidos de Zn^{2+}, para evaluar su comportamiento en la activación de metano (C1) empleando gasolina natural (LG) como co-reactante con el objetivo de producir hidrocarburos aromáticos (AH) con la menor cantidad de productos secundarios.

En la tabla 1 se muestra la conversión del C1, para las distintas muestras junto a los resultados obtenidos de estudios de FTIR usando piridina como molécula de prueba para determinar la fuerza y naturaleza de los sitios activos de dichos catalizadores.

Tabla 1. Evaluación de actividad catalítica para la conversión de C1 y caracterización de IR para las muestras usadas.

Catalizador[1]	Conv de C1[2]	FTIR[3] (μmol.g^{-1})					
		350 -200°C		400 - 350°C		> 400°C	
		BS	LS	BS	LS	BS	LS
HZSM-11	0.5	93	7	79	5	74	1
Zn/HZSM-11(a)	1.0	47	76	71	56	49	127
Zn/HZSM-11(b)	12.7	41	95	65	74	41	158
ZnHSM-11(c)	18.2	24	146	51	108	22	243

(1) Análisis de ICP para las muestras (a), (b) y (c): Si/Al 17; mol Zn/celda unidad= 0.54, 1.33 y 2.13, respectivamente.
(2) Mol% C. Condiciones de reacción: w/f (C1)=15g.h.mol^{-1}. alimentación: C1+LG, fracción molar de C1, XC1=0.50; TOS=20 min; 500ºC; presión total 1 atm.
(3) Piridina retenida a diferentes temperaturas y a 10^{-4} Torr por 4h. BS: sitios de Bronsted; LS: sitios de Lewis.

A partir de estos resultados se observa que la activación del C1 está fuertemente influenciada por la naturaleza y la concentración de los sitios activos sobre el catalizador por la introducción de Zn^{2+} como

contraión, generando nuevos sitios ácidos de Lewis, sobre los que prevalecen los sitios ácidos fuertes.

Como los mejores resultados fueron obtenidos con la muestra c), ésta fue la elegida para realizar los estudios de los efectos de los distintos parámetros de reacción.

Estudios de C1 con gasolina natural

En base a resultados anteriormente publicados (12,15) la formación de metano C1 a partir de la conversión de pentano/hexano, componentes principales de la gasolina natural (LG), a distintas presiones parciales se desprecia para las condiciones de reacción empleadas.

El efecto de la presión parcial de C1 fue estudiado a un tiempo de contacto constante de LG de 40g.h.mol^{-1}, temperatura 500°C y 1 atm presión total. En la figura 1 se observa que cuando la fracción molar de metano es mínima (XC1=0.2), la conversión de metano es máxima, alcanzando el 50mol% en tanto que los componentes individuales de la LG alcanzan su máximo a un valor medio de presión parcial de metano, tras lo cual comienza una ligera disminución.

Estos resultados muestran que a la mayor presión parcial de gasolina natural, los sitios activos del catalizador estarían recubiertos en su mayoría por las especies adsobidas generadas a partir del pentano y hexano que componen la alimentación. De esta manera, a altos recubrimientos la velocidad de reacción de las especies absorbidas C_5^+ y C_6^+ entre sí, compite con la velocidad de incorporación del metano desde la fase gas para introducirse en el ciclo de reacciones que conducen a la deshidrogenación, oligomerización, polimerización y ciclización.

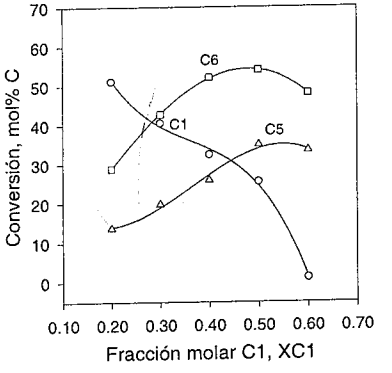


Figura 1. Conversión de C5, C6 y C1 vs. fracción molar de metano en la alimentación. Temperatura 500°C. Presión total: 1 atm. Tiempo de contacto w/f(LG): 40g.h.mol^{-1}

Inicialmente prevalece el mecanismo que conduce a la aromatización sobre el de craqueo, ver figura 2. Con el aumento de la presión parcial de metano hay una menor proporción de C_5^+ y C_6^+ o de sus especies intermediarias adsorbidas; esto produce una ligera pero continua disminución en la conversión de C1. Esto podría vincularse con la formación de AH, ya que se observa paralelamente una disminución en su formación. Además, los hidrocarburos aromáticos son los productos principales a la mayor conversión de C1 y a las menores presiones parciales de C1, alcanzando 27%mol C.

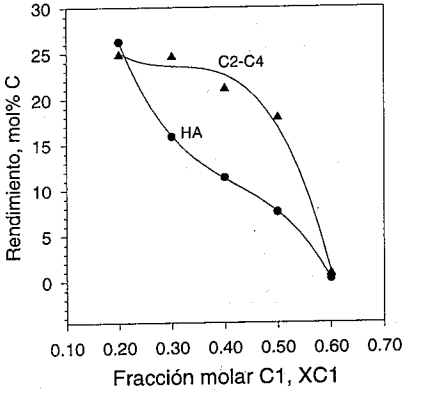


Figura 2. Rendimiento a parafinas livianas e hidrocarburos aromáticos vs. fracción molar de metano en la alimentación. Temperatura 500°C. Presión total: 1 atm. Tiempo de contacto w/f: 40g.h.mol^{-1}.

El análisis de estos resultados nos permite proponer un mecanismo de reacción del tipo Rideal-Eley, donde el metano impacta desde la fase gas sobre las especies formadas por la adsorción de C5 y de C6 sobre los sitios activos del catalizador (especies Zn^{2+}). Las especies formadas son iones tipo carbenio generados por la abstracción de hidruros en los sitios ácidos de Lewis del catalizador.

Influencia del tiempo de contacto

Se estudió de la activación del C1 empleando gasolina natural (LG) como co-reactante, sobre el catalizador Zn/H-ZSM11(c), con una fracción molar de C1 en la alimentación de XC1 (C1/(C1+LG))=0.50, a 500°C, presión atmosférica, y diferentes tiempos de contacto extrapolados a TOS=0.

En la Figura 3 se observa que las conversiones de C1, C5 y C6 aumentan con el aumento del tiempo de contacto, sin embargo la conversión de C5 pasa por un máximo a 15 g.h.mol^{-1}.

La mayor velocidad inicial de conversión de C5 se debería a que su presión parcial en la mezcla de alimentación es mayor, por lo tanto sería la primera

especie en alcanzar los sitios activos del catalizador y por lo tanto activaría primeramente al C1, cuando el tiempo de contacto aumenta se produciría un equilibrio entre las especies intermediarias, provenientes del C5 y del C6. Las especies hexil-carbenio serían más estables sobre los sitios del catalizador que las pentil-carbenio. El metano impactaría indistintamente sobre los distintas especies adsorbidas, ya que su conversión aumenta en forma continua a los distintos tiempos de contacto estudiados.

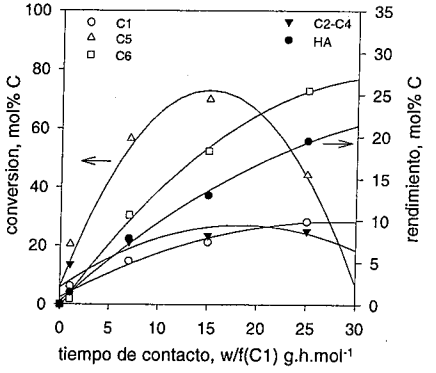


Figura 3. Conversión de C5, C6 y C1, y rendimiento a C2-C4 e hidrocarburos aromáticos vs. tiempo de contacto metano en la alimentación. Temperatura 500°C. Presión total: 1atm. Alimentación: fracción molar de metano XC1=0.50 y TOS=0.

Sin embargo, la conversión de C1 alcanza más rápido el equilibrio que C6 en el rango de tiempos de contacto analizados.

Esta sería otra evidencia del tipo de mecanismo que gobernaría la reacción que conduce a la activación del C1.

Los principales productos de reacción son los hidrocarburos aromáticos, mientras que las parafinas livianas de 2 y 4 átomos de carbono no superan el 10 mol % C pasan por un máximo mostrando la efectividad de los pasos de aromatización sobre los de craqueo.

El Zn^{2+} incorporado como contra-ión sobre la superficie del catalizador genera los sitios activos (ácidos de Lewis activos) para la adsorción de las moléculas del co-reactante mediante la abstracción de un hidruros transformándolo en intermediarios muy reactivos del tipo de las olefinas y nafténicos. Es sobre estas especies que el C1 impacta desde la fase gas para ser activado.

Cuando la presión parcial del metano es intermedia (XC1=0.50) la cobertura de los sitios activos también lo son, generando especies adsorbidas tales como C_5^+. El metano puede reaccionar con estos intermediaros con alta eficiencia. Sin embargo, cuando sólo hay algunos sitios activos sin uso no es posible la quimisorción de las moléculas del co-reactante (C5, C6) a la mayor presión parcial de C1 y estas especies interaccionan entre sí más rápidamente que con el C1 y esta sería la razón de que el C1 alcance su equilibrio antes que el C6.

Aplicación de la técnica OPE

La técnica de las curvas de óptima performance OPE permite determinar si los productos de reacción son primarios, secundarios, estables o inestables, según como sea la evolución a lo largo del eje de conversión de uno de los reactivos.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: temperatura 500°C, fracción molar de C1 en la alimentación XC1=0.50, diferentes tiempos de contacto a TOS=0. En la figura 4 se observa que C2-C2=, C3 y C4 están presentes a los niveles más bajos de conversión de C1, eso indicaría que son productos primarios en la conversión de C1. Luego al aumentar la conversión el rendimiento de éstos pasa por un máximo y decaen debido a que sufren una transformación posterior a i-C4, C4= y aromáticos. La formación de los C4s sería también un paso intermediario en la formación de aromáticos ya que su rendimiento disminuye a medida que la conversión de metano sigue creciendo, esta transformación subsiguiente es la que permite que el rendimiento de los AH se eleve por encima del 20% en estas condiciones y serían los productos secundarios estables de esta reacción.

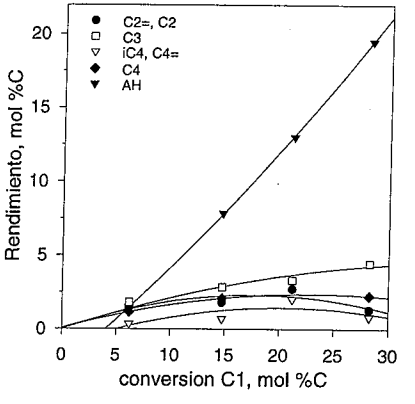


Figura 4. Curvas OPE. Rendimiento a C2-C4 e hidrocarburos aromáticos vs Conversión de C1. Temperatura 500°C. Presión total: 1 atm. Alimentación: fracción molar de metano, XC1=0.50

El análisis de la evolución de estas especies permite comprender el mecanismo de activación del metano empleando como co-reactante la gasolina natural.

La función de las especies Zn^{2+} sería catalizar la deshidrogenación del C5 y del C6 contenidos en la gasolina natural. Esta deshidrogenación ocurriría por la abstracción directa de un hidruro produciendo un ion carbenio superficial a través de la formación de un aducto EDA (14). Son estas especies que reaccionan produciendo los intermediarios C2-C2=, C3 y C4 para generar luego iso-parafinas y olefinas de C4. Es sobre estas especies reactivas sobre las que el metano impacta participando en la rápida oligomerización y la dehidrocicliazación de alquenos produciendo su transformación en nafténicos y aromáticos.

La presencia de sitios ácidos de Lewis (SLS) sobre el catalizador empleado (tabla 1) impide la hidrogenación de los intermediarios alquénicos y permite que sean eficientemente introducidos en el mecanismo complejo que conduce a la aromatización.

En tanto, la presencia de sitios ácidos de Bronsted (tanto medios como fuertes) presentes en el catalizador Zn/HZSM11(c) es muy baja (tabla 1) siendo esta la razón de la baja la efectividad de las reacciones de craqueo de las moléculas adsorbidas.

Conclusiones

La naturaleza y concentración de los sitios activos sobre el catalizador HZM-11(especies Zn^{2+}) son esenciales para la efectiva incorporación del metano en el complejo mecanismo de reacción de aromatización. Así, el número de sitios de Lewis aumenta por la introducción de los cationes Zn^{2+} sobre el material zeolítico permitiendo la adsorción de los componentes de la gasolina natural tanto de nC6 como del nC5 que luego de sufrir la abstracción de hidruro forman un intermediario de tipo ion-carbenio superficial capaz de introducir al C1, fase gas, dentro del mecanismo de aromatización. Estos sitios son también responsables de la creación de centros de deshidrogenación y aromatización lo cual explica los altos niveles de conversión de los componentes del co-reactante y el rendimiento a AH. Por otro lado, sufren una desactivación muy lenta por coque en las condiciones empleadas durante este estudio.

De esta manera, podemos informar la efectiva activación del metano empleando gasolina natural (LG) como co-reactante sobre el catalizador Zn/HZSM-11, alcanzando conversiones del orden del 50% y un rendimiento a AH del 28%. Al mismo tiempo empleando Gasolina Natural (LG) cuyo valor comercial es nulo, se obtuvieron excelentes niveles de productos petroquímicos básicos como son el benceno, tolueno y mezcla de xilenos.

Agradecimientos

A la Agencia Córdoba Ciencia (ACC, Argentina) por el proyecto plurianual 2001-2005. Al CONICET (Argentina) por el soporte económico PIP 02889/2004-2004. O.A.A., L.B.P. (Investigadores de Conciet) y G.G.M., becaria Doctoral de Conicet.

Referencias Bibliográficas

1. E. ILGesia, L. Li, R.W. Borry, *Chem. Eng. Scie.* **2001,** *56,* 1896.
2. Y. Xu, L. Lin, *Appl. Catal. A: General*, **2000**, *190,* 169.
3. T. Inui, *Sekiyu Gakkaishi*, **1990**, *33(4)*, 198.
4. M. Guisnet, N.S. Gnep, D. Aittaleb, Y. Doyemet, *Appl. Catal. A: General,* **1992,** *87,* 255.
5. G. Giannetto, R. Monque, R. Galiasso, *Catal. Rev. Scie. Eng.,* **1994**, *36(2),* 271.
6. L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.*, **1993,** *21,* 35.
7. L.B. Pierella, L. Wang, O.A. Anunziata. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1997,** *60 (1),* 101.
8. V.R. ChoudAHry, A.K. Kinage, T.V. ChoudAHry. *Appl. Catal. A: General,* **1997,** *162,* 239.
9. E. ILGesia, J.A. Biscardi, G.D. Meitzer, *J. of Catal.*, **1998,** *179,* 192.
10. M.S. Scurrel, L.M. Lubango, *Appl. Catal. A: General*, **2002,** *235,* 265.
11. O.A. Anunziata, L.B. Pierella, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1993,** *49 (2),* 311-317.
12. O.A. Anunziata, G.V. Gonzalez Mercado, L.B. Pierella. *Cat. Lett.*, **2003,** *87 (3/4),* 167.
13. O.A. Anunziata, L.B. Pierella. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1993,** *49 (2),* 311-317.
14. O.A. Anunziata, L.B. Pierella. *Cat. Lett.*, **1993,** *19,* 143-151.
15. O.A. Anunziata, G.V. Gonzalez Mercado, L.B. Pierella. *Cat Comm.*, **2004,** 5, 401-405.

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

$H_6P_2W_{18}O_{62}$ $24H_2O$. Un catalizador ácido sólido eficiente para la preparación de difenilmetiléteres de alcoholes y fenoles.

Gustavo P. Romanelli [1,2], Juan C. Autino [2], Hernán P. Bideberripe [2], Graciela T. Baronetti [3] y Horacio J. Thomas [1].

[1]Centro de Investigación y desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Calle 47 Nº 257 (1900) La Plata, Argentina.
[2] Laboratorio de Estudio de Compuestos Orgánicos (LADECOR), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Calles 47 y 11, (1900) La Plata, Argentina.
[3]Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias (1428) Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina. E-mail: gpr@quimica.unlp.edu.ar

Resumen-Abstract

En el presente trabajo se describe un procedimiento eficiente para la preparación de difenilmetiléteres a partir de bencidrol (difenilmetanol) y alcoholes o fenoles, utilizando ácido de Wells-Dawson ($H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot 24H_2O$) como catalizador. Los difenilmetiléteres son compuestos orgánicos cuya síntesis es de interés, debido a que muchos de ellos se encuentran como subestructura en compuestos con actividad terapéutica. El catalizador de estructura tipo Wells-Dawson bulk o soportado sobre sílice mostró actividad catalítica para la formación de los difenilmetiléteres en tolueno a temperaturas entre los 60-80 ºC, en condiciones heterogéneas. La preparación se ha llevado a cabo con muy buenos rendimientos y el catalizador es fácilmente recuperado de la mezcla de reacción y reciclado, sin pérdida de la actividad catalítica.

In this work we report an efficient preparation of diphenylmethylethers (DPM-ethers) from benzhydrol (diphenylmethanol) and alcohols or phenols, using Wells-Dawson acid ($H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot 24H_2O$) as catalyst. Los DPM-ethers are organic compounds whose synthesis has great interest because the diphenylmethyl (DPM) group was found as a part structure in a few New Chemical Entities (NCEs) showing therapeutic activity. Wells-Dawson heteropolyacid bulk or supported on silica, showed catalytic activity for preparing DPM-ethers at 60-80 ºC in toluene, in heterogeneous phase with a low formation of by–products. The described procedure allows obtaining the products with very good yields. The catalyst was easily recovered and recycled without loss of the catalytic activity.

Introducción

La protección selectiva de grupos funcionales es de gran utilidad en la química orgánica de síntesis. Los grupos trifenilmetilo, difenilmetilo, bencilo o fenilo, son frecuentemente utilizados para la protección de alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos y aminas [1]. El grupo difenilmetilo se encuentra además formando parte, como subestructura, de compuestos con actividad terapéutica [2]. Se han descrito en la literatura diferentes métodos para la preparación de difenilmetiléteres de alcoholes y fenoles, entre ellos: cloruro o bromuro de difenilmetilo en presencia de una base [3], difenil diazometano, ácido trifluoroacético–difenilmetil fosfato [4], o difenilmetanol en la presencia de ácido sulfúrico concentrado [5], ácido p-toluensulfónico [6], difluoruro de xenón [7], triflato de yterbio-tricloruro de hierro [1] y sales de hierro como por ejemplo nitrato de hierro (III) o cloruro de hierro (II) y (III) [8]. En general la mayoría de los métodos tiene algún tipo de desventaja: largos períodos de tiempo, formación de productos secundarios, alta relación de catalizador a sustrato, y gran cantidad, en masa, de sólidos soportados; que eventualmente resulta en la generación de una sustancial cantidad de residuos. De ahí la necesidad de encontrar catalizadores lo más selectivos posibles, que puedan utilizarse en pequeñas cantidades y que puedan reciclarse y reutilizarse sin pérdida de su actividad catalítica. El uso de sistemas oxídicos complejos como catalizadores es ampliamente utilizado por la industria química y petroquímica. La utilización de heteropoliácidos es un campo en catálisis de gran importancia y constante crecimiento [9]. Estos compuestos sólidos, poseen una fuerte acidez Brönsted mayor que los ácidos convencionales, además poseen propiedades redox, son solubles en medios acuosos y orgánicos, y poseen una estructura molecular similar en fase líquida.

Desde hace varios años estamos estudiando en nuestro laboratorio el uso específico del ácido fosfotúngstico ($H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot 24H_2O$), heteropoliácido con estructura de tipo Wells-Dawson en reacciones de catálisis ácida de protección y desprotección de grupos funcionales y en la formación de heterociclos. Dicho heteropoliácido, utilizado en forma másica o soportado sobre sílice, resultó ser más activo y selectivo que los ácidos minerales como por ejemplo el ácido sulfúrico en reacciones de tetrahidropiranilación/depiranilación de alcoholes y fenoles [10], preparación y clivaje de 1,1-diacetatos de aldehídos [11], clivaje de metoximetilenéteres de fenoles [12], y formación de heterociclos como: cumarinas [13], flavonas [14] y dihidropirimidinonas [15].

En el presente trabajo informamos un nuevo método para la obtención de difenilmetiléteres de alcoholes y fenoles en tolueno como solvente, utilizando como catalizador el ácido de Wells-Dawson ($H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot 24H_2O$) másico o soportado sobre sílice.

Experimental

Preparación de catalizadores:

El ácido de Wells-Dawson másico (AD másico) se preparó de acuerdo al método propuesto por Dreschel a partir de la mezcla de isómeros de la sal potásica α,β-$P_2W_{18}O_{62}K_6\cdot 10H_2O$. Esta sal se preparó a partir de H_3PO_4 y $Na_2WO_4\cdot 2H_2O$ en una relación de 4:1 ácido/sal y la mezcla se mantuvo a reflujo durante 8 hs. La sal se precipita con KCl, luego se purifica por recristalización y se enfría a 278 K. El producto obtenido, se filtra, lava y seca en vacío durante 8 horas. La sal potásica se trata con éter y ácido clorhídrico concentrado. El ácido obtenido forma un compuesto de adición con el éter. Esta fase oleosa se separa de la solución, concentrándola luego bajo campana mediante una corriente de aire seco. La solución remanente fue colocada en un desecador a vacío hasta cristalización.

El ácido de Wells-Dawson soportado fue preparado por impregnación de sílice Grace Davison (grado 59, área específica = 250 m^2/g) con una solución acuosa del ácido sintetizado previamente. El catalizador contiene 40% en peso de $H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot 24H_2O$ sobre SiO_2 (AD/SiO_2). Luego de la impregnación, las muestras se secaron a temperatura ambiente, en desecador a vacío por 8 horas. El sólido obtenido se caracterizó mediante ^{31}P MAS-RMN, utilizando PO_4H_3 85% como referencia externa y fue determinado en un equipo Bruker MSL-300 a temperatura ambiente. Asimismo, se obtuvo el espectro infrarrojo del ácido sólido en un equipo FTIR Bruker IFS 66.

Procedimiento general de preparación de difenilmetiléteres de alcoholes y fenoles:

Se agitó una mezcla equimolar de alcohol o fenol, y bencidrol (1 mmol) con el catalizador de Wells-Dawson (másico o soportado sobre sílice) (1% de fase activa por mmol) en 3 ml de tolueno, a 60-80 ºC durante 1-2 horas. El catalizador fue removido por filtración y lavado con 3 ml de éter. La fase orgánica fue lavada con tres porciones de agua (2 x 3 ml), y secada con Na_2SO_4 anhidro. El solvente fue eliminado por evaporación a presión reducida.

Espectros de masa de difenilmetiléteres representativos

Compuesto 2a: Ph_2CHOCH_3: m/z (%): 198 (M^+; 65), 167(90), 152(22), 121(100), 105(70), 91(25), 77(73), 51(61).

Compuesto 2d: $Ph_2CHOCH_2CH_2CH_2CH_3$: m/z (%): 240 (M^+; 10), 183(5), 167(100), 153(21), 107(37), 105(28), 77(15), 51(13).

Compuesto 2f: $Ph_2CHOCH_2CH{=}CH_2$: m/z (%): (M^+; 5), 182(49), 168(58), 167(100), 166(56), 105(85), 91(15), 77(27), 51(27), 41(90).

Compuesto 2g: Ph_2CHOCH_2Ph: m/z (%): 274 (M^+; 1), 183(91), 167(98), 152(25), 105(72), 91(100), 77(30), 51(28).

Compuesto 2h: $Ph_2CHOCH_2CH_2Ph$: m/z (%): (M^+; 9), 183(18), 167(100), 152(15), 105(18), 91(10), 77(8), 51(7).

Compuesto 2i: $Ph_2CHOC(CH_3)_3$ m/z (%): (M^+; 1), 222(63), 207(70), 178(25), 165(29), 91(60), 77(12), 51(25), 39(23).

Compuesto 2j: Ph_2CHOPh: m/z (%): 260 (M^+; 85), 183(65), 181(100), 165(80), 152(28), 115(15), 77(10), 51(17).

Resultados y Discusión

El ácido sólido con estructura de tipo Wells-Dawson ($H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot 24H_2O$) tanto másico (AD másico) como soportado (40% en peso de AD sobre SiO_2 (AD/SiO_2) se caracterizó mediante medidas de ^{31}P MAS-NMR y FTIR. El corrimiento químico de ^{31}P obtenido para el AD másico sintetizado fue de –12.8 ppm. Se obtuvo un único pico ya que el ácido posee dos átomos de fósforo equivalentes. El corrimiento químico observado está de acuerdo con los valores reportados previamente (16). Por otro lado, en la Figura 1 se muestra el espectro de ^{31}P MAS-RMN de la muestra soportada AD/SiO_2, en la cual puede observarse un pico principal correspondiente a un corrimiento químico de –12.7 ppm. Se observan además, dos nuevas señales de baja intensidad cercanas a –12 y –11 ppm. Estas señales se deberían a la presencia de diferentes especies de Dawson, tales como, $H_6P_2W_{18}O_{62}$ interactuando fuertemente con los grupos Si-OH del soporte y especies de $P_2W_{21}O_{71}^{-6}$, respectivamente [17].

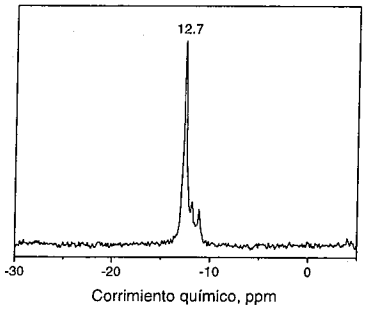


Figura 1. Corrimiento químico de ^{31}P MAS-RMN para AD/SiO_2.

Este resultado indica que luego de las etapas de impregnación y secado, el ácido de Dawson mantiene su estructura al soportarlo sobre la sílice. Asimismo, en la Figura 2 se muestra el espectro de FTIR obtenido para el catalizador soportado (Fig. 2a) luego de realizar la sustracción del espectro correspondiente a la sílice y el espectro correspondiente al ácido de Dawson másico (Fig. 2b). Pueden observarse claramente la presencia de las bandas características del ácido de Dawson a 1091, 963, 911 y 778 cm^{-1} (17) al soportarlo sobre la sílice. Ambos resultados, MAS-RMN y FTIR indican que al soportarlo el AD mantiene su estructura.

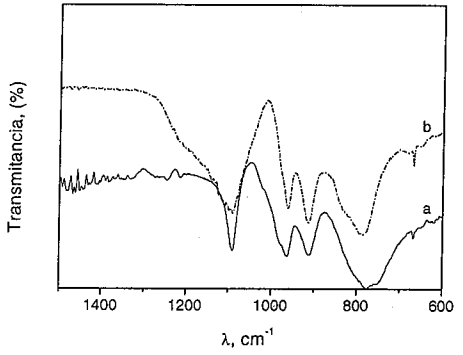
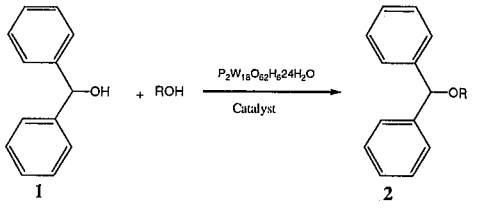


Figura 2. Espectros de FTIR correspondientes a: AD másico (espectro a) y AD/SiO_2 (espectro b).

El ácido de Wells-Dawson fue ensayado en la reacción utilizando muestras del sólido másico o soportado sobre sílice. La reacción se estudió mayoritariamente para alcoholes alifáticos, fenilsustituídos y fenoles conteniendo grupos de diferente naturaleza. En el esquema 1 se muestra la secuencia de la reacción; y en la Tablas 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos en las diferentes experiencias y los rendimientos de los difenilmetiléteres de alcoholes, para el ácido de Dawson másico y soportado, respectivamente

Esquema 1: $H_6P_2W_{18}O_{62}$ como catalizador en la preparación de difenilmetiléteres de alcoholes y de fenoles.



R= alquilo o arilo

Los mejores resultados se obtienen agitando la mezcla de reacción que contiene el alcohol o fenol y el bencidrol a una temperatura entre 60 y 80 °C, en presencia de un 1% en milimoles de catalizador de Wells-Dawson, durante un período de tiempo entre 1 a 2 horas dependiendo del sustrato. Completada la reacción (controles por cromatografía en capa delgada), los productos fueron aislados en la forma habitual (ver sección experimental) y purificados por cromatografía en columna de silicagel, utilizando mezclas de hexano-acetato de etilo.
Los productos fueron identificados por la determinación de su espectro de masas.
Por otro lado, en la Tablas 3 y 4 se indican los resultados correspondientes a la preparación de difenilmetiléteres de fenoles para el ácido másico y soportado, respectivamente. Los rendimientos de la reacción son elevados, la conversión es cercana al 100% en la mayoría de los casos y en los que no, se recupera el material de partida, y prácticamente no se detecta la formación de productos secundarios
Los difenilmetiléteres de alcoholes alifáticos 2a-2e se obtienen en tiempos de reacción de 1-1.5 horas, mientras que el difenilmetiléter del alcohol bencílico 2g en un tiempo menor (0.5 horas). En el caso de difenilmetiléteres de fenoles la naturaleza del sustituyente en el anillo aromático no produce significativos cambios en la velocidad de reacción.
Asimismo no se observan sustanciales diferencias ente el catalizador másico y soportado en cuanto a tiempos y rendimientos de reacción.
Adicionalmente resulta más fácil la recuperación del catalizador soportado.

Tabla 1. $H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot 24H_2O$ (AD) másico como catalizador en la preparación de difenilmetiléteres de alcoholes.

Compuesto	R	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Rto. 2 (%)
2a	CH_3	60	1	93
		60	2	90
2b	CH_3CH_2	60	1	95
2c	$(CH_3)_2CH$	60	1	91
2d	$CH_3(CH_2)_2CH_2$	70	0.5	75
		70	1	83
2e	$(CH_3)_3C$	70	1.5	87
2f	$CH_2{=}CHCH_2$	70	1.5	89
2g	$PhCH_2$	70	0.5	84
		70	1	77
2h	$PhCH_2CH_2$	70	1	81
2i	Ph_2CH	70	0.5	95

Tabla 2. $H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot 24H_2O$ soportado (AD/SiO_2) como catalizador en la preparación de difenilmetiléteres de alcoholes

Compuesto	R	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Rto. 2 (%)
2a	CH_3	60	1	94 (94, 93)[a]
2b	CH_3CH_2	70	1	96
2c	$(CH_3)_2CH$	60	1	85
		70	1	85
2e	$(CH_3)_3C$	70	1.5	86
2f	$CH_2{=}CHCH_2$	70	1.5	89
2g	$PhCH_2$	70	0.5	83
2h	$PhCH_2CH_2$	70	1	81
2i	Ph_2CH	70	0.5	96

[a] Rendimientos para la primera y segunda reutilización del catalizador.

Tabla 3. $H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot 24H_2O$ másico como catalizador en la preparación de difenilmetiléteres de fenoles.

Compuesto	R	Temp. (°C)	Tiempo (h.)	Rto. 2 (%)
2j	Ph	70	1	84
		80	3	82
2k	$4\text{-}CH_3C_6H_4$	70	1	85
2l	$2\text{-}CH_3C_6H_4$	70	1	82
2m	$4\text{-}BrC_6H_4$	70	1	83
2n	$4\text{-}NO_2C_6H_4$	70	1	80
		80	1	79
2o	$2\text{-}PhC_6H_4$	70	1	81

Tabla 4. $H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot 24H_2O$ soportado (AD/SiO_2) como catalizador en la preparación de difenilmetiléteres de fenoles.

Compuesto	R	Temp. (°C)	Tiempo (h.)	Rto. 2 (%)
2j	Ph	70	1	84 (85, 85)[a]
2k	$4\text{-}CH_3C_6H_4$	70	1	85
2l	$2\text{-}CH_3C_6H_4$	70	1	83
2m	$4\text{-}BrC_6H_4$	70	1	83
2n	$4\text{-}NO_2C_6H_4$	70	1	82
2o	$2\text{-}PhC_6H_4$	70	1	83

[a] Rendimientos para la primera y segunda reutilización del catalizador.

Por último se realizaron ensayos con catalizador reciclado en la obtención de los difenilmetiléteres **2a** y **2j**, no observándose decrecimiento en los rendimientos luego de tres ciclos catalíticos.

En todos los casos se obtuvieron buenos rendimientos observándose la ausencia de productos secundarios indeseables, y una gran estabilidad de los catalizadores sin procesos de envenenamiento visibles. El rendimiento de todas las reacciones es independiente que se empleen catalizadores másicos o soportados, lo que además sería

indicativo de que en los catalizadores soportados la fase activa está distribuída en forma de monocapa (17).

Por último no se observa en general una influencia marcada del R del alcohol o fenol en el rendimiento de las mismas. Este comportamiento podría indicar que el mecanismo de reacción depende de la interacción del bencidrol y el catalizador. Su elucidación requerirá ensayos y estudios adicionales.

En nuestro laboratorio se está desarrollando el estudio de la reacción sin utilización de solvente.

Conclusiones

En síntesis, el uso de un catalizador de estructura del tipo Wells-Dawson ($H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot 24H_2O$), provee un método simple, general, rápido, efectivo, para la preparación de difenilmetiléteres de alcoholes y de fenoles. Los cortos tiempos de reacción, las conversiones elevadas, los muy buenos rendimientos de productos y la excelente selectividad hacen del método un procedimiento atractivo en la preparación de estos compuestos. Además la utilización de dicho catalizador másico o soportado sobre sílice y su capacidad para recuperarlo y reciclarlo hacen de la técnica una alternativa limpia y apropiada en Química Fina.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET, Universidad Nacional de La Plata y Fundación Antorchas por el soporte económico a esta investigación.

Referencias Bibliográficas

1. G.V Sharma, T Rajendra Prasad, A.K. Mahalingam, *Tetrahedron Lett.* **2001,** *42*, 759.
2. M Hayashi, Drug Data Report 1997, 704-705 (JP 97077745).
3. D. Dobson, A Todd, J. Gilmore, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 611.
4. L. Lapatsanis, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4697.
5. S. Sugasawa, K. Fujiwara, *Org. Synth Coll.* **1963**, *4*, 72.
6. R. Parades, R. L. Perez, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2037.
7. S. Stavber, M. Zupan, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4355.
8. V. V. Namboodiri, S. V. Varma, *Tetrahedron Lett.* **2002,** *43*, 4593.
9. K. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Zeolite, Clay and Heteropolyacid in Organic Reactions*, Kodanska /VCH, Tokio, 1992.
10. G. P Romanelli, G. Baronetti, H. Thomas, J.C. Autino, *Tetrahedron Lett.* **2002,** 43, 7589.
11. G.P. Romanelli, H. Thomas, G. Baronetti, J.C. Autino. *Tetrahedron Lett.* **2003,** *44*, 1301.
12. G. P. Romanelli, J.C. Autino, G. Baronetti, H. Thomas. *Molecules*, **2001,** *6*, 1006.
13. G.P Romanelli, D. Bennardi, D. M. Ruiz, G. Baronetti, H. J. Thomas and J. C. Autino, *Tetrahedron Letters*, **2004**, *45*, 8935.
14. G. P. Romanelli, J.C. Autino, G. Baronetti, H. Thomas. *Resultados no publicados.*
15. G. P. Romanelli, J.C. Autino, G. Sathicq, G. Baronetti, H. Thomas. Actas del XIX Simposio Iberoamericano de Catálsis, Mérida, Méjico, 2004, 120.
16. G. Baronetti, L. Briand, U. Sedran and H Thomas. *Appl. Catal. A General* **1998,** *172*, 265.
17. G. Baronetti, H. Thomas and C. Querini, *Appl. Catal. A: General* **2001,** *217*, 131.

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

Hidrogenação de Tolueno sobre Zeólitas Y contendo Ni e Pd

Ana Lucia L. Levy[1], Cláudia O. Veloso[2], Mônica A. P. da Silva[1,*]

[1] *Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa postal 68502, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, Brasil,* * *e-mail: monica@eq.ufrj.br*
[2] *Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, CEP 20559-900, Rio de Janeiro, Brasil*

Resumo-Abstract

A crescente demanda de combustíveis veiculares está associada a emissões automotivas de poluentes como aromáticos, particulados, NO_x e SO_x. Vários países têm adotado rigorosas legislações com a finalidade de controlar tais emissões. De modo a alcançar estes novos limites, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas. O combustível diesel é muito utilizado no mundo e especialmente no Brasil, no entanto sua combustão leva a altos níveis de emissão de compostos de enxofre e aromáticos. A diminuição destas emissões pode ser feita através da hidrodessulfurização e hidrodesaromatização profunda do combustível. O comportamento catalítico de zeólitas do tipo Y contendo Ni (7 % p/p) e Pd (1 % p/p) foi estudado perante a hidrogenação de tolueno. As amostras contendo Ni, Pd e Ni-Pd foram preparadas por trocas iônicas, sendo que este procedimento não afetou a razão sílica/alumina e a estrutura cristalina das amostras. A hidrogenação de tolueno foi realizada em reator contínuo a pressão atmosférica. Os catalisadores Pd e Ni-Pd mostraram-se ativos para a reação nas condições reacionais testadas, o catalisador bimetálico Ni-Pd apresentou maior estabilidade que o catalisador contendo apenas Pd.

The growing demand for transportation fuels is associated with emissions of automotive pollutants such as aromatics, particulate matter, NO_x, and SO_x. Several countries adopted stringent legislations to control automotive emissions. In order to achieve the emission limits new technologies are being developed. Diesel fuel is largely used all over the world and especially in Brazil, even though its combustion emissions have high levels of sulfur compounds and aromatics. The decrease of pollutant levels can be done by deep hydrodesulfurization and hydrodearomatization of diesel fuels. The catalytic behavior of Y zeolites containing Ni (7%w/w) and Pd (1%w/w) was studied using the hydrogenation of toluene. The samples containing Ni, Pd, and Ni-Pd were prepared by ion exchange. This procedure did not affect the zeolite framework or silica/alumina molar ratio. Toluene hydrogenation was performed in a continous reactor under atmospheric pressure. The Pd and Ni-Pd catalysts were active under the tested conditions, while the Ni-Pd bimetallic sample showed higher stability than the Pd catalyst.

Introdução

As gravíssimas conseqüências da poluição do ar, na saúde humana e no meio ambiente motivaram os governos dos países desenvolvidos a estabelecerem formas de controle da emissão de poluentes. Identificados como principais causadores deste tipo de poluição, as indústrias e um número crescente de veículos, tornou-se preocupação primordial regular através da legislação as emissões veiculares, assim como incentivar o desenvolvimento de novas tecnologias com esta finalidade. A diminuição das emissões veiculares pode ser obtida através de modificações no projeto do motor ou da melhoria das características dos combustíveis.

A maior vantagem das alterações nos combustíveis para o controle de emissões é que o efeito é rápido e a redução na emissão dos poluentes é imediata. Outras vantagens da alteração nos combustíveis são: adequação a determinadas áreas geográficas ou a época do ano, facilidade de implementação, pois o refino do combustível e os sistemas de distribuição são altamente centralizados.

Neste contexto, os Estados Unidos foram os primeiros a adotar uma legislação específica para o controle das emissões veiculares, devido à situação alarmante da Califórnia. Os países em desenvolvimento adotaram normas de emissão baseadas nas existentes nos Estados Unidos e na União Européia.

Os avanços obtidos através da legislação aliada a incentivos e investimentos em pesquisa são inegáveis. No entanto, ainda há um longo caminho a ser percorrido para que a poluição do ar deixe de ser uma preocupação

mundial. O desenvolvimento de catalisadores, com melhor desempenho e mais baratos, capazes de gerar combustíveis limpos é um grande desafio.

O diesel é um dos combustíveis mais utilizados no Brasil, a presença de aromáticos, na sua composição, causa diminuição do poder de ignição e a produção de fuligem quando queimado, contribuindo para a alta emissão de particulados de carbono.

A emissão de compostos aromáticos, reconhecidamente carcinogênicos, causa danos à saúde humana e ao meio ambiente. Conseqüentemente, processos para a diminuição de aromáticos nas frações destinadas aos combustíveis têm recebido maior atenção nos últimos anos. O processo responsável por esta redução é a hidrodesaromatização (HDA). Diversos tipos de catalisadores têm sido utilizados na hidrogenação de aromáticos, podendo-se citar catalisadores contendo diferentes metais suportados sobre zeólitas (1,2), ou sobre sílica-alumina (3,4), e catalisadores com metais sulfetados (5).

Análises de componentes aromáticos no combustível mostraram que compostos de um ou dois anéis constituem a maior fração de aromáticos. Portanto, a hidrogenação de aromáticos de um anel é a chave para a produção de combustíveis com baixo teor de aromáticos (6).

Inserido neste panorama, este trabalho se dedicou ao estudo de uma reação modelo de hidrodesaromatização, hidrogenação de tolueno, utilizando catalisadores zeolíticos do tipo Y contendo os metais Ni e Pd, preparados através de trocas iônicas. O desempenho dos catalisadores preparados foi avaliado em um sistema reacional contínuo a pressão atmosférica.

Experimental

Preparo dos catalisadores

Os catalisadores utilizados foram preparados a partir de uma zeólita do tipo Y originalmente sob a forma sódica, com relação molar sílica/alumina igual a 4,8. Esta zeólita foi trocada com uma solução de NH_4Cl a 353 K por 30 minutos (razão molar NH_4^+ em solução/cátions Na^+ na zeólita igual a 3,0).

A introdução de cátions paládio e níquel foi realizada por troca iônica utilizando-se $PdCl_2$ e $Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$, respectivamente, como sais precursores e a zeólita NH_4NaY como material de partida. As condições para a troca iônica com Pd foram: fração de sólidos de 3,8 %p/p; razão molar NH_4^+ na zeólita/Pd^{2+} em solução de 28; velocidade de adição da solução de $PdCl_2$ de 1cm^3/min; agitação a 298K por 24 horas. Já as condições para a troca iônica com Ni foram: fração de sólidos de 3,2 %p/p; razão molar NH_4^+ na zeólita/Ni^{2+} em solução de 1,2; agitação a 353 K por 5 horas. A amostra contendo Ni e Pd foi obtida em duas etapas de troca iônica consecutivas. A primeira etapa foi realizada segundo o procedimento de troca iônica para a incorporação do Ni, em seguida a zeólita contendo Ni foi submetida ao procedimento de troca iônica para a introdução do Pd. Após a troca iônica, as amostras foram filtradas, lavadas com água deionizada a 333 K e secas em estufa a 393 K por 24 horas.

As amostras NH_4NaY, NH_4NiNaY, NH_4PdNaY e $NH_4NiPdNaY$ foram calcinadas a 673K (5K/min) sob uma corrente de ar seco (40cm^3/min) por 4 horas, de modo a serem obtidas as respectivas formas ácidas.

Caracterização dos catalisadores

Fluorescência de raios X

A composição química das amostras foi determinada por fluorescência de raios X. As análises foram realizadas em um equipamento Rigaku RIX 3100 (voltagem: 50 kV; corrente: 80 mA) com lâmpada de ródio.

Análise textural

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K (MICROMERITICS-ASAP 2000). As amostras foram submetidas a um pré-tratamento que consistia no aquecimento de 200 mg de amostra a 573K por 12 horas mediante vácuo de 10^{-1} Torr.

Difração de raios X

As amostras preparadas foram analisadas por difração de raios X (RIGAKU-Xray Difractometer) para a determinação das fases presentes, utilizando-se radiação CuKα com voltagem de 40KV e corrente de 30mA. Os difratogramas foram obtidos entre 2θ= 2° e 50°, usando um passo de 0,05° e um tempo de contagem de 2 segundos por passo.

Análises térmicas

A determinação do grau de hidratação e da estabilidade térmica dos catalisadores foi realizada por termogravimetria (RIGAKU-TAS100) sob fluxo de ar sintético, de 298 a 1273K, empregando uma taxa de 10K/min.

Redução a temperatura programada

Os experimentos de redução a temperatura programada foram realizados num equipamento com detector de condutividade térmica utilizando reator de quartzo. Os catalisadores foram secos a 773K por 2 horas sob fluxo de argônio e reduzidos até 1273K (10K/min). As amostras contendo Ni foram reduzidas usando-se uma mistura 10%H_2/Ar (30cm^3/min), enquanto que para a amostra contendo somente Pd utilizou-se uma mistura 1,74% H_2/Ar (30cm^3/min).

Termodessorção de NH_3 a temperatura programada

As análises foram conduzidas num equipamento acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolar Balzers. As amostras foram secas a 773K por 2 horas sob fluxo de N_2 e reduzidas a 523K (5K/min) por 2 horas sob fluxo de H_2/Ar (60cm^3/min), ao final da redução as amostras foram limpas sob fluxo de He (60cm^3/min) por 30 min. A adsorção NH_3 foi feita a 373K usando-se uma mistura 4% NH_3/He (60cm^3/min) por 30 min. Após a adsorção e limpeza das amostras sob fluxo de He (60cm^3/min) por 30 min, a dessorção foi realizada através de aquecimento de 373 K a 773 K (10K/min) sob fluxo de He (60cm^3/min).

Teste catalítico

A reação de hidrogenação do tolueno foi realizada em fase vapor utilizando-se uma corrente de hidrogênio como gás de arraste. Os testes catalíticos foram realizados nas seguintes condições experimentais: pressão atmosférica; temperatura do saturador = 295K; relação molar H_2/tolueno = 30, temperatura de reação = 383, 393 e 403 K; velocidade espacial (WHSV) igual a 2,3h^{-1}. Os produtos de reação foram analisados em linha por cromatografia em fase gasosa empregando um cromatógrafo HEWLETT–PACKARD, modelo 6890 Plus, munido de uma coluna capilar HP1 de 60m e de um detetor de ionização de chama.

Resultados e Discussão

Composição química

As amostras NaY, NH_4NaY, HNaY, HNiNaY, HPdNaY, HNiPdNaY tiveram suas composições químicas determinadas por fluorescência de raios X. A Tabela 1 apresenta os dados de composição química obtidos.

Tabela 1. Composição química das amostras

Amostra	NAR	PdAR	NiAR	Cela unitária
NaY	1,00	—	—	$Na_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384}$
NH_4NaY	0,32	—	—	$(NH_4)_{38}Na_{18}Al_{56}Si_{136}O_{384}$
HNaY	0,32	—	—	$H_{38}Na_{18}Al_{56}Si_{136}O_{384}$
HNiNaY	0,31	—	0,54	$H_8Na_{18}Ni_{15}Al_{56}Si_{136}O_{384}$
HPdNaY	0,32	0,04	—	$H_{36}Na_{18}Pd_1Al_{56}Si_{136}O_{384}$
HNiPdNaY	0,31	0,04	0,49	$H_8Na_{18}Pd_1Ni_{14}Al_{56}Si_{136}O_{384}$

A amostra NaY apresentou uma relação SiO_2/Al_2O_3 (SAR) igual a 4,8, característica das zeólitas faujasita do tipo Y (7). As demais amostras obtidas por trocas iônicas consecutivas e por calcinação apresentaram o mesmo valor para essa relação.

Observando-se a Tabela 1, nota-se que a amostra NaY apresentou a relação Na_2O/Al_2O_3 (NAR) igual a 1,00, enquanto as amostras NH_4NaY e HNaY apresentaram para a mesma relação o valor de 0,32, indicando que durante a troca iônica com NH_4Cl grande parte dos íons Na^+ foram trocados por íons NH_4^+. As demais amostras, obtidas por trocas iônicas com $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ e/ou $PdCl_2$ seguidas por calcinação, apresentaram valores de NAR de 0,31 e 0,32, indicando que somente os íons NH_4^+ foram trocados pelos íons metálicos (Ni e Pd), pois a quantidade de Na^+ residual foi mantida.

As amostras HNiNaY e HNiPdNaY apresentaram a relação NiO/Al_2O_3 (NiAR) igual a 0,54 e 0,49, respectivamente, indicando que ambas alcançaram grau de troca iônica muito semelhante para os íons níquel. As amostras contendo Pd, HPdNaY e HNiPdNaY, apresentaram a relação PdO/Al_2O_3 (PdAR) igual a 0,04 indicando que ambas alcançaram o mesmo grau de troca iônica para os íons paládio.

As relações mencionadas anteriormente foram utilizadas para o cálculo dos teores mássicos de Ni e Pd das amostras que foram 7% e 1%, respectivamente, e para o cálculo da composição da cela unitária (Tabela 1).

Caracterização estrutural

A Figura 1 mostra os difratogramas das amostras utilizadas. Observando-se os difratogramas, constata-se pela presença e intensidade dos picos, que a amostra de partida NaY era cristalina apresentando o padrão de difração próprio das zeólitas do tipo Y sem a presença de impurezas. Com relação às amostras HNaY, HNiNaY, HPdNaY e HNiPdNaY pode-se afirmar que a troca iônica com NH_4Cl e a inserção dos metais Ni e Pd, através da troca iônica com $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ e com $PdCl_2$, respectivamente, e a posterior calcinação das amostras não acarretaram alteração da cristalinidade do material.

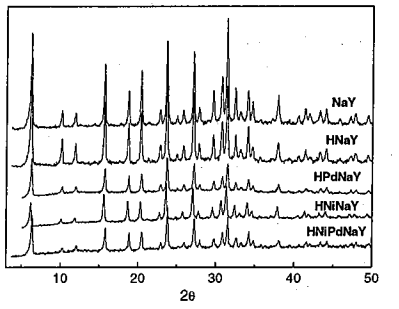


Figura 1. Difratogramas das amostras

Caracterização textural

As propriedades texturais das amostras estudadas são mostradas na Tabela 2. Os valores encontrados para os volumes de microporos dos catalisadores estão de acordo com os dados encontrados na literatura (7). As amostras NaY e HNaY apresentaram elevada área específica e valores de volume de microporos iguais, indicando que a troca iônica com NH_4Cl e a posterior calcinação não acarretaram alteração significativa dessas propriedades.

As amostras HNiNaY, HPdNaY e HNiPdNaY apresentaram valores de área específica semelhantes, sugerindo que a inserção dos metais Ni e/ou Pd na

estrutura da zeólita, através de trocas iônicas, produziu uma diminuição da área específica e do volume de microporos em comparação com a amostra de partida NaY.

Tabela 2. Análise textural dos catalisadores

Amostra	Área específica[a] (m^2/g)	Volume de microporos[b] (cm^3/g)
NaY	759	0,35
HNaY	730	0,35
HNiNaY	678	0,33
HPdNaY	680	0,33
HNiPdNaY	682	0,32

a: método BET; b: método t

Análises térmicas

As análises termodiferenciais de todas as amostras mostraram apenas um largo pico endotérmico, entre 300 e 600K, que corresponde à perda de água adsorvida.

As amostras que contêm níquel (HNiNaY e HNiPdNaY) apresentaram um ombro a 435K, o que sugere a existência de duas formas de adsorção de água nestas amostras. A ausência de outros picos indica que todas as amostras são termicamente estáveis até a temperatura de 1273K. Os perfis de perda de massa apresentaram uma perda de massa de 25% para todas as amostras, correspondente a quantidade de água adsorvida. A Figura 2 mostra os perfis termodiferenciais e de perda de massa para a amostra HNiPdNaY, considerado representativo das amostras estudadas.

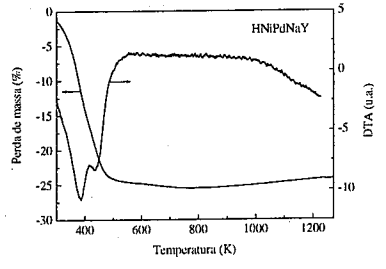


Figura 2. Perfis termodiferenciais e de perda de massa para a amostra HNiPdNaY

Redução a temperatura programada

Observando-se os perfis de redução dos catalisadores apresentados na Figura 3, nota-se que o catalisador HNiNaY apresentou um pico de redução à temperatura de 1080K, atribuído à redução dos cátions Ni^{2+} localizados nas cavidades sodalita da zeólita Y ou sujeitos a uma forte interação com a estrutura da zeólita.

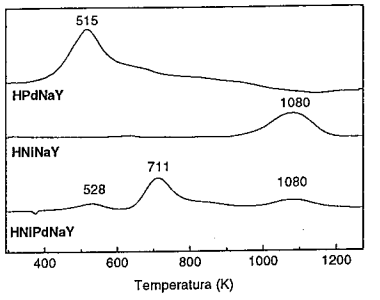


Figura 3. Perfis de redução a temperatura programada das amostras estudadas

Cardoso e Yoshioka (8) obtiveram resultados similares para uma amostra de níquel suportado em uma zeólita USY para qual a temperatura de redução foi superior a 1073K, indicando que estes cátions estavam localizados nas cavidades sodalita.

O perfil de redução do catalisador HPdNaY apresentou um pico de redução à temperatura de 515K, correspondente à redução do Pd^{2+} localizado na grande cavidade (9).

O catalisador HNiPdNaY apresentou um pico negativo, que pode ser atribuído a dessorção de hidrogênio da decomposição do β hidreto de paládio, formado através da difusão atômica (H) nos cristalitos de Pd (10), um pico de redução à temperatura de 528K, que acredita-se seja corresponde ao Pd presente, um pico de redução a 711K, correspondente a redução de parte de Ni^{+2} e um pico de redução à temperatura de 1080K, correspondente ao restante do Ni^{+2} presente.

A diminuição da temperatura de redução do Ni^{2+} no catalisador bimetálico foi atribuída à presença do Pd que gera os sítios metálicos necessários à dissociação do hidrogênio, facilitando assim a redução do cátion níquel, de acordo com Feeley e Sachtler (11).

Termodessorção de NH_3 a temperatura programada

A dessorção de NH_3 a temperatura programada é uma técnica largamente utilizada para a determinação da quantidade e distribuição dos sítios ácidos presentes em diversos materiais.

Na Figura 4 são apresentados os perfis de dessorção de NH_3 para os catalisadores preparados. De uma forma geral foram identificados picos em duas faixas de temperatura a 505-548K e 650-675K. Pode-se observar que a zeólita HNaY apresenta um pico intenso de dessorção a 518K e um ombro a 675K indicando a presença de pelo menos dois conjuntos de sítios com forças diferentes. Após a introdução de níquel ou de paládio, nota-se que há um aumento dos sítios de maior força (650K) mantendo-se presentes os sítios mais fracos

(505-520K). Quando os metais Ni e Pd estão presentes simultaneamente predominam os sítios de maior força (650K) sendo que os sítios mais fracos são observados como um ombro a 548K. Sendo assim, a presença dos metais níquel ou paládio aumenta a proporção de sítios ácidos mais fortes nas zeólitas preparadas, sendo ainda predominantes os sítios ácidos mais fracos. É importante ressaltar que quando os dois metais estão presentes predominam os sítios ácidos fortes.

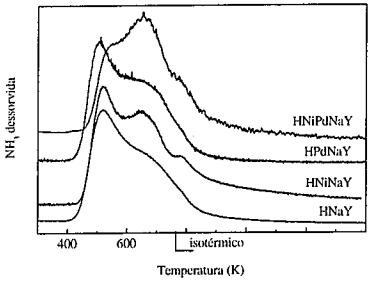


Figura 4. Perfis de dessorção de NH_3 a temperatura programada

A Tabela 3 apresenta a quantidade de NH_3 dessorvida por massa de catalisador seco para as amostras estudadas.

Tabela 3. Quantidade de NH_3 dessorvida por massa de catalisador

Amostra	Quantidade de NH_3 dessorvida (μmol de NH_3/g)
HNaY	6908
HNiNaY	8858
HPdNaY	7922
HNiPdNaY	1568

Observa-se que tanto a adição de níquel quanto a de paládio acarretam um aumento da densidade de sítios ácidos das zeólitas. No entanto, a adição conjunta de Ni e Pd faz com que a quantidade de sítios ácidos seja muito menor, porém estes sítios são predominantemente mais fortes que aqueles presentes nos materiais monometálicos. Este mesmo tipo de comportamento, redução da densidade de sítios ácidos, foi relatado por Fierro e colaboradores (3) para catalisadores bimetálicos de NiPd suportados em sílica-alumina.

A influência da presença de metais na quantidade e força de sítios ácidos foi verificada para diversos tipos de suportes (12,13), porém este comportamento ainda não está esclarecido.

Avaliação catalítica

O desempenho catalítico dos materiais preparados foi avaliado perante a reação de hidrogenação do tolueno realizada em fase vapor a pressão atmosférica usando-se um reator contínuo.

Com o objetivo de estudar a influência da temperatura de redução na atividade dos catalisadores, foram realizados testes catalíticos a 383K empregando duas temperaturas de redução (523 e 773K). Nas condições experimentais testadas, a amostra HNiNaY não apresentou atividade na hidrogenação de tolueno, sendo que para as demais, apenas a formação de metilcicloexano foi observada.

A Figura 5 mostra o comportamento da conversão de tolueno com o tempo de reação para as zeólitas HPdNaY e HNiPdNaY.

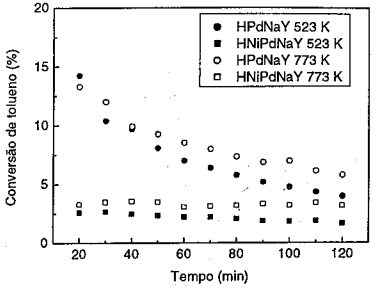


Figura 5. Conversão de tolueno em função de tempo de reação: influência dos metais e da temperatura de redução

Para ambas as temperaturas de redução o comportamento dos dois catalisadores foi similar, isto é, a amostra HPdNaY apresentou conversões mais altas e uma desativação mais pronunciada, enquanto a amostra HNiPdNaY mostrou conversões menores porém apresentou uma boa estabilidade. De acordo com as análises dessorção de NH_3 a temperatura programada, o catalisador HNiPdNaY apresentou uma menor densidade de sítios ácidos em relação aos demais catalisadores, com predominância de sítios mais fortes. Coughlan e Keane (14) constataram que o aumento da desativação ocorre com o aumento da acidez dos catalisadores. Pode-se concluir que a presença do níquel diminuiu a atividade do catalisador tornando-o, porém mais estável.

O aumento da temperatura de redução teve como objetivo facilitar a redução das espécies metálicas, especialmente, do níquel que apresentou menor redutibilidade nos testes de redução a temperatura programada. Nota-se, na Figura 5, que para ambos os catalisadores o aumento da temperatura de redução aumentou a conversão do tolueno.

Para se avaliar a estabilidade e a energia de ativação aparente da amostra HNiPdNaY foram realizados testes catalíticos utilizando a temperatura de redução de 523 K

e temperaturas de reação de 393 e 403K. A Figura 6 mostra o comportamento da conversão de tolueno com o tempo de reação para a zeólita HNiPdNaY em diferentes temperaturas de reação.

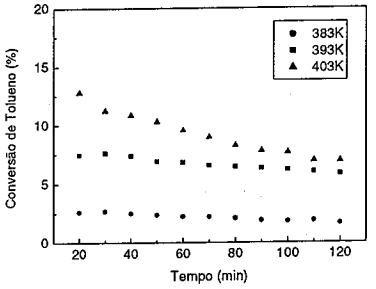


Figura 6. Conversão de tolueno em função de tempo de reação para a zeólita HNiPdNaY usando diferentes temperaturas de reação

Nota-se que a 403K o catalisador apresentou uma pequena desativação, o que não foi observado para as temperaturas de 383 e 393K.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que o catalisador bimetálico foi mais estável e sua atividade foi similar à do monometálico quando temperaturas de reação maiores foram usadas.

As conversões utilizadas para o cálculo das taxas de reação foram correspondentes ao tempo de 20 minutos.

A Figura 7 ilustra o gráfico de Arrhenius para hidrogenação de tolueno para o catalisador HNiPdNaY.

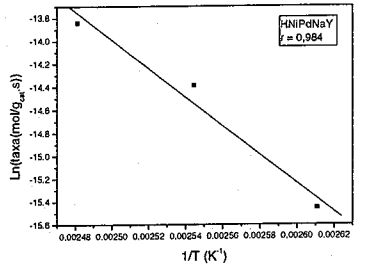


Figura 7. Gráfico de Arrhenius para hidrogenação de tolueno

A energia de ativação aparente obtida foi de 24,8kcal/mol. Lindfors et al (15) realizaram experimentos de hidrogenação de tolueno em fase gasosa, também em reator contínuo à pressão atmosférica, usando um catalisador comercial de Ni/Al_2O_3. A temperatura da reação variou entre 423 e 483K e o valor de energia de ativação obtido foi de 38kcal/mol. Sendo este valor superior ao encontrado (24,8kcal/mol) nos testes catalíticos realizados com HNiPdNaY.

Conclusões

Catalisadores HNiNaY, HPdNaY e HPdNiNaY foram preparados por troca iônica. Os teores de Ni e Pd obtidos foram de 7% e 1% p/p, respectivamente. As análises de DRX e ATG/ATD mostraram que a estrutura cristalina da zeólita Y foi mantida durante a preparação e que não ocorreu alteração significativa da SAR. A presença de Pd facilitou a redução do Ni no catalisador HNiPdNaY. A acidez das zeólitas estudadas foi modificada devido à presença dos metais Pd e Ni. Na reação de hidrogenação de tolueno, a presença de níquel no catalisador bimetálico gerou um material mais estável, porém pouco ativo.

Agradecimentos

Ana Lucia Lisbona Levy agradece à ANP-PRH13 pelo suporte financeiro. Os autores agradecem à FAPERJ pelo suporte financeiro (Projeto E-26/170.547/2003) e ao Núcleo de Catálise/PEQ/COPPE/UFRJ pela realização das análises de caracterização.

Referências Bibliográficas

1. Y. Yoshimura, H. Yasuda, T. Sato, N. Kijima, T. Kameoka *Appl. Catal. A:General*, **2001**, *207*, 303.
2. L. Bihan, Y. Yoshimura *Fuel*, **2002**, *81*, 491.
3. V. Barrio; P. Arias; J. Cambra; M. Güemez; B. Pawelec; J. Fierro *Appl. Catal. A: General*, **2003**, *242*, 17.
4. V. Barrio, P. Arias, J. Cambra, M. Güemez, B. Pawelec, J. Fierro *Fuel*, **2003**, *82*, 501.
5. E L.Vradman, M. Landau, M. Herskowitz *Fuel*, **2003**, *82*,633.
6. S. Ali *Fuel Processing Technology*, **1998**, *55*, 93.
7. D. Breck, Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use. Jonh Wiley, New York, 1974.
8. C. Yoshioka; D. Cardoso in Anais do XIII Congresso Argentino de Catálise e 2° Congresso Mercosul de Catálise, 2003, CD ROM.
9. Z. Zang; W. Sachtler *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86 (12)*, 2313.
10. M. Vannice; P. Chou in Procedings of the 8th International Congress on Catalysis, Tokio, vol. 99, 1984.
11. J. Feeley; W. Sachtler *Zeolites*, **1990**, *10*, 738.
12. P. Canizares; A. Lucas; F. Dorado; A. Durán; I. Asencio *Appl. Catal. A: General*, **1998**, *169*, 137.
13. B. Nkosi; F. Ng; G. Rempel *Appl. Catal. A: General*, **1997**, *161*, 153-166.
14. B. Coughlan; M. Keane *J. Mol. Catal.*, **1992**, *71*, 93.
15. L. Lindfors; T. Salmi; S. Smeds *Chemical Engineering Science*, **1993**, *48(22)*, 3813.

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

Hidroisomerização do n-heptano e do n-decano sobre misturas mecânicas de Pt/Al_2O_3 e zeólitas HZSM5 e HBeta modificadas com fósforo

Roberto Carlos Pontes Bittencourt[1*], Yiu Lau Lam[2], Martin Schmal[3]

*1)PETROBRAS/CENPES/Hidroprocessamento e Processos Especiais; 2)PETROBRAS/CENPES/Tecnologia de FCC; 3) Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro *Cidade Universitária Q.7 – Ilha do Fundão – CEP 21949-900 – Rio de Janeiro – RJ rcarlospb@.petrobras.com.br*

Resumo-Abstract

A hidroisomerização do n-heptano e do n-decano foi investigada sobre misturas físicas de Pt/Al_2O_3 com zeólitas HZSM5 e HBeta modificadas por impregnação com ácido fosfórico em temperatura de 230 °C e a pressão atmosférica. A acidez foi caracterizada pela reação de craqueamento do n-hexano, pela dessorção de amônia a temperatura programada (TPD) e por IR de piridina. Para ambas as zeólitas a introdução de fósforo tendeu a reduzir a acidez forte e a área superficial. Para a zeólita de poros grandes HBeta, a redução da acidez forte por impregnação com ácido fosfórico acarretou o aumento da seletividade em isômeros totais, embora tenha reduzido a formação de isômeros bi- e tri-ramificados. Estes resultados foram explicados considerando-se que a redução da acidez forte acarreta a redução da taxa de formação e de craqueamento dos isômeros biramificados. Por outro lado, a redução da acidez forte da zeólita de poros médios HZSM5, por impregnação por ácido fosfórico, ocasionou a redução da seletividade para isômeros, o que foi explicado pelo aumento das restrições difusionais nesta zeólita.

The hydroisomerization of n-heptane and n-decane was investigated at 230°C and atmospheric pressure over physical mixtures of Pt/Al_2O_3 and HZSM5 and HBeta zeolites modified by impregnation with phosphoric acid. The acidity was characterized by n-hexane cracking, temperature programmed dessorption of ammonia and adsorption of pyridine monitored by infrared measurements. For both zeolites the modification with phosphorus decreases the acid strength and the pore superficial area. For large pore zeolite HBeta, the acid strength reduction with phosphoric acid increases the total isomerization selectivity. This was attributed to less formation of multiple branched products and at the same time the less cracking of these products formed. However, modification of medium pore zeolite HZSM5 with phosphorus decreases the isomer selectivity. This was explained by in addition to reduction of acid strength phosphorus also increased significant diffusional restrictions in this zeolite.

Introdução

Existe atualmente um grande interesse em desenvolver processos para a hidroisomerização de n-parafinas maiores do que o n-hexano. Uma limitação encontrada é que os catalisadores comerciais, à base de Pt/H-mordenita e $Pt\text{-}Cl/Al_2O_3$, utilizados para a hidroisomerização de n-pentano e n-hexano para produção de gasolina de alta octanagem, apresentam baixa seletividade para a conversão de n-parafinas maiores do que o n-hexano (1). Bons resultados de seletividade para a hidroisomerização de parafinas de cadeia longa têm sido reportados para peneiras moleculares de poros médios do tipo SAPO ("silico-aluminum phosphate") (2,3). No entanto, estas peneiras são em geral materiais proprietários, o que dificulta o desenvolvimento de novos processos. Do ponto de vista conceitual e prático, por analogia com a composição química das SAPOs, uma alternativa interessante seria a promoção de zeólitas comerciais, como HBeta e HZSM5, por fósforo.

A seletividade em isômeros pode ser influenciada pela estrutura e pela acidez da zeólita. O papel da acidez é controverso, com alguns autores sugerindo que o aumento da força ácida favorece a seletividade (4,5,6); que não tem efeito (7,8); ou que reduz a seletividade (9,10,11,12). Por outro lado, um conceito bem aceito na literatura é o de que estruturas que favoreçam um longo tempo de residência dos produtos no interior dos poros,

tendem a favorecer as reações de craqueamento (3, 8,13,14).

Em trabalho anterior [15] observou-se que a redução da força ácida da zeólita HZSM5, por substituição isomórfica com ferro na estrutura, contribui para o aumento da razão entre as taxas de isomerização e de craqueamento do n-heptano. O presente trabalho busca investigar o efeito da alteração da acidez das zeólitas comerciais HZSM5 e HBeta pela impregnação com ácido fosfórico, sobre a atividade e a seletividade da hidroisomerização de n-heptano e do n-decano.

Experimental

A introdução do fósforo nas zeólitas HZSM5 (Degussa, KM 607) em teores de 1, 2 e 4%p/p e HBeta (SudChemie H-Beta-25) em teores de 0,5, 1,5, 3,0, 6,0 e 8,3% p/p foi efetuada por impregnação com uma solução aquosa de ácido fosfórico (Grupo Química; H_3PO_4, > 85 %p/p, PA), utilizando-se razão entre a massa de solução e a massa de zeólita de 1.0 e as concentrações de ácido fosfórico necessárias para se obter os teores de fósforo desejados no produto final. O excesso de solução foi evaporado entre 70 a 80°C por 24 horas sob vácuo e a seguir a 130-140°C por 1,5h. As amostras secas foram então calcinadas a 450°C por 4,5 h ao ar em leito de espessura máxima de 0.5cm. As amostras de zeólita modificadas com fósforo foram misturadas mecanicamente na proporção de 1:1 (p/p) com uma amostra de Pt/Al_2O_3, contendo 1% Pt, preparada segundo descrição reportada anteriormente (15) e testadas na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano.

A hidroisomerização do n-heptano foi realizada a pressão atmosférica, temperatura de 230 °C e razão molar H_2/n-C7 de 56. Antes da reação os catalisadores foram pré-tratados em fluxo de hidrogênio a 150 °C por 30 minutos, seguido de patamar a 350 °C por 2 horas. A hidroisomerização do n-decano foi realizada nas mesmas condições alterando-se somente a razão molar H_2/n-C10 para 760. As curvas de conversão versus seletividade foram obtidas pela variação da velocidade espacial. A atividade foi estimada com base na constante aparente da taxa de reação considerando-se cinética de 1ª ordem. Para facilidade de comparação foi considerada uma atividade de 100 para a amostra HZSM5 e as demais tomadas como atividade relativa a esta amostra.

O craqueamento do n-hexano (Aldrich) foi realizado em unidade de micro-atividade operando a pressão atmosférica, temperatura de 450 °C e concentração de n-hexano de 6,8% v/v em fluxo de nitrogênio sendo utilizado como reação modelo para caracterizar os sítios ácidos fortes. Antes da reação os catalisadores foram pré-tratados em fluxo de nitrogênio a 150 °C por 30 minutos, seguido de patamar de 500 °C por 40 minutos. A constante aparente da taxa de reação foi obtida considerando-se cinética de 1ª ordem.

A acidez das amostras de HZSM5 contendo fósforo foi também caracterizada por TPD de amônia e IR de piridina. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, adsorção do nitrogênio (BET), absorção atômica e quimissorção de hidrogênio. As condições experimentais foram detalhadas anteriormente (15,16).

Resultados e Discussão

Para a zeólita HZSM5, observou-se uma redução linear na área superficial e no volume de poros com o aumento do teor de fósforo adicionado. Para a zeólita HBeta, somente acima de 3.0% p/p de fósforo adicionado é que se observa redução na área específica e no volume de microporos (tabela 1 e figura 1).

Tabela 1. Propriedades das amostras testadas.

	Área (m^2/g)	Área microp. (m^2/g)	Volume microporos (cm^3/g)	Kap-nC6 l/s.m^2 x 10E^7
HZSM5	363	346	0,164	126
P(1)HZSM5	276	261	0,125	25
P(2)HZSM5	247	232	0,111	13
P(4)HZSM5	102		0,044	1
H-Beta	575	382	0,173	74
P(0,5) HBeta	543	360	0,161	76
P(1,5) HBeta	545	371	0,173	70
P(3,0) HBeta	516	357	0,161	78
P(6,0) HBeta	418	302	0,138	0,9
P(8,3) HBeta	202	144	0,066	0,5

Notas: a) Entre parênteses o teor de fósforo (%p/p); b) Kapp-nC6 = constante aparente da taxa de reação do craqueamento do n-hexano a 450 °C em l/s.m^2 x 10E^7

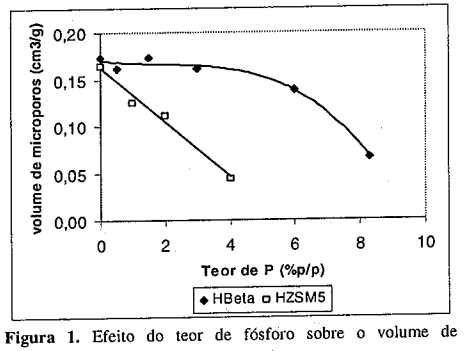


Figura 1. Efeito do teor de fósforo sobre o volume de microporos.

A introdução de fósforo na faixa de 1 a 4% p/p na zeólita HZSM5 acarretou a redução da acidez forte de Bronsted, como caracterizado pela reação de craqueamento do n-hexano (tabela 1) e IR de piridina (tabela 3). Observa-se ainda um aumento da acidez média por TPD de amônia (tabela 2). Estes resultados estão de acordo com a literatura (17). Para a zeólita HBeta, teores de fósforo entre 0,5 e 3% não afetaram significativamente a conversão do n-hexano. No entanto, para teores de 6 e 8,3% p/p de fósforo, observou-se uma drástica redução da atividade de conversão do n-hexano (tabela 1), indicando uma redução significativa na acidez forte para estas amostras.

Tabela 2. Caracterização das amostras de HZSM5 contendo fósforo por TPD de amônia.

	Acidez fraca	Acidez média	Acidez forte	Acidez total
HZSM5	1,14	0,.39	1,51	3,0
P(1)HZSM5	0,71	0,77	0,18	1,8
P(2)HZSM5	0,72	0,94	0,09	1,7
P(4)HZSM5	-	-	-	-

Acidez em µmol/m^2, definindo-se os sítios ácidos como sendo fracos, médios ou fortes em função da temperatura máxima de dessorção da amônia ocorrer entre 200 a 300 °C, 300 a 400 °C e acima de 400 °C, respectivamente.

Tabela 3. Caracterização das amostras de HZSM5 contendo fósforo por IR de piridina adsorvida.

	T = 200°C		T = 350°C	
	Bronsted	Lewis	Bronsted	Lewis
HZSM5	1,25	0.,8	1,12	0,07
P(1)HZSM5	0,53	0,10	0,46	0,03
P(2)HZSM5	0.,1	0,13	0,30	0.05
P(4)HZSM5	0,06	0,01	0,01	0.00

Acidez em µmol/m^2 em função da temperatura de dessorção. Acidez na temperatura de dessorção de 350°C considerada como sendo acidez de Brosnted forte.

O efeito do teor de fósforo nas zeólitas HZSM5 e HBeta sobre a atividade de hidroisomerização variou em função da zeólita e do teor de fósforo introduzido. Para a zeólita HBeta, observa-se a ocorrência de um máximo na atividade de hidroisomerização do n-heptano e do n-decano em torno de 0,5 % p/p e 1,5% p/p de fósforo, respectivamente. Para teores mais elevados de fósforo observa-se uma queda na atividade de ambas as reações (figura 2). Para a zeólita HZSM5, observa-se que a atividade de hidroisomerização do n-heptano foi pouco influenciada pelo teor de fósforo, enquanto a reação de hidroisomerização do n-decano passa por um máximo em torno de 2% p/p de fósforo (figura 3). Podemos especular que a introdução do fósforo, além de alterar a distribuição relativa entre os sítios ácidos fortes e médios, acarretou alterações nas propriedades de adsorção. Como enfatizado em várias propostas recentes para explicar a diferença de atividade entre zeólitas, uma maior entalpia de adsorção resulta num aumento da concentração dos reagentes dentro dos poros e, conseqüentemente, leva a uma maior atividade de hidroisomerização (18). Com base nas figuras 2 e 3 podemos afirmar que é possível se ter uma elevada atividade de hidroisomerização, mesmo após uma substancial redução da acidez forte pela impregnação com ácido fosfórico.

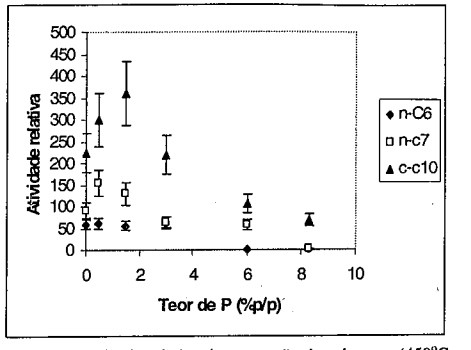


Figura 2. Atividade relativa da conversão do n-hexano (450°C, 1 atm) e da hidroisomerização do n-heptano (230°C, 1 atm) e do n-decano (230°C, 1 atm) para zeólitas HBeta contendo diversos teores de fósforo em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

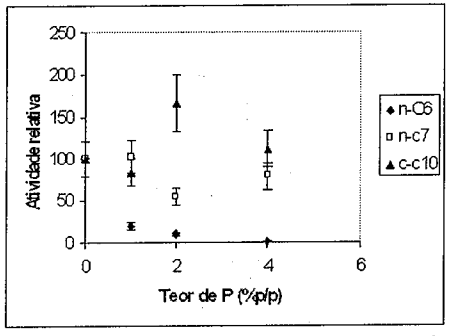


Figura 3. Atividade relativa da conversão do n-hexano (450°C, 1 atm) e da hidroisomerização do n-heptano (230°C, 1 atm) e do n-decano (230°C, 1 atm) para zeólitas HZSM5 contendo diversos teores de fósforo em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3

Sobre o mesmo catalisador, podemos observar que a seletividade a isômeros obtida na conversão do n-heptano foi superior à obtida com o n-decano (figuras 4 a 7), o que está de acordo com a tendência observada na literatura de aumento das reações de craqueamento com o aumento da cadeia (19).

Comparativamente com a zeólita HBeta, a zeólita HZSM5 apresenta uma baixa seletividade para iso-heptanos e iso-decanos (figuras 4 a 7). Este comportamento tem sido observado na literatura e atribuído a presença de fortes restrições difusionais aos produtos bi-ramificados (8) ou a elevada acidez desta zeólita (6); ambos os fatores favoreceriam a ocorrência de reações de craqueamento. É proposto que os isômeros bi-ramificados podem ser formados na interseção dos canais da zeólita ZSM5, mas sofreriam forte restrição para se difundir para fora dos poros, sendo conseqüentemente craqueados (8).

O efeito do teor de fósforo sobre a seletividade em isômeros também variou em função da zeólita e do teor de fósforo introduzido. Para a zeólita HBeta a introdução de fósforo acarretou o aumento da seletividade total em isômeros na hidroisomerização do n-heptano (figura 4) e do n-decano (figura 5). Para a zeólita HBeta observa-se que o teor de fósforo não influenciou significativamente a seletividade em iso-heptanos (figura 4), enquanto na hidroisomerização do n-decano a ordem de seletividade observada em função do teor de fósforo foi (figura 5): P(8,3)HBeta > P(6)HBeta > P(3,0) HBeta ~ (1,5)HBeta > P(0,5)HBeta ~ Hbeta. Por outro lado, para a zeólita HZSM5, a introdução de 1% de fósforo não afetou a seletividade para isômeros e para teores mais elevados (2 e 4%p/p) observa-se a redução da seletividade para as reações de hidroisomerização do n-heptano (figura 6) e do n-decano (figura 7). O efeito do fósforo é portanto função da estrutura da zeólita. Para a zeólita de poros grandes HBeta a introdução do fósforo aumenta a seletividade para isômeros, enquanto para a zeólita de poros médios HZSM5, reduz a seletividade.

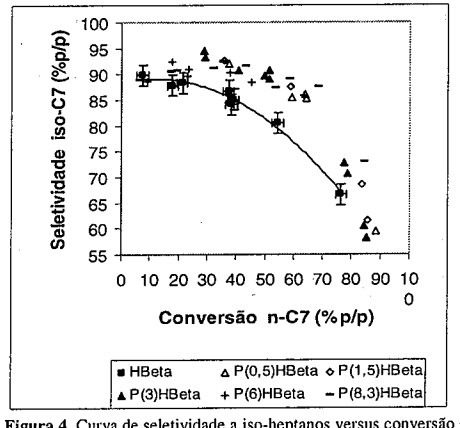


Figura 4. Curva de seletividade a iso-heptanos versus conversão (T=230°C, P=1atm e H_2/n-heptano de 56 mol/mol) para zeólitas HBeta com diversos teores de fósforo em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3 (Barra de erros representada para a zeólita H-Beta).

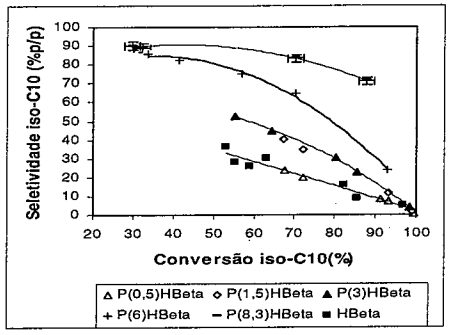


Figura 5. Curva de seletividade a iso-decanos versus conversão (T=230°C, P=1atm e H_2/n-decano de 759 mol/mol) para zeólitas HBeta com diversos teores de fósforo em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

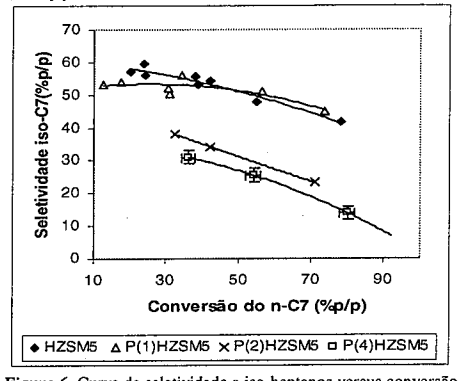


Figura 6. Curva de seletividade a iso-heptanos versus conversão (T=230°C, P=1atm e H_2/n-heptano de 56 mol/mol) para zeólitas HZSM5 com diversos teores de fósforo em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3

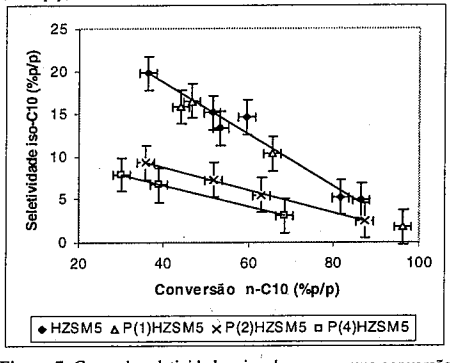


Figura 7. Curva de seletividade a iso-decanos versus conversão (T=230°C, P=1atm e H_2/n-decano de 759 mol/mol) para zeólitas HZSM5 com diversos teores de fósforo em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3..

É geralmente aceito que a hidroconversão de n-parafinas ocorra por um mecanismo bifuncional (20). Na primeira etapa o n-alcano é desidrogenado no sítio metálico. O alqueno formado é então isomerizado ou craqueado sobre os sítios ácidos, antes de ser novamente hidrogenado nos sítios metálicos. As reações de hidroisomerização e de hidrocraqueamento ocorrem com a participação dos íons carbênios formados pela protonação das olefinas. Podemos propor que sobre a zeólita HBeta, a redução da acidez forte pela introdução de fósforo, contribua para a dessorção das olefinas, reduzindo o tempo de vida médio dos íons carbênios e, conseqüentemente, favorecendo uma menor taxa de craqueamento.

Sobre a zeólita HBeta, a redução da acidez forte pela introdução de fósforo ocasionou ainda a redução da seletividade de produtos leves e de produtos bi- e tri-ramificados e o aumento da fração de monoramificados (figuras 8 a 11). Zhang e Sminiotis (6) também observaram na hidroisomerizacao do n-octano sobre HBeta a redução do grau de ramificação dos produtos com a redução da acidez forte. No entanto, contrariamente a estes autores, nas condições de testes desse trabalho, os resultados mostram que a redução da acidez "forte" da zeólita HBeta contribui para o aumento da seletividade em isômeros totais. A análise detalhada dos produtos (tabela 4) mostra uma formação equimolecular de propano e iso-butano como produtos principais de craqueamento sobre as zeólitas HZSM5 e HBeta, o que, pelo mecanismo de craqueamento do tipo β-cisão [8], indica que a maioria dos produtos leves é oriunda do craqueamento dos produtos bi-ramificados. A redução da taxa de formação destes isômeros sobre a zeólita HBeta pela impregnação com ácido fosfórico contribui portanto para o aumento da seletividade total em isômeros.

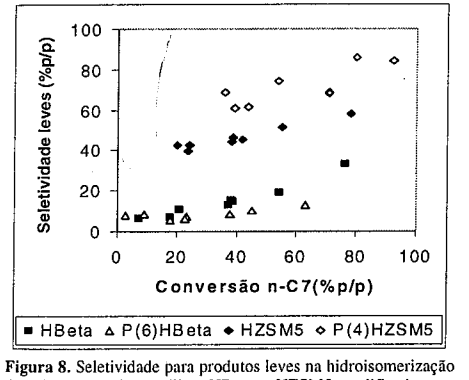


Figura 8. Seletividade para produtos leves na hidroisomerização do n-heptano sobre zeólitas HBeta e HZSM5 modificadas por fósforo em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

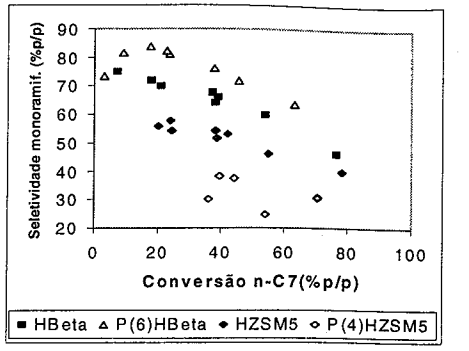


Figura 9. Seletividade para produtos monoramificados na hidroisomerização do n-heptano sobre zeólitas HBeta e HZSM5 modificadas por fósforo em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

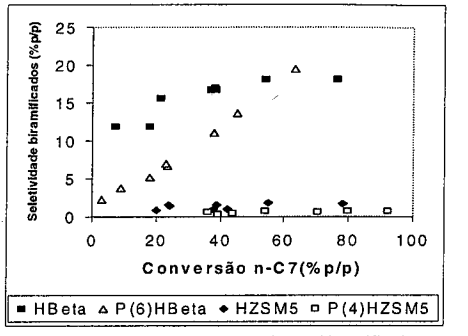


Figura 10. Seletividade para produtos bi-ramificados na hidroisomerização do n-heptano sobre zeólitas HBeta e HZSM5 modificadas por fósforo em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

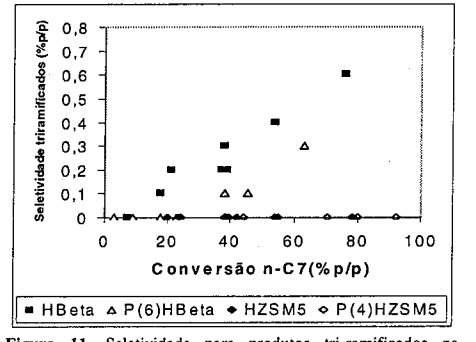


Figura 11. Seletividade para produtos tri-ramificados na hidroisomerização do n-heptano sobre zeólitas HBeta e HZSM5 modificadas por fósforo em mistura mecânica (50% p/p) com Pt/Al_2O_3.

Podemos racionalizar o efeito negativo da introdução do fósforo na zeólita HZSM5 sobre a seletividade em isômeros, considerando-se que houve um aumento nas restrições difusionais que contrabalançou o efeito positivo da redução da acidez forte. Para a zeólita de poros grandes HBeta, a introdução de fósforo não acarretou um aumento significativo nas restrições difusionais, como indicado pela pequena variação no volume de microporos para teores elevados de fósforo de até 3% p/p (figura 1), tendo prevalecido neste caso o efeito positivo da redução da acidez forte para a redução das taxas de craqueamento. É reportado que pequenas mudanças no tamanho dos poros de zeólitas pode alterar a difusividade de alcanos em ordens de magnitude (21). De acordo com esta proposta, os presentes autores mostram que a redução da acidez forte da zeólita HZSM5 por substituição isomórfica do alumínio da rede por ferro (15,16) e por troca iônica com cátions não redutíveis (16,22) acarreta o aumento da seletividade em isômeros por reduzir a acidez forte da zeólita sem introduzir restrições difusionais significativas.

Tabela 4. Distribuição de produtos na hidroisomerização do n-heptano a 230°C e 1 atm sobre catalisadores selecionados.

	HZSM5	P(4)HZSM5	HBeta	P(3)HBeta
X (%)	55.1	54.1	54.2	51.4
Sel. (%mol)		0,1	0,2	0,2
Metano	0,4	0,,5	0,1 18,1	0,1 8,2
Etano	0,4	72,6 72,1	17,9	8,1 0,2
Propano	49,9	0,2 0,2	0,4	0,5 4,1
Iso-butano	49,6	0,0	0,7	5,7 7,1
n-butano	0,4	0,5	3,5 6,0	1,5 0,3
outros leves	0,3	0,2	7,4 1,1	34,0 35,2
2,2-DMP	0,03	0,0	0,4	2,6 0,7
2,4-DMP	1,2	0,0	29,1	
2,3-DMP	0,6	14,0	30,7	
3,3-DMP	0,0	10,7	2,,3	
2,3,3-TMP	0,0	0,1	0,3	
2MH	25,3	0,2		
3MH	20,6			
3EP	0,7			
não identif.	0,9			

DMP = dimetil-pentano, MH=metil-hexano

Conclusões

Sobre a zeólita de poros grandes HBeta, a redução da acidez forte por impregnação com ácido fosfórico acarreta o aumento da seletividade em isômeros totais na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano, pela redução das taxas de formação e de craqueamento dos isômeros bi-ramificados.

Sobre a zeolita de poros médios HZSM-5, a introdução do fósforo apesar de reduzir a acidez forte, ocasiona o aumento das restrições difusionais, levando a um maior tempo de residência dos isômeros bi-ramificados, o que facilita a ocorrência das reações de hidrocraqueamento.

A redução da acidez da zeólita HBeta contribui para a redução do grau de ramificação dos isômeros.

Agradecimentos

A Bianca D. Alt dos Reis e a Tâmara Lúcia Pacheco de Matos pela realização de vários experimentos.

Referências Bibliográficas

1. T.D. Pope, J.F. Kriz, M. Stanciulescu, J. Monnier, *Applied Catalysis A: General*, **2002,** *233*, 45.
2. S.J. Miller, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1994**, *84 C*, 2130.
3. P. Meriaudeau, A. Tuan, T. Nghiem, S.Y Lai, L.N Hung... C. Naccache, *Journal of Catalysis*, **1997**, *169*, 55.
4. M. Hochtl, A. Jentys, H. Vinek, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *31*, 271.
5. K-J Chao, H-C Wu, LI-J Leu, *Applied Catalysis A: General* , **1996**, *143*, 223.
6. W. Zhang, , G. P. Smirniotis. *Journal of catalysis*, **1999**, *182*, 400.
7. J.F. Denayer, G. Baron, G. Vanbutsele, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Journal of Catalysis*, **2000**, *190*, 469.
8. S. Gopal, G. Smirniotis, *Journal of Catalysis*, **2004**, *225*, 278.
9. P.A. Jacobs, *Catal. Ver.-Sci. Eng.*, **1982**, *24*, 415.
10. M. Tielen, M. Geelen, , P.A. Jacobs, *Acta Phys. Chem.*, **1985**, *31*, 1.
11. G.G. Martens, G.B. Marin, J.A. Martens, P.A. Jacobs, G. Baron, *J. of Catalysis*, **2000**, *195*, 253.
12. K-C. Park, , S-K. Ihm, *Applied Catalysis A: General*, **2000,** *203*,201.
13. F. Ribeiro, C. Marcilly, M. Guisnet, *Journal of Catalysis*, **1982**, *78*, 275.
14. A. Chica, A. Corma, *Journal of Catalysis*, **1999**, *187*, 167.
15. R.C.P. Bittencourt, Y.L.Lam, M.Schmal, C.P. Bittencourt in Anais do 11° Congresso Brasileiro de Catálise, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 2, 984.
16. R.C.P. Bittencourt, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
17. J.A. Lercher e G. Rumplmayr, *Applied Catalysis*, **1986**, 215-222.
18. J.F. Denayer, G.I.V.Baron, W. Souverijns, J.A. Martens e P.A. Jacobs, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 3242.
19. I. Wang, Y-J, Chang, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1995**, *92*, 155
20. F. Alvares, F.R. Ribeiro, G.Perot, C.Thomazeau e M. Guisnet, *Journal of Catalysis*, **1996,** *162*, 179.
21. N.Y. Chen, T.F. Degnam e C.M. Smith, Molecular Transport and reactions in zeolites, Ed. VCH Publishers, New York, **1994,** 131.
22. R.C.P. Bittencourt, Y.L.Lam, M.Schmal, C.P. Bittencourt Submetido do 13° Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, **2005**.

13 º Congresso Brasileiro de Catálise

3º Congresso de Catálise do Mercosul

Hidroisomerização-craqueamento de n-Decano Sobre Zeólitas Bifuncionais

Julio L. de Macedo[1]*, José F. Padilha[2], Luiz A. M. Pontes[2], Mônica Paulo[1], Grace F. Ghesti[1], José A. Dias[1] e Sílvia C. L. Dias[1]*

[1]*Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, *e-mail: scdias@unb.br e julio@unb.br.* [2]*Departamento de Engenharia, Universidade Salvador, Salvador-BA, e-mail: jose.padilha@unifacs.br.*

Resumo-Abstract

A transformação do n-decano foi estudada a 300 °C, 15 bar e razão molar H_2/n-C_{10} = 6 sobre os catalisadores Pt/HUSY e Pt/HBEA contendo 1 % de Pt em massa. A acidez de ambas as zeólitas, antes da introdução de Pt, foi determinada por calorimetria de piridina em fase líquida e análises térmicas. Apesar da diferença na natureza, quantidade e força dos sítios ácidos, ambos os catalisadores apresentaram alta atividade para o craqueamento e baixa seletividade para produção de isômeros de C_{10}. Os desempenhos das amostras foram bastante similares, tanto em conversão quanto em seletividade e estabilidade. As zeólitas sem Pt apresentaram desempenhos inferiores em conversão e estabilidade quando comparadas aos catalisadores bifuncionais. No entanto, foram mais seletivos para isômeros de n-C_{10}. A conversão global e, em particular, o craqueamento do n-decano mostraram a mesma ordem: Pt/HBEA ≈ Pt/HUSY > HUSY > HBEA. Já para a isomerização observou-se: HUSY > HBEA > Pt/HBEA > Pt/HUSY. Esses resultados indicam que a função metálica evita a desativação dos sítios ácidos mais fortes dos catalisadores, fazendo com que estes permaneçam ativos para o craqueamento.

Transformation of n-decane was studied at 300 °C, 15 bar and H_2/n-C_{10} molar ratio = 6 on Pt/HUSY and Pt/HBEA catalysts containing 1 wt. % Pt. The acidity of both zeolites, before the introduction of Pt, was characterized by liquid phase calorimetry of pyridine and thermal analysis. Despite the differences in nature, number and strength of the acid sites, both catalysts were very active in cracking and poorly selective for C_{10} isomerization. The performance of the samples was quite similar in conversion, selectivity and stability. The zeolites without Pt showed poorer stability and activity for n-C_{10} conversion when compared with the bifunctional catalysts. However, they were more selective for n-C_{10} isomerization. Global conversion and, particularly cracking of n-decane followed the same order: Pt/HBEA ≈ Pt/HUSY > HUSY > HBEA. For the isomerization reaction the following order was observed: HUSY > HBEA > Pt/HBEA > Pt/HUSY. These results indicate that metallic sites prevent deactivation of the stronger acid sites of the catalysts, and extend the lifetime activity for cracking reactions.

Introdução

Catalisadores sólidos ácidos são os materiais mais comumente usados na indústria química (1). Dentre os sólidos ácidos, zeólitas se tornaram extremamente importantes como catalisadores para inúmeros processos comerciais, incluindo, refino de petróleo, craqueamento de hidrocarbonetos de cadeia longa em gasolina de alta octanagem, separação de gases, tratamento de água e em síntese orgânica na produção de produtos químicos finos e especializados (2). O principal problema relacionado a esses catalisadores é sua rápida desativação devido ao acúmulo de coque, com conseqüências nos custos de regeneração e nos custos operacionais do processo. Uma das soluções possíveis é associar uma função redox ao catalisador ácido que, quando operando sob hidrogênio, limita a formação de coque, favorecendo assim o aumento da atividade e da estabilidade (3-4).

Catalisadores bifuncionais são ativos em reações que não podem ocorrer simplesmente através da função ácida, e.g., isomerização do etilbenzeno (5), e também apresentam alta seletividade para os produtos de interesse (6). Por causa disso, catalisadores bifuncionais são usados em vários processos industriais, e.g., hidroisomerização de alcanos C_5-C_6, hidrocraqueamento, desparafinação, etc (7-8). Nesses catalisadores, a atividade, estabilidade e seletividade dependem das características de seus sítios ácidos e metálicos (9), bem como, no caso de zeólitas, do tamanho de seus poros (10-

11). Em zeólitas de poro grande (e.g., zeólitas Y e BEA) esse último efeito pode ser desprezado (8). Reações de craqueamento e isomerização de parafinas são promovidas por catalisadores ácidos como zeólitas protônicas, aluminas cloradas e aluminas fluoradas (12). A reação de isomerização é importante para a indústria de refino de petróleo, já que iso-parafinas conferem índices de octanagem mais elevados do que seus isômeros lineares de mesmo peso molecular (13-14). Já o craqueamento de parafinas pode até resultar numa perda de octanagem, porque as frações lineares mais leves têm menor octanagem que as mais pesadas e a busca de seletividade é, portanto, fundamental. Embora diversos estudos de hidroisomerização-craqueamento sejam feitos envolvendo moléculas pequenas, e.g., hexano (15), heptano (16), octano (17), etc, o hidrocraqueamento do n-decano tem sido investigado em diversas zeólitas, pois representa melhor os alcanos de uma carga de hidrocraqueamento industrial e, além disso, todos os modos possíveis de craqueamento dos íons carbênio estão envolvidos (8).

Neste trabalho, o estudo da atividade, estabilidade e seletividade das zeólitas USY e BEA antes e após a incorporação de platina foram feitos utilizando-se a conversão do n-decano, sob alta pressão de hidrogênio, como reação modelo. A maioria dos estudos publicados envolvendo a conversão do n-decano são feitos em condições de pressão atmosférica, mas as conclusões não são facilmente extrapoláveis para outras condições de processo, principalmente no que se refere à seletividade e estabilidade à desativação do catalisador. Desse modo, teve-se como objetivo, realizar testes em condições de pressão total próximas àquelas normalmente utilizadas num processo industrial e sob pressão parcial de hidrogênio mais alta, onde se espera desfavorecer a formação de precursores de coque e prevenir a desativação. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, ICP-AES, TG/DTA, FTIR, RMN no estado sólido de ^{27}Al, DRIFTS e medidas de calorimetria e adsorção de piridina (Py) em fase líquida (18-20).

Experimental

Materiais

Piridina (Vetec) foi destilada sobre CaH_2 (Merck) e cicloexano (Vetec) sobre P_2O_5 (Merck). Após destilação, ambos foram armazenados sobre peneira molecular 4A (Aldrich). N-Decano (Vetec) foi utilizado como fornecido.

Zeólita beta (CP814E) na forma amoniacal (NH_4BEA) foi obtida da Zeolyst International com as seguintes características: razão molar SiO_2/Al_2O_3 = 25; área superficial = 680 $m^2\ g^{-1}$ e 0,05 % de Na_2O em peso. Zeólita USY (CBV 500) na forma amoniacal (NH_4USY) foi obtida da Zeolyst International com as seguintes características: razão molar SiO_2/Al_2O_3 = 2,6; área superficial = 750 $m^2\ g^{-1}$; parâmetro de cela unitária = 24,53 e 0,2 % de Na_2O em peso.

Preparação dos Catalisadores

As zeólitas USY e beta na forma protônica (HUSY e HBEA, respectivamente) foram obtidas por calcinação do material de origem em um forno a 550 °C (10 °C min^{-1}) por 8 h. Para os experimentos de calorimetria e adsorção, as amostras foram secas em um reator de leito fixo de vidro (construído no laboratório) por 4 h a 300 °C sob vácuo e depois transferidas para uma câmara seca.

Os catalisadores bifuncionais (Pt/HUSY e Pt/HBEA) foram preparados por impregnação incipiente. Cada zeólita na forma protônica foi adicionada a uma solução 0,2 mol L^{-1} de HCl (3 mL g^{-1}) contendo a quantidade necessária de ácido hexacloroplatínico para preparar catalisadores com 1 % de Pt em peso. A suspensão foi então aquecida a 80 °C e mantida sob agitação até a secura.

Análise Elementar

A razão Si/Al das amostras foi determinada por ICP-AES (Spectroflame – FMVØ3). A digestão das amostras foi feita com $LiBO_2$ a 950 °C. Em seguida o material vítreo foi dissolvido por uma solução 2 mol L^{-1} de HCl e depois diluída.

Medidas Calorimétricas e de Adsorção

As titulações calorimétricas foram realizadas em um Isoperipol Solution Calorimeter (Model 4300, Calorimetry Sciences Corporation) modificado no laboratório para titulações heterogêneas (21). Para os experimentos de adsorção, a absorbância singular da piridina em 251 nm foi medida com um espectrofotômetro UV-Vis (Beckman DU 650). Em ambos os experimentos, preparou-se uma suspensão, em câmara inerte, de 0,50 g da zeólita e 50 mL de cicloexano anidro. Logo depois, pequenas adições de solução de piridina 0,1 mol L^{-1} em cicloexano foram feitas em intervalos de 3 min. O procedimento completo dos experimentos de calorimetria e adsorção já foi descrito anteriormente (19-20). Após os experimentos de adsorção as amostras foram analisadas por TG/DTA e FTIR.

Análises Térmicas

As curvas TG/DTA foram obtidas em um 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments) usando N_2 (99,999 %) como gás de purga (100 mL min^{-1}). As análises foram realizadas até 1000 °C a 10 °C min^{-1}.

RMN no Estado Sólido

Experimentos de RMN MAS foram realizados em um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian equipado com um probe de 7 mm da Varian. As medidas de ^{27}Al foram obtidas numa velocidade de 6 kHz, duração do pulso de 1,0 µs com intervalo de repetição de 0,3 s e 6000 varreduras foram adquiridas para cada espectro. O espectro foi referenciado a $Al(H_2O)_6^{+3}$. A razão Si/Al da rede foi calculada usando-se a razão Si/Al total obtida por ICP-AES e as intensidades relativas dos picos de Al tetraédrico (I_{Td}) e Al fora da rede (I_{EFAL}) presentes no espectro de ^{27}Al das amostras (22):

$$(Si/Al)_{rede} = (Si/Al)_{total}\,[(I_{Td} + I_{EFAL})/I_{Td}] \quad (1)$$

FTIR & DRIFTS

Espectros de FTIR da região estrutural e após os experimentos de adsorção foram obtidos em um espectrômetro Equinox 55 da Bruker equipado com detector DTGS, usando-se pastilhas de KBr. Os espectros foram adquiridos a 2 cm^{-1} de resolução após o acúmulo de 256 varreduras.

Espectros de DRIFTS (espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier) da região de estiramento OH foram obtidos com um acessório de reflectância difusa da HARRICK (The Praying Mantis™) equipado com uma cela para alta temperatura com janelas de KBr. As amostras foram colocadas na cela sem empacotamento ou diluição e desidratadas a 450 °C (20 °C min^{-1}) por 1 h no vácuo e depois resfriadas a 50 °C, aonde os espectros foram adquiridos como absorbância (4 cm^{-1} de resolução e 256 varreduras). Para o branco dos espectros utilizou-se um espelho de alinhamento dentro da cela nas mesmas condições da amostra.

Ensaios Catalíticos

Os ensaios catalíticos foram conduzidos em um reator de refluxo interno do tipo Berty, utilizando 1 g dos catalisadores (24 e 42 mesh-tyler) diluídos em 2 g de γ-alumina, sob as seguintes condições: rotação = 2000 rpm; temperatura = 300 °C; razão molar H_2/n-C_{10} = 6; pressão total = 15 bar e WHSV = 4 h^{-1}. Antes de iniciar as reações, os catalisadores foram ativados *in situ* a 500 °C por 1 h sob fluxo de ar (150 mL min^{-1}), depois resfriados a 300 °C e reduzidos com H_2 (500 mL min^{-1}) por 2 h. Os produtos da reação foram analisados em linha por CG-FID (GC-17A, Shimadzu) usando uma coluna de metil silicone da shimadzu (100 m x 0,25 mm x 0,5 µm) nas condições descritas no método ASTM D5134, com identificação dos componentes feita com base na análise do padrão Nafta Supelco 4-8265-U.

Resultados e Discussão

Propriedades Estruturais dos Catalisadores

A eficiência da calcinação na remoção da amônia em ambas as amostras foi verificada por FTIR e TG/DTA. A análise de RMN de ^{27}Al mostrou que no caso da zeólita HBEA 95,4 % dos átomos de Al estão na rede zeolítica e a razão Si/Al da rede apresentou um valor de 9,1. Já a zeólita HUSY mostrou 50,6 % de Al tetraédrico e razão Si/Al da rede de 4,3 (Tabela 1).

O espectro de DRIFTS da zeólita HBEA desidratada (Figura 1) apresenta, além dos clássicos sinais de grupos hidroxila nas pontes Si-O(H)-Al (3602 cm^{-1}) e de grupos SiOH diferentes (3738 cm^{-1}), bandas em: (i) 3665 e 3649 cm^{-1}, as quais têm sido assinaladas a grupos AlOH de sílica-alumina fora da rede e em (ii) 3775 cm^{-1}, assinalada como grupos OH de sítios de Al parcialmente hidrolisados, ligados á rede por duas ou três ligações com átomos de oxigênio (23-25). Uma banda larga entre 3700 e 3300 cm^{-1} foi assinalada como grupos silanóis fazendo pontes de hidrogênio e está relacionada com a alta densidade de defeitos na estrutura da zeólita beta (26). Já a zeólita HUSY apresenta uma banda em 3735 cm^{-1}, relacionada a diversos grupos SiOH, e uma banda larga e intensa com ombros em 3642, 3589 e 3566 cm^{-1}. Zeólitas USY são obtidas por tratamento hidrotérmico, e esse tratamento leva a formação de novas espécies, mudanças na superfície e, conseqüentemente, novas bandas (27-29).

Tabela 1. Resultados das análises estruturais das amostras.

Amostra	$(Si/Al)_{total}$[a]	$(Si/Al)_{rede}$	% de Al_{Td}
HUSY	2,2 ± 0,1	4,3	50,6
HBEA	8,7 ± 0,1	9,1	95,4

a – Calculada por ICP-AES.

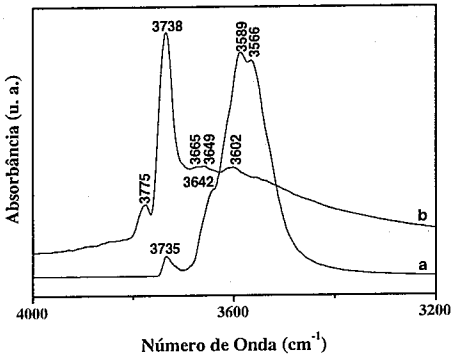


Figura 1. Espectros de DRIFTS das amostras: (a) HUSY e (b) HBEA.

Propriedades Ácidas dos Catalisadores

A acidez de ambos os catalisadores, antes da introdução de Pt, foi determinada por calorimetria de piridina em fase líquida e curvas de DTG (Tabela 2).

Tabela 2. Parâmetros termodinâmicos obtidos dos resultados das análises de TG/DTA e calorimetria em fase líquida.

Amostra	n Py (mmol g^{-1})	$\Delta H_{médio}$ (kJ mol^{-1})
HUSY	0,88	123
HBEA	0,54	76

A zeólita HUSY apresentou um número total de sítios de 0,88 mmol g^{-1} e um $\Delta H_{médio}$ de 123 kJ mol^{-1}. Experimentos de adsorção de piridina mostraram que, na faixa de concentração utilizada no experimento calorimétrico, toda piridina adicionada é adsorvida pelo catalisador. Desse modo, é possível observar na titulação calorimétrica duas populações de forças diferentes: (i) uma com calores de interação maiores que 130 kJ mol^{-1} e (ii) outra entre 130 e 100 kJ mol^{-1}. A curva de DTG (Figura 2) dessa amostra mostrou que a dessorção de piridina ocorre em duas etapas com máximos em 622 e 801 °C. O espectro de FTIR após adsorção de Py mostrou apenas bandas relativas à acidez de Brønsted (1541 e 1490 cm^{-1}). Esses resultados, junto com os dados de RMN de ^{27}Al, indicam que os átomos de Al fora da rede não estão na forma de ácidos de Lewis. Liu e colaboradores (27), reportaram a formação de grupos Si-O(H)-Al em uma fase amorfa dentro das cavidades da zeólita USY. Já a zeólita H-BEA apresentou 0,54 mmol g^{-1} de sítios e uma entalpia média de 76 kJ mol^{-1}. Calcinações intermediárias seguidas de FTIR mostraram que os sítios mais fortes dessa zeólita são de Lewis (máximo de dessorção em 603 °C) e os mais fracos de Brønsted (410 °C). A curva calorimétrica também evidenciou duas populações distintas: (i) uma com calores de interação entre 100 e 70 kJ mol^{-1}; e (ii) outra com calores inferiores a 70 kJ mol^{-1}. O espectro de FTIR após adsorção de Py evidenciou bandas relativas a acidez de Brønsted e de Lewis (1491 e 1452 cm^{-1}).

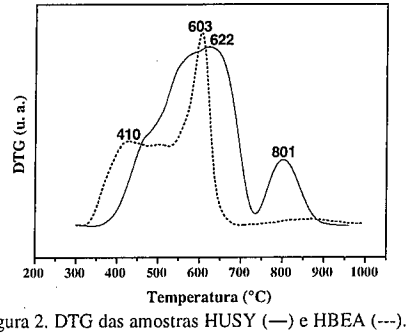


Figura 2. DTG das amostras HUSY (—) e HBEA (---).

Conversão do n-Decano

Apesar de diferenças na natureza, quantidade e força dos sítios, ambos os catalisadores bifuncionais apresentaram desempenhos bastante similares, tanto em conversão (Tabela 3 e Figura 3), quanto em seletividade e estabilidade à desativação.

Ambos apresentaram estabilidade à desativação a 15 bar, alta atividade para o hidrocraqueamento e baixa seletividade para produção de isômeros de C_{10} durante as três horas de reação. Já para as zeólitas sem Pt obteve-se valores mais baixos de conversão (Tabela 3), quando comparados aos catalisadores Pt/HUSY e Pt/HBEA. No entanto, HUSY e HBEA mostraram valores de I/C muito superiores aos respectivos catalisadores bifuncionais (vide Tabela 3).

Tabela 3. Dados da transformação do n-C_{10} após 3 h de reação.

Amostras	Pt/HUSY	HUSY	Pt/HBEA	HBEA
Conversão (%)	81,7	70,9	83,0	35,0
[i-C]/[C_{10} conv][a]	0,4	0,7	0,4	0,5
[C]/[C_{10} conv][b]	1,0	0,5	1,0	0,8
I/C[b]	0,001	1,167	0,002	0,147

a – i-C = total de ramificados; b – C = produtos leves; I = i-C_{10}.

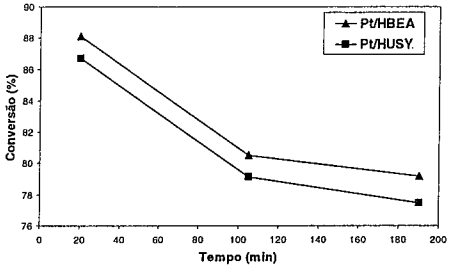


Figura 3. Conversão das zeólitas Pt/HUSY e PT/HBEA em função do tempo de reação.

Isso é devido ao fato que, se por um lado as constantes de velocidade para as sucessivas etapas de isomerização não são muito diferentes, por outro, quanto maior o grau de substituição do decano, maior a taxa de craqueamento (8). Na distribuição de produtos, observou-se que para as zeólitas Pt/HUSY e Pt/HBEA, os isômeros formados são em sua grande maioria mono-ramificados (M). Já as zeólitas sem Pt mostram uma maior quantidade de isômeros di e tri-ramificados. Esses resultados indicam que a presença de Pt nas zeólitas, devido a sua atividade de hidrogenólise e de isomerização próprias, provoca uma estabilização dos sítios ácidos mais fortes, tornando-os ativos por mais tempo. Desse modo, devido à presença de sítios ácidos fortes, o carbocátion formado pode sofrer várias reações de isomerização antes de dessorver, o que reduz o número de isômeros mono-ramificados e aumenta a velocidade de craqueamento. Isso explicaria não só a maior atividade da zeólita HUSY, como também sua alta seletividade para isômeros de C_{10}.

As Figuras de 4 a 7 mostram comparações entre a distribuição dos produtos da reação para todos os catalisadores. Os mecanismos de isomerização e craqueamento de alcanos são relativamente simples. As isomerizações ocorrem por saltos de grupos alquila ou através de intermediários ciclopropanos protonados. Já as reações de craqueamento são produzidas por cisões na posição β em relação à carga dos carbocátions formados (30). A análise da distribuição dos produtos mais leves (gerados pelo craqueamento) para todas as amostras mostrou que a grande maioria dos produtos de craqueamento é gerada a partir de isômeros di-ramificados, ou seja, os produtos são n-C_5 + i-C_5 e n-C_4 + MC_5, onde M indica um grupo metil. De fato, em ambas as zeólitas sem Pt, os isômeros di-ramificados aparecem em maior concentração. A conversão global e, em particular, o craqueamento do n-decano mostraram a mesma ordem: Pt/HBEA ≈ Pt/HUSY > HUSY > HBEA. Já para a isomerização observou-se: HUSY > HBEA > Pt/HBEA > Pt/HUSY. A menor atividade da zeólita HBEA em conversão, craqueamento e isomerização está relacionada com as diferenças de acidez entre ambos os catalisadores.

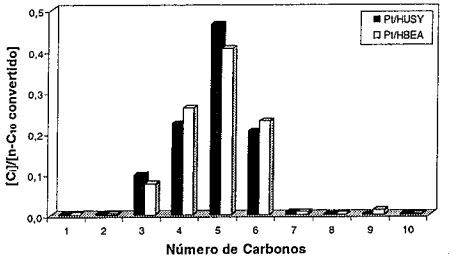


Figura 4. Perfis de distribuição dos produtos de hidroisomerização-craqueamento do n-C_{10} para as zeólitas Pt/HUSY e Pt/HBEA após 3 h de reação.

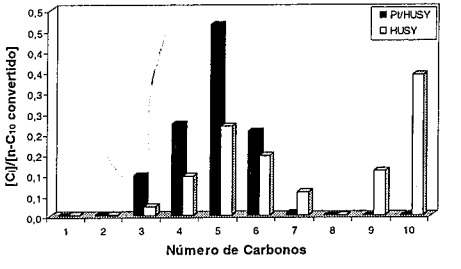


Figura 5. Perfis de distribuição dos produtos de hidroisomerização-craqueamento do n-C_{10} para as zeólitas Pt/HUSY e HUSY após 3 h de reação.

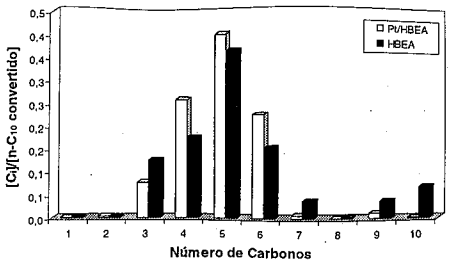


Figura 6. Perfis de distribuição dos produtos de hidroisomerização-craqueamento do n-C_{10} para as zeólitas Pt/HBEA e HBEA após 3 h de reação.

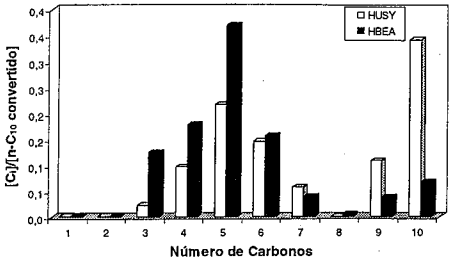


Figura 7. Perfis de distribuição dos produtos de hidroisomerização-craqueamento do n-C_{10} para as zeólitas HUSY e HBEA após 3 h de reação.

Conclusões

Os catalisadores Pt/HUSY e Pt/HBEA têm alta atividade para o craqueamento, mas tem seletividade praticamente nula para a isomerização direta do n-C_{10}. A caracterização da acidez da zeólita HUSY apresentou apenas sítios de Brønsted, apesar da alta quantidade de átomos de Al fora da rede. Já a zeólita BEA apresentou tanto acidez de Lewis quanto de Brønsted, sendo que este último se mostrou mais fraco que os sítios da HUSY. A conversão de n-C_{10} nas zeólitas sem Pt foi inferior as correspondentes bifuncionais, mas ambas apresentaram maior seletividade para isômeros de C_{10}. A presença de Pt nas amostras levou a catalisadores mais resistentes à desativação. Os resultados indicaram que a Pt, ao limitar a formação de coque, torna os sítios ácidos fortes ativos por mais tempo, fazendo com que os isômeros mono-ramificados sejam transformados em di e tri-ramificados e então craqueados mais rapidamente. Apesar da diferença de força dos sítios entre as duas zeólitas, isto não provocou grandes diferenças nas taxas de conversão e na distribuição dos produtos dos catalisadores bifuncionais. Já para as amostras sem Pt observou-se uma correlação entre acidez e conversão.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES/PQI, FINATEC, FINEP-CTPetro, FINEP-CTInfra, UnB-IQ, FAPDF/SCDT/CNPq, MCT e a RECAT.

Referências Bibliográficas

1. A. Corma *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
2. A. Corma *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
3. M. Guisnet; P. Magnoux *Catal. Today* **1997**, *36*, 477.
4. R.A. Comelli; S.A. Canavese; C.A. Querini; N.S. Fígoli *Appl. Catal. A* **1999**, *182*, 275.
5. P.B. Weisz *Adv. Catal.* **1962**, *13*, 137.
6. M. Guisnet *Polish J. Chem.* **2003**, *77*, 637.
7. J.W. Ward *Fuel Process. Technol.* **1993**, *35*, 55.
8. F. Alvarez; F.R. Ribeiro; G. Pérot; C. Thomazeau; M. Gusnet *J. Catal.* **1996**, *162*, 179.
9. J. Weitkamp *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1982**, *21*, 550.
10. R.J. Taylor; R.H. Petty *Appl. Catal. A* **1994**, *119*, 121.
11. G. Giannetto, *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
12. V. Simões; M.H. Jordão; E. Valencia; A. Montes; D. Cardoso in Anais do 10° Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, Vol. 3, 144.
13. H. Hosoya *Croat. Chem. Acta* **2002**, *75*, 433.
14. J.A. Van Leeuwen; R.J. Jonker; R. Gill; *Chemometrics Intelligent Lab. Systems* **1994**, *25*, 325.
15. G. Pérot; V. Lemberton; M. Guisnet *Bull. Soc. Chim. France* **1976**, 1657.
16. M. Guisnet; F. Alvarez; G. Giannetto; G. Pérot catal. Today **1987**, *1*, 415.
17. J.M. Parera; J.M. Grau *Appl. Catal. A* **1997**, *162*, 17.
18. J.A. Dias; E. Caliman; S.C.L. Dias; M. Paulo; A.T.C.P. de Souza *Catal. Today* **2003**, *85*, 39.
19. S.C.L. Dias; J.L. Macedo; J.A. Dias *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5574.
20. J.L. Macedo; S.C.L. Dias; J.A. Dias *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 119.
21. J.L. Macedo; S.C.L. Dias; J.A. Dias *J. Thermal Anal. Calorimetry* **2005**, a ser submetido.
22. P. Bodart; J.B. Nagy; G. Debras; Z. Gabelica; P.A. Jacobs *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 5183.
23. I. Kiricsi; C. Flego; G. Pazzuconi; W.O. Parker; R. Millini; C. Perego; G. Bellusi *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4672.
24. C. Yang; Q. Xu *Zeolites* **1997**, *19*, 404.
25. A. Vimont; F. Thibault-Starzyk; J.C. Lavalley *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 286.
26. C. Jia; P. Massiani; D. Barthomeuf *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3659.
27. X. Liu; R.E. Truitt; G.D. Hodge *J. Catal.* **1998**, *176*, 52.
28. P.A. Jacobs; J.B.Uytterhoeven *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1973**, *2*, 373.
29. P.O. Fritz; J.H. Lunsford *J. Catal.* **1989**, *118*, 85.
30. G. Giannetto; G. Perot; M. Guisnet *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.* **1986**, *25*, 481.

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

Influência da composição da mistura reagente na síntese de zeólitas a partir de xisto retortado.

***Denise Maria Malachini Miotto e Nádia Regina Camargo Fernandes Machado.**

*Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Bloco D-90, Av. Colombo 5790, Campus Universitário, CEP: 87020-900, Zona 07, Maringá – PR – Brasil. *E-mail: denisemmm@deq.uem.br.*

Resumo-Abstract

O subproduto sólido do processamento de xisto (PETROBRAS - SIX) foi utilizado como matéria-prima para síntese de materiais zeolíticos compostos de zeólitas A e X. O procedimento de síntese adotado foi a fusão alcalina seguida de refluxo, utilizando-se três composições de mistura reagente. Dentre os produtos de síntese, dois materiais foram selecionados para posterior análise química, estrutural e morfológica. O composto (1) foi obtido a partir da composição $3SiO_2$. Al_2O_3. $5{,}7Na_2O$. $228H_2O$ após 2h30min de refluxo, apresentando a maior cristalinidade quanto à zeólita X, enquanto o composto (2), produzido com a composição $3SiO_2$. Al_2O_3. $10{,}5Na_2O$. $325H_2O$ após 30min de refluxo, obteve o material com maior teor de zeólita A. Os produtos de síntese foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (RMN) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que todo Si e Al presentes nos materiais zeolíticos formados estão sob a forma cristalina, e as micrografias dos produtos indicaram que as condições de refluxo favoreceram a nucleação e o crescimento dos cristais, produzindo estruturas zeolíticas em curto período de tempo e com grande distribuição de tamanho de partículas.

The solid by-product of the oil shale processing (PETROBRAS - SIX) was used as raw material to synthesize zeolite-type materials composed of Na-A and -X zeolites. The synthesis procedure was the alkaline fusion followed by refluxing, with three different starting material compositions. Among the synthesis products, two materials were selected for subsequent chemical, structural and morphological analysis. The compound (1) was obtained from the composition $3SiO_2$. Al_2O_3. $5.7Na_2O$. $228H_2O$ after 2h30min of refluxing, presenting the largest Na-X zeolite crystallinity, while the compound (2), produced with the composition $3SiO_2$. Al_2O_3. $10.5Na_2O$. $325H_2O$ after 30min of refluxing, obtained the material with the largest Na-A zeolite content. The synthesis products were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), ^{29}Si nuclear magnetic resonance (NMR) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that all Si and Al present in the zeolite-type compounds were in the crystalline form, and the SEM micrographs of the products indicated that the refluxing conditions favored the crystals nucleation and growth, producing zeolite structures in short period of time and with large particles size distribution.

Introdução

Os xistos oleígenos são normalmente utilizados como fonte alternativa de energia associada à produção de óleo por pirólise. No Brasil, o termo xisto é também utilizado para caracterizar rochas do tipo folhelhos pirobetuminosos que contêm, disseminado em sua matriz mineral, um complexo orgânico denominado querogênio, que se decompõe sob o efeito do calor produzindo óleo e gás (1).

Atualmente, no complexo industrial de beneficiamento de xisto em São Mateus do Sul – PR – Brasil (PETROBRAS - SIX) 6600 ton/dia de xisto cru são pirolisados a 500°C em atmosfera inerte, gerando cerca de 6000 ton/dia de xisto retortado como subproduto (90% em peso do xisto cru processado). Esse resíduo sólido representa prejuízo à economia do processo PETROSIX. Desta forma, torna-se necessária uma estratégia de disposição e utilização desse material (2, 3).

A composição mineralógica e a estrutura lamelar do xisto retortado são semelhantes às das argilas, minerais comumente usados como matéria-prima em síntese de zeólitas. Este fato motivou a presente investigação de síntese de zeólitas a partir de xisto retortado (4). Os procedimentos de síntese hidrotérmica através de transformações de zeólitas e outros silicatos naturais têm sido utilizados fundamentalmente devido à busca de fontes baratas de silício e alumínio. As matérias-primas mais utilizadas são cinzas residuais da combustão do carvão mineral, vidro vulcânico, cinzas vulcânicas, perlita, caulim e zeólitas naturais (5).

Chang e Shih (6) sintetizaram zeólitas A e X a partir de três diferentes cinzas de carvão mineral. Os experimentos seguiram uma metodologia de fusão alcalina seguida de tratamento hidrotérmico. A principal fase cristalina produzida foi a zeólita X, e quando da adição de hidróxido de alumínio hidratado ao meio reagente houve preferencialmente a formação de zeólita A. Inada *et al.* (7) converteram cinzas de carvão mineral com diferentes razões Si/Al em zeólitas Na-P1 e/ou hidroxissodalita (HS) através de tratamento hidrotérmico alcalino. A zeólita Na-P1 formou-se a partir da cinza rica em sílica e em concentração moderada de NaOH, enquanto a hidroxissodalita foi produzida sob elevada concentração de NaOH e baixa concentração de sílica. Novembre *et al.* (8) estudaram a síntese de zeólitas NaX e hidroxissodalita a partir de rochas vulcânicas naturalmente zeolitizadas. As sínteses foram realizadas em condições hidrotérmicas, com a formação da fase NaX em períodos de cristalização de até 500h, sendo então substituída por uma fase mais estável, a hidroxissodalita. Sawabkeh *et al.* (3) converteram cinzas de xisto proveniente da Jordânia em zeólitas Na-P1 por meio de ativação hidrotérmica alcalina. Os materiais sintetizados foram utilizados para remoção de cádmio e chumbo de águas residuais por troca iônica.

O objetivo deste estudo foi sintetizar zeólitas A e X a partir de xisto retortado pré-tratado, utilizando três composições da mistura reagente distintas. Os produtos de síntese foram caracterizados por difração de raios X, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si.

Experimental

O material de partida foi o xisto retortado do processo PETROSIX. O pré-tratamento do xisto retortado consistiu nos tratamentos mecânico, térmico e ácido. No tratamento mecânico, o xisto retortado foi triturado e peneirado em partículas menores do que 0,044mm. Em seguida, no tratamento térmico, o material foi calcinado a 800°C por 4h para remover a matéria orgânica incorporada. Finalmente, o xisto retortado calcinado foi lixiviado com HCl (5mol/L) em refluxo por 4h, para remover o ferro que compete com o alumínio na formação dos tetraedros da estrutura zeolítica durante a síntese. A composição química do xisto retortado após pré-tratamento foi determinada por espectrometria de emissão por plasma em Espectrômetro VISTA Varian.

Baseado no trabalho de Farzaneh *et al.* (9), o procedimento de síntese adotado foi fusão alcalina seguida de refluxo, utilizando-se três composições distintas:

(a) $3SiO_2.\ Al_2O_3.\ 4{,}2Na_2O.\ 256H_2O$
(b) $3SiO_2.\ Al_2O_3.\ 5{,}7Na_2O.\ 228H_2O$
(c) $3SiO_2.\ Al_2O_3.\ 10{,}5Na_2O.\ 325H_2O$

A mistura inicial (xisto retortado calcinado e lixiviado + Al_2O_3 (Catapal B, Sasol) + NaOH (Laborclin)) foi aquecida a 350°C em ar por 2h. O material fundido resultante foi resfriado e misturado completamente em água ultrapura Milli-Q por 1h. O gel de aluminossilicato amorfo obtido foi submetido à cristalização em refluxo a 100°C por diferentes períodos de tempo: 30min, 1h30min, 2h30min, 3h30min e 6h. Os produtos sólidos foram filtrados, lavados e secos a 100°C por 24h.

Os produtos de síntese foram identificados por difração de raios X, utilizando-se um Difratômetro Rigaku Miniflex com radiação Cu-Kα filtrada com Ni. A composição química dos materiais zeolíticos com maior cristalinidade foi determinada por fluorescência de raios X em Equipamento MagiX PRO Philips e a razão Si/Al estrutural foi calculada por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si com rotação do ângulo mágico em Espectrômetro Mercury Plus BB 300MHz Varian. A morfologia dos cristais foi observada por microscopia eletrônica de varredura em Microscópio Steroscan 440 Leica.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a composição química do xisto retortado antes e após o pré-tratamento. Os tratamentos térmico e ácido foram eficientes, resultando em um material com nível muito baixo (2,3%) de matéria orgânica remanescente, e com redução significativa (87%) do teor de Fe_2O_3, apesar de uma indesejável redução do teor de Al_2O_3.

Tabela 1. Composição química do xisto retortado.

Componente (% p/p)	Xisto retortado cru	Xisto retortado calcinado e lixiviado
SiO_2	56,1	79,7
Al_2O_3	13,9	11,0
Fe_2O_3	6,4	0,83
CaO	2,6	0,62
MgO	2,1	0,95
Na_2O	1,6	1,7
K_2O	2,9	2,2
Perda ao fogo	14,0	2,3

Ghosh *et al.* (10) definiram a porcentagem de cristalinidade de uma amostra sintetizada como a razão entre a área de um pico de difração do produto sintetizado e a área do mesmo pico de difração de uma amostra padrão. Gianetto *et al.* (5) consideraram a cristalinidade uma razão entre a intensidade do pico de difração da amostra e a intensidade do pico de difração do padrão, podendo ser calculada através do produto entre três termos: o fator de escala dos difratogramas, o fator de largura dos difratogramas e a razão entre as somatórias das alturas dos picos de difração da amostra e do padrão. Os fatores de escala e largura são, em geral, próximos da unidade, o que torna possível uma simplificação no cálculo da cristalinidade, sendo determinada pela relação entre a somatória das alturas dos picos de difração da amostra e a somatória das alturas dos picos de difração do padrão.

Nesse trabalho foram tomados como característicos os picos de difração definidos nas Figuras 1 e 2 referentes aos padrões de raios X das zeólitas comerciais A e X, respectivamente, utilizadas como amostras padrões.

As cristalinidades relativas dos materiais zeolíticos obtidos foram calculadas pela Equação 1, definida por Gianetto *et al.* (5), somando-se as alturas dos picos tomados nos difratogramas de raios X, e os valores calculados estão apresentados na Tabela 2.

$$\%\text{Cristalinidade} = \left(\frac{\sum \text{intensidade dos picos DRX amostra}}{\sum \text{intensidade dos picos DRX padrão}}\right) \times 100 \qquad (1)$$

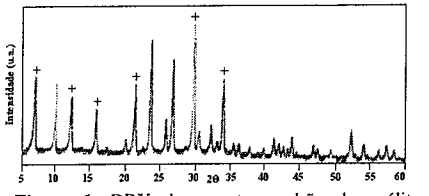


Figura 1. DRX da amostra padrão de zeólita A comercial. (+) Picos característicos utilizados no cálculo da cristalinidade

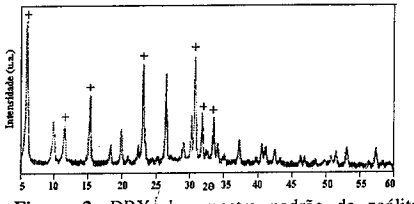


Figura 2. DRX da amostra padrão de zeólita X comercial. (+) Picos característicos utilizados no cálculo da cristalinidade.

Alguns picos de elevada intensidade não foram analisados devido à proximidade com os picos de difração do xisto retortado (material de partida) e de outra fase zeolítica, também formada, a hidroxissodalita.

Os produtos obtidos a partir da composição (a) (Figura 3) apresentaram baixa cristalinidade e grande quantidade de quartzo (SiO_2) proveniente do xisto retortado, não havendo formação das fases zeolíticas desejadas antes de 2h30min de refluxo. Esses resultados se devem, provavelmente, ao baixo teor de Na_2O, aliado a elevada quantidade de H_2O, tornando a mistura reagente muito diluída e pouco reativa.

Tabela 2. Cristalinidade relativa dos produtos.

Produtos de síntese		% Cristalinidade	
		Zeólita A	Zeólita X
Composição (a)	30min	0,0	0,0
	1h30min	0,0	0,0
	2h30min	12,7	0,0
	3h30min	19,0	0,0
	6h	19,3	12,8
Composição (b)	30min	18,2	15,3
	1h30min	32,2	43,6
	2h30min	31,4	60,8
	3h30min	31,1	34,6
	6h	30,9	24,6
Composição (c)	30min*	40,4	27,8
	1h30min*	35,4	13,9
	2h30min*	32,8	13,5
	3h30min*	22,1	15,8
	6h*	20,0	11,0

* Presença da fase hidroxissodalita

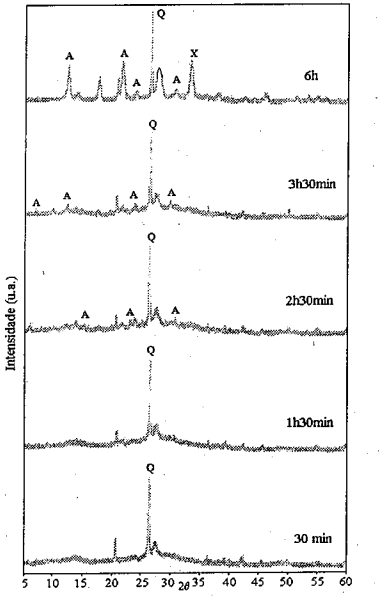


Figura 3. DRX dos produtos a partir da composição (a). **Q:** quartzo (xisto retortado); **A:** zeólita A; **X:** zeólita X.

Na Figura 4, a maior concentração de Na_2O da composição (b) aumentou o teor de hidroxilas em solução, que exerceram a função de agentes mineralizadores, produzindo materiais mais cristalinos e predominantemente faujasíticos. A formação da zeólita X foi influenciada, sobretudo, pela fusão alcalina, e também pelo tempo de contato entre as fases amorfa e cristalina sob refluxo, enquanto a zeólita A, quando formada, manteve-se estável independente do tempo de cristalização, sendo limitada pela concentração de alumina na mistura reagente, como verificado por Chang e Shih (6). O material zeolítico mais cristalino foi obtido após 2h30min de refluxo, com cristalinidade relativa de 31,4% de zeólita A e 60,8% de zeólita X.

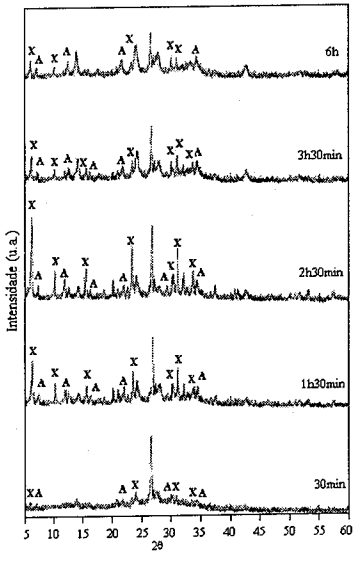


Figura 4. DRX dos produtos a partir da composição (b). **A:** zeólita A; **X:** zeólita X.

Utilizando-se a composição (c), com a mais alta concentração de Na_2O, verificou-se uma redução na formação da estrutura faujasita, sendo favorecida a produção da zeólita A em períodos de refluxo mais curtos e da hidroxissodalita, uma fase mais estável, após períodos de cristalização mais longos, como indicado na Figura 5. Esses resultados concordam com as observações encontradas por Novembre *et al.* (8). A elevada reatividade da mistura reagente favoreceu a formação das fases desejadas, zeólitas A e X, em apenas 30min de refluxo, com cristalinidade relativa de 40,4% de zeólita A e 27,8% de zeólita X.

A zeólita hidroxissodalita obtida não foi considerada um produto desejado porque apresenta abertura de poros muito pequena quando comparada à abertura das zeólitas A e X.

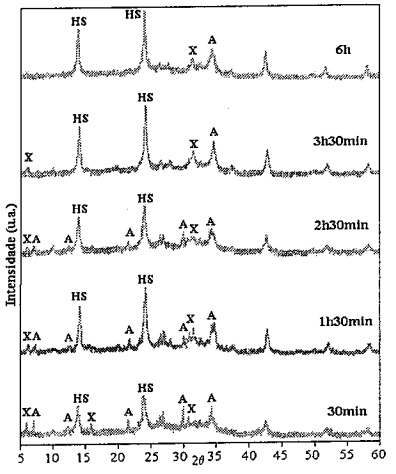


Figura 5. DRX dos produtos a partir da composição (c). **A:** zeólita A; **X:** zeólita X; **HS:** zeólita hidroxissodalita.

O material zeolítico obtido a partir da composição (b) após 2h30min de refluxo, denominado composto (1), e aquele obtido utilizando-se a composição (c) após 30min de refluxo, denominado composto (2), foram analisados química, estrutural e morfologicamente.

Em zeólitas, todos os átomos de Si estão ligados via ligação de oxigênio com quatro outros átomos T (Al ou Si). Desta forma, existem cinco unidades estruturais diferentes Si(nAl) em torno de um núcleo de Si em um centro tetraédrico SiO_4. Considerando os sítios Si(nAl) cristalograficamente equivalentes, o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de uma zeólita pode possuir de um até cinco possíveis ambientes Si(nAl) na estrutura zeolítica. Em geral, sinais diferentes surgem no espectro de ^{29}Si-RMN de zeólitas para diferentes ambientes Si(nAl), e a razão quantitativa de átomos de Si e Al tetraedrais no esqueleto da zeólita pode ser diretamente calculada a partir da intensidade dos picos dos sinais Si(nAl), de acordo com a Equação 2, onde I_n refere-se à intensidade do pico do sinal Si(nAl) (11).

$$Si/Al = \frac{\sum_{n=0}^{4} I_n}{\sum_{n=0}^{4} 0.25 \times n \times I_n} \qquad (2)$$

Os espectros de ^{29}Si-RMN dos compostos (1) e (2) estão apresentados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

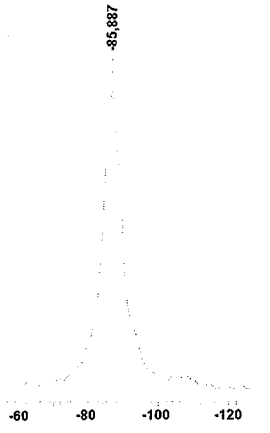


Figura 6. ^{29}Si-RMN do Composto (1).

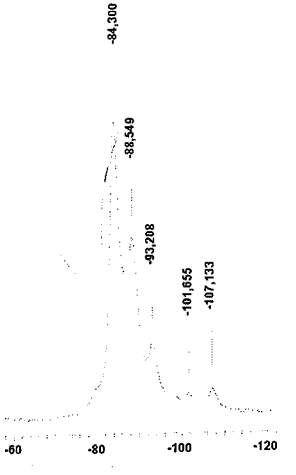


Figura 7. ^{29}Si-RMN do Composto (2).

As razões Si/Al globais dos compostos (1) e (2) foram calculadas a partir das composições químicas determinadas por fluorescência de raios X (Tabela 3), enquanto as razões Si/Al estruturais foram calculadas utilizando-se a Equação 2. A Tabela 4 apresenta os parâmetros calculados e mostra que as razões Si/Al global e estrutural são praticamente iguais, indicando que todo Si e Al presentes nos compostos constituem os tetraedros da estrutura cristalina das zeólitas formadas. Os valores obtidos estão de acordo com o esperado, uma vez que os compostos (1) e (2) consistem em misturas de zeólitas A e X, e sua razão Si/Al não poderia ultrapassar 1,5.

Tabela 3. Composição química dos compostos (1) e (2).

Componente (%p/p)	Composto (1)	Composto (2)
SiO_2	46,2	41,9
Al_2O_3	29,5	30,7
Fe_2O_3	0,48	0,47
CaO	0,46	0,58
MgO	0,32	0,41
Na_2O	13,4	14,8
K_2O	0,52	0,19
Perda ao fogo	8,6	10,3

Tabela 4. Razão Si/Al global e estrutural dos compostos (1) e (2).

Produtos de síntese	Razão Si/Al	
	Global (FRX)	Estrutural (MAS-RMN 29Si)
Composto (1)	1,33	1,32
Composto (2)	1,19	1,16

As micrografias dos compostos (1) e (2) estão apresentadas nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

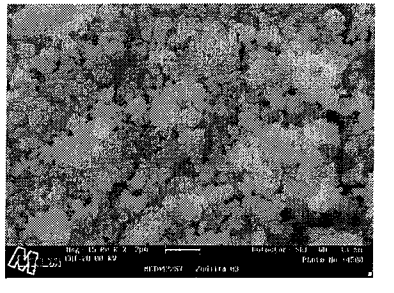


Figura 8. MEV do Composto (1) ampliada 15000 vezes.

Estudos cinéticos sobre a síntese de zeólitas indicam que a formação das estruturas cristalinas se resume basicamente em três eventos: um período de indução ou nucleação, o crescimento acelerado dos cristais, e uma desaceleração no crescimento. Durante o período de indução são formados e desaparecem núcleos de aluminossilicatos de diferentes tipos, e isso ocorre até que uma família de núcleos particulares exceda um tamanho crítico. A partir desse momento, os núcleos começam a crescer espontaneamente e aumentam de tamanho com o tempo. O crescimento acelerado dos cristais, assim como o número dos mesmos, aumenta devido a um aumento na velocidade de consumo dos nutrientes químicos presentes no gel de síntese. Finalmente, com a diminuição dos nutrientes químicos, a velocidade de cristalização diminui progressivamente até parar (5).

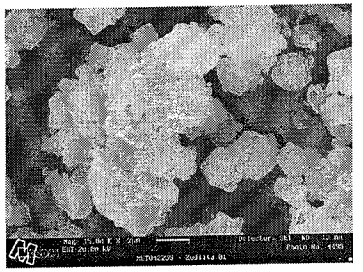


Figura 9. MEV do Composto (2) ampliada 15000 vezes.

A grande distribuição de tamanho de partículas dos materiais sintetizados (Figuras 8 e 9) mostra que a nucleação e o crescimento dos cristais ocorreram simultaneamente e com grande velocidade, provavelmente devido às condições favoráveis do refluxo (concentração do gel de síntese, temperatura e agitação), tendo em vista o curto período de tempo necessário para a formação das estruturas zeolíticas. A maior concentração de hidroxilas na composição (c) acelerou a indução dos núcleos zeolíticos, produzindo fases mais estáveis (hidroxissodalita) em curto período de cristalização. O composto (2) (Figura 9), submetido ao refluxo por apenas 30min, apresentou ainda traços da estrutura lamelar do xisto retortado pré-tratado, enquanto o composto (1) (Figura 8), após 2h30min de cristalização, apresentou cristais maiores e mais bem definidos.

Conclusões

Materiais zeolíticos compostos por zeólitas A e X foram obtidos a partir de xisto retortado pré-tratado pelo procedimento de fusão alcalina seguida de refluxo, utilizando-se três composições de mistura reagente. Com a composição (a), menos reativa, houve apenas uma incipiente formação das fases cristalinas desejadas. A partir da composição (b), com maior concentração de hidroxilas, a fase predominantemente formada foi a zeólita X, seguida pela zeólita A, cujo teor manteve-se praticamente constante independente do tempo de refluxo. A composição (c), com a maior concentração de Na_2O, produziu preferencialmente zeólita A, apresentando menores teores de zeólita X. Entretanto, em períodos mais longos de refluxo essas fases foram transformadas em hidroxissodalita, uma fase mais estável e indesejada. Dentre os produtos de síntese, dois materiais foram selecionados para posterior análise química, estrutural e morfológica. O composto (1), obtido a partir da composição (b) após 2h30min de refluxo (31,4% de zeólita A e 60,8% de zeólita X), e o composto (2), produzido com a composição (c) após 30min de refluxo (40,4% de zeólita A e 27,8% de zeólita X).

A partir dos resultados de fluorescência de raios X e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si verificou-se que todo Si e Al presentes no material sintetizado estão sob a forma cristalina, constituindo os tetraedros das estruturas zeolíticas. A nucleação e o crescimento dos cristais zeolíticos ocorreram com grande velocidade, decorrente das condições de refluxo favoráveis, produzindo estruturas zeolíticas em curtos períodos de cristalização e resultando em grande distribuição de tamanho de partículas.

Os resultados apresentados mostram um potencial aproveitamento do resíduo do processo PETROSIX, agregando valor a esse material e produzindo compostos zeolíticos com possível utilização como trocadores iônicos e adsorventes de baixo custo e fácil preparação.

Agradecimentos

As autoras agradecem ao CNPQ pelo apoio financeiro, ao DEQ/UFSCar pelas análises de DRX, ao DQI/UEM pelas análises de ^{29}Si-RMN e à PETROBRAS pelo xisto retortado.

Referências Bibliográficas

1. P. S. Santos, *Tecnologia de Argilas aplicada às Argilas Brasileiras,* Editora da Universidade de São Paulo, 1ªEd., Vol. 1, São Paulo, 1975.
2. web site: http://www.incubadora-its.com.br
3. R. Shawabkeh; A. Al-Harahsheh; M. Hami; A. Khlaifat. *Fuel.* **2004**, 83, 981.
4. D. M. M. Miotto; N. R. C. Fernandes Machado in Anais do XIX Simpósio Iberoamericano de Catálisis, Mérida, 2004, P110, 2387.
5. G. Gianetto; A. Montes; G. Rodríguez, *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales,* 2ª Ed., Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.
6. H. Chang; W. Shih. *Industrial and Engineering Chemistry Research.* **2000**, 39, 4185.
7. M. Inada; Y. Eguchi; N. Enomoto; J. Hojo. *Fuel.* **2005**, 84, 299.
8. D. Novembre; B. Di Sabatino; D. Gimeno; M. Garcia-Vallès; S. Martinez-Manent. *Microporous and Mesoporous Matterials.* **2004**, 75, 1.
9. F. Farzaneh; M. K. Oskooie; M. M. A. Nejad. *Journal of Science Islamic Republic Iran.* **1989**, 1, 23.
10. B. Ghosh; D. Agrawal; S. Bhatia. *Industrial and Engineering Chemistry Research.* **1994**, 33, 2107.
11. J. C. Jansen in *Introduction to Zeolite Science and Practice,* H. Van Bekkum; E. M. Flanigen; J. C. Jansen, editors. Vol. 58, Elsevier, New York, **1991**.

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

Influência da fonte de Ti nas amostras de Ti-MOR com Si/Al=5,25 e 3%Ti

Romilda Fernández, Dilson Cardoso[1]

Laboratório de Catálise, LabCat, Departamento de Engenharia Química

Universidade Federal de São Carlos, 13560 S. Carlos, SP, Brasil, Fax: (16)3351-8266.[1]dilsoncardoso@power.ufscar.br

Resumo-Abstract

A incorporação do Ti na estrutura MOR via síntese hidrotérmica requer uma certa quantidade de alumínio; pois só assim é possível obter Ti-MOR. A presença de Al no sólido das amostras de Ti-MOR mostrou uma forte influência na atividade e seletividade na oxidação do ciclo-hexeno. A diminuição na quantidade de alumínio pode resultar em catalisadores mais hidrofóbicos e conseqüentemente mais ativos e seletivos na oxidação de hidrocarbonetos. O objetivo deste trabalho é comparar propriedades físico-químicas e catalíticas de Ti-MOR com Si/Al=5,25 e 3% Ti, obtidas por síntese hidrotérmica usando TEOT e H_2TiF_6 como fontes de Ti. Os resultados mostraram a formação da estrutura MOR independente da fonte de Ti utilizada. A incorporação de Ti no sólido da Ti-MOR quando sintetizada com H_2TiF_6 é menor que com TEOT. As espécies de Ti incorporadas na rede do catalisador sintetizado usando H_2TiF_6 são mais ativas na oxidação de ciclo-hexeno.

The incorporation of the Ti in the structure MOR by synthesis hydrothermal requests a certain amount of aluminum; it is only like this possible to obtain the Ti-MOR. The presence of aluminum in the solid it has demonstrated strong influence on the activity and selectivity of containing titanium catalysts. A decrease of the aluminum amount will can result in hydrophobic Ti-MOR samples as more active and selective liquid-phase oxidation catalysts. The purpose of this work is to compare the physical-chemical and catalytic properties of Ti-MOR (Si/Al=5.25) with 3% Ti synthesized using TEOT and H_2TiF_6 as Ti sources. The results showed the formation of the MOR structure using the H_2TiF_6 as the Ti source. The incorporation of Ti in the Ti-MOR structure synthesized using this source is lower than with TEOT. The Ti species incorporated in the catalyst synthesized using H_2TiF_6 are more active in the oxidation of cyclohexene than with TEOT.

Introdução

A incorporação de titânio na rede da peneira molecular de estrutura MFI, realizada por pesquisadores da Enichem em 1983, abriu uma nova linha de pesquisa em catalisadores redox (1). Os resultados mostraram que os átomos de titânio tetraédrico de rede são os responsáveis pelas propriedades únicas observadas nas reações de oxidação de compostos orgânicos, que permitem o uso de peróxido de hidrogênio como agente oxidante (2). Este fato despertou o interesse de pesquisadores no desenvolvimento de catalisadores para oxidação de hidrocarbonetos empregando agentes oxidantes de baixo impacto ambiental, como é o caso do peróxido de hidrogênio, que possam operar de forma eficiente em processos denominados limpos.

A TS-1 é o titano-silicato mais citado na literatura, no entanto a estrutura MFI é pouco eficiente quando empregada nas reações com moléculas orgânicas de diâmetro cinético superior a 5,5 Å, devido ao diâmetro médio dos seus poros. Isto tem incentivado muitos pesquisadores a desenvolverem novos titano-silicatos com estruturas de maior diâmetro de poros como, por exemplo, a BEA, MCM-41 e MOR (3-5).

A incorporação do Ti na estrutura MOR via síntese hidrotérmica requer uma certa quantidade de alumínio; pois só assim é possível obter Ti-MOR (5, 6). A presença de Alumínio no sólido das amostras de Ti-MOR mostrou uma forte influência na atividade e seletividade na oxidação do ciclo-hexeno (7-9). A diminuição na quantidade de alumínio pode resultar em catalisadores mais hidrofóbicos e conseqüentemente mais ativos e seletivos na oxidação de hidrocarbonetos (8).

A incorporação de Ti via síntese hidrotérmica tem sido realizada utilizando ortotitanato de tetraetila (TEOT) como fonte de Ti, um alcóxido que é de alto custo e de difícil manuseio já que possui uma grande facilidade de hidrólise (5, 8). Por outro lado, uma fonte de Ti mais barata e mais estável, o ácido hexafluorotitânico (H_2TiF_6), foi utilizado com sucesso na síntese de Ti-Beta (9), TS-1 (10) e Ti-MOR (11).

Este trabalho tem como objetivo comparar as propriedades físico-químicas e catalíticas de amostras de Ti-MOR com Si/Al=5,25 e 3% Ti, obtidas por síntese hidrotérmica usando TEOT e H_2TiF_6 como fontes de Ti. Verificar a influência das duas fontes de Ti e realizar a avaliação catalítica na oxidação do ciclo-hexeno utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.

Experimental

Síntese.

O procedimento experimental para a síntese da Ti-MOR consistiu na preparação da mistura reacional contendo como fonte de silício a sílica coloidal com 30% de SiO_2 (Nalco 1030), à qual foi adicionada lentamente a fonte de alumínio, a pseudoboehmita (Catapal B). Posteriormente foi adicionada a fonte de sódio (NaOH dissolvido na metade da água necessária), como direcionador de estrutura o diaza-biciclo-[2,2,2]-octano (DABCO, Aldrich, dissolvido no restante de água) e, finalmente, a fonte de titânio: o ácido hexafluorotitânico (H_2TiF_6 60%, Aldrich) ou o TEOT (Aldrich). As misturas reacionais foram agitadas durante 5 horas a temperatura ambiente após o qual o pH (geralmente entre 10 e 11) era aumentado pela adição, gota a gota, de uma solução concentrada de NaOH (10 Molar), até atingir pH~13,7. A fórmula geral da mistura reacional, com Si/Al=5,25; pode ser expressa pela equação (1):

$$0{,}315TiO_2{:}\ 10{,}5\ SiO_2{:}\ Al_2O_3{:}\ DABCO{:}\ 1{,}35\ Na_2O{:}\ 110\ H_2O$$

Após a preparação das misturas, elas foram colocadas em copos de PTFE condicionados em autoclaves de aço inox e levadas para cristalização a 160°C por até 168 horas. Os produtos sólidos foram lavados até pH~9, filtrados e secos a 110°C. Para a obtenção do material sem direcionador, as amostras foram submetidas a calcinação até 540°C em atmosfera inerte e oxidante, conforme procedimento já descrito (11). Para a obtenção do catalisador com menor teor de sódio, realizou-se a troca iônica das amostras calcinadas com uma solução de NH_4Cl a 90°C, seguida por outra calcinação, usando o mesmo procedimento térmico já citado, com a diferença que se usou somente a atmosfera oxidante.

Caracterização.

Após a calcinação, os materiais foram caracterizados utilizando várias técnicas, entre as quais: (a) difração de raios-X, cujas medidas foram realizadas em um aparelho Siemens DCC 500, radiação CuKα, 40kV, 40mA e 2θ na faixa de 2 a 40° com uma velocidade de varredura de 2°/min (b) a determinação do teor de alumínio, sódio, silício e titânio global no sólido foi realizada por espectrometria por indução de plasma, em um aparelho Varian modelo SPECTRA AA640 (c) as micrografias foram obtidas em um microscópio da marca ZEISS, modelo DSM 960 com 30 kV de tensão (d) a espectroscopia por refletância difusa na região do UV-VIS foi utilizada para verificar a incorporação de titânio na rede e também para observar se há a formação de anatase, fase que indica a presença de Ti extra-rede, na faixa de 200 a 400 nm. A obtenção dos espectros foi realizada em um aparelho Varyan Cary 5 usando uma massa constante de 50 mg de amostra.

A avaliação catalítica das amostras foi efetuada empregando-as na oxidação do ciclo-hexeno, utilizando 20 mmoles desse composto, 5 mmoles de peróxido de hidrogênio como oxidante, 100 mg de catalisador e 30mL de acetonitrila como solvente. A oxidação foi realizada a 60°C por 4 horas. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Varian modelo 3400 com detector de ionização de chama e coluna capilar.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra as curvas de cristalinidade das amostras com 0% Ti (M00) e 3% de Ti, sintetizadas utilizando TEOT (T03) e H_2TiF_6 (Ac03) como fonte de Ti, em função do tempo de cristalização. Constata-se a formação da estrutura MOR para todas as amostras, mostrando que é possível sintetizar Ti-MOR utilizando o H_2TiF_6 como fonte de Ti. Também pode se observar que na amostra sem Ti (M00) a estrutura MOR começa a formar com 72 horas de cristalização, no entanto ao se incorporar Ti nas amostras Ac03 e T03, verifica-se um aumento no tempo de indução. Constata-se que a amostra sintetizada com TEOT (T03) apresenta uma maior cristalinidade do que a amostra Ac03.

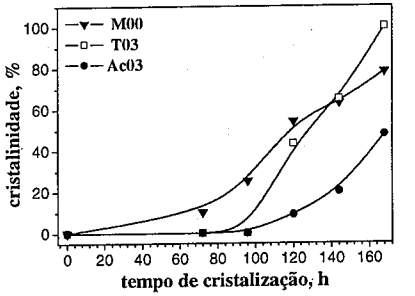


Figura 1. Curvas de cristalinidade das amostras de Ti-MOR com 0 e 3% de Ti, em função do tempo.

A composição química do sólido das amostras mais cristalinas com 0 e 3% de Ti são apresentadas na Tabela 1. Verifica-se que o teor de Ti na amostra sintetizada

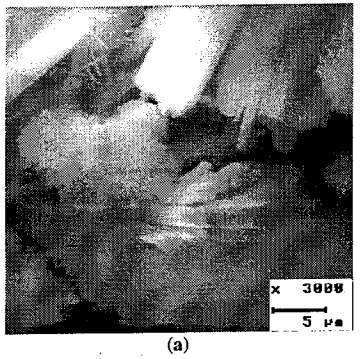
com TEOT (T03) é muito maior que no caso da amostra sintetizada com H_2TiF_6 (Ac03), comportamento semelhante foi observado ao comparar amostras de Ti-Beta (F) e Ti-Beta (OH) (13). Como os valores do pH final e inicial de ambas as misturas reacionais foram semelhantes durante a síntese, é possível que haja uma maior dificuldade na organização da rede zeolítica devido à estabilidade dos complexos de titânio no gel contendo fluoreto.

Na tabela 1, também se observa que o teor de alumínio é menor na amostra Ac03, isso sugere que o Ti e o Al desempenham um papel similar nas sínteses da Ti-MOR, em outras palavras, há uma competição entre estes para se incorporar na rede da estrutura MOR. A competição entre Ti e Al e Ga e Fe também foi observada nos materiais com estrutura MFI e nas sínteses da Ti-Beta (3). Constata-se que a razão Na/Al é de aproximadamente 1.0, o qual sugere que todo alumínio está presente na rede e está sendo neutralizado pelo Na.

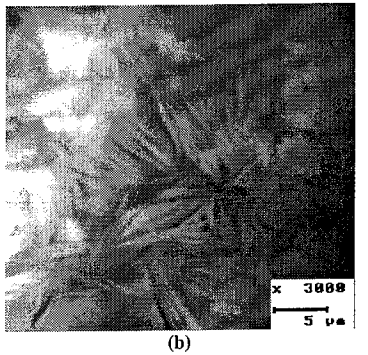
Tabela 1. Composição química dos catalisadores com 0 e 3% deTi

Amostra	100*P_{Ti}	100*P_{Al}	100*P_{Si}	Na/Al
M00	-	17,8	82,2	0,9
T03	2,9	33,1	64,0	0,8
Ac03	1,2	16,1	82,7	0,9

A Figura 2 mostra os resultados de microscopia eletrônica de varredura das amostras com (Ac03) e sem Ti (M00), os cristais de ambas as amostras estão formados por aglomerados de cristalitos com morfologia de agulhas. Essa morfologia de agulhas é uma característica típica da estrutura MOR com razão Si/Al em torno de 5 (14).



(a)



(b)

Figura 2. micrografias de amostras sem (a) M00 e com Ti (b) Ac03.

A Figura 3 apresenta os espectros de UV-VIS dos catalisadores contendo 3% de Ti sintetizados com TEOT (T03) e H_2TiF_6 (Ac03). O espectro mostra a presença de duas bandas, uma em torno de 214nm (**A**) e outra em 260nm (**B**), as quais são atribuídas a espécies de titânio incorporado na rede zeolítica.

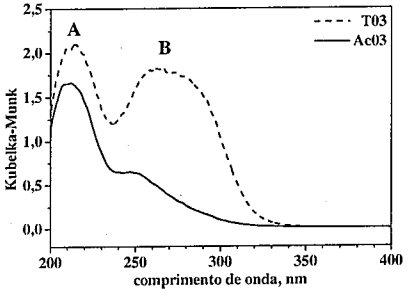


Figura 3. Espectros de UV-VIS dos catalisadores com 3% de Ti.

A banda de absorção na região de 214nm (**A**) é atribuída ao titânio tetracoordenado, o qual está isolado na rede da zeólita (15). Por outro lado, a banda de absorção em 260nm (**B**) é atribuída ao Ti hexacoordenado, que está parcialmente polimerizado formando ligações Ti-O-Ti (16, 17). A presença das duas bandas confirma a existência de espécies de titânio tetra e hexacoordenado de rede para ambas as amostras. Também pode se observar que a intensidade das duas bandas (**A** e **B**) aumenta para a amostra T03, mostrando que há maior quantidade das duas espécies de titânio. Este resultado é esperado, já que a amostra T03 apresentou maior teor de Ti no sólido (Tabela 1). Os espectros da Figura 3 não apresentam a banda de absorção na região de 320nm, a qual é atribuída à presença de titânio extra-rede na forma de anatase. Este resultado indica que não ocorre a formação de titânio extra-rede nas condições de síntese utilizada.

Os catalisadores Ti-MOR foram testados na oxidação do ciclo-hexeno utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante, a fim de comparar a influência da fonte de Ti na atividade e seletividade. A atividade dos catalisadores com 0 e 3% Ti, na oxidação do ciclo-hexeno em função do tempo de reação, são mostrados na Figura 4.

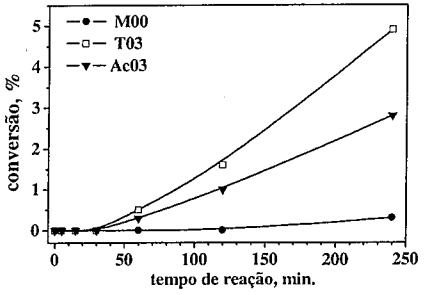


Figura 4. Conversão do ciclo-hexeno usando os catalisadores Ti-MOR.

Observando a Figura 4 constata-se que todos os catalisadores apresentam atividade na oxidação do ciclo-hexeno, inclusive a amostra sem titânio (M00) apresenta atividade, porém uma desprezível. Os valores de conversão apresentados por estes catalisadores são maiores do que as amostras de Ti-MOR com razão Si/Al=3,75 (11, 18). Estes fatos mostram que a diminuição na polaridade contribui no aumento da conversão das moléculas de ciclo-hexeno (19). Constata-se também que a conversão do ciclo-hexeno é muito maior utilizando o catalisador sintetizado com TEOT (T03), esse resultado é coerente, pois a amostra sintetizada com TEOT apresentou maior quantidade de espécies de titânio tetracoordenado na rede (Figura 3).

A Figura 5 mostra a atividade especifica (mol de ciclo-hexeno convertido/mol de Ti*h) em função do tempo de reação. Pode se observar que o catalisador sintetizado com H_2TiF_6 (Ac03) apresentou uma conversão maior por átomo de Ti e aumenta com o tempo de reação. Este resultado leva a crer que apesar da amostra Ac03 apresentar menor teor de Ti no sólido, as espécies presentes nesta amostra são mais ativas que as presentes na amostra T03. Observando o espectro de UV-VIS na Figura 3 para a amostra T03, verifica-se que a banda atribuída ao titânio hexacoordenado é bem maior do que no caso da amostra Ac03.

Os resultados de testes catalíticos mostram que possível obter catalisadores para a oxidação seletiva com espécies de titânio mais ativas utilizando uma fonte de Ti de baixo custo e mais estável como é o H_2TiF_6.

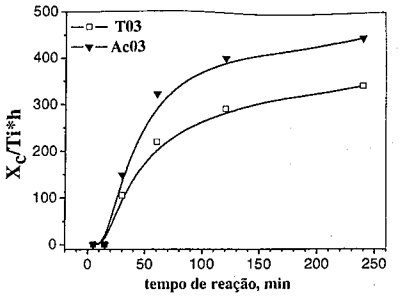
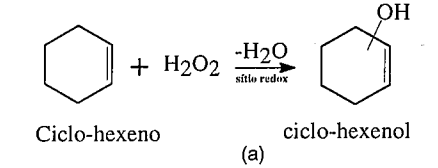
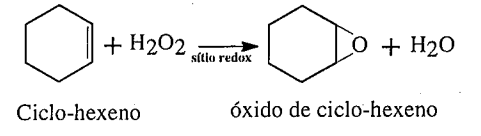


Figura 5. Atividade especifica das amostras Ac03 e T03 em função do tempo de reação.

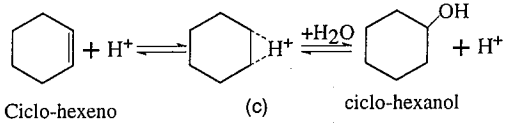
Com relação à seletividade da reação, as amostras de Ti-MOR propiciam a formação dos seguintes produtos: (a) óxido de ciclo-hexeno, (b) 2-ciclo-hexeno-1-ol, (c) ciclo-hexanol e (d) glicol.



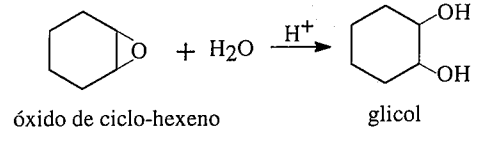
(a)



(b)



(c)



(d)

Tabela 3. A seletividade aos produtos da oxidação do ciclo-hexeno utilizando Ti-MOR com 0 e 3% de Ti

Amostra	Seletividade, %			
	a	b	c	d
M00	-	100	-	-
T03	11,9	37,4	14,1	36,6
Ac03	14,1	53,6	19,8	12,4

A Tabela 3 apresenta a seletividade aos produtos formados durante a oxidação do ciclo-hexeno após 4 horas de reação. Constata-se que a amostra sem titânio M00 apresenta somente a formação do 2-ciclo-hexeno-1-ol, o comportamento dos catalisadores Ti-MOR é influenciado por fatores como a acidez e a hidrofilicidade devido à presença de alumínio (13). A acidez da zeólita na presença do H_2O_2 é a responsável pela formação do 2-ciclo-hexeno-1-ol (20). Assim sendo, o 2-ciclo-hexeno-1-ol é o principal produto para ambos os catalisadores. Também pode se observar a formação de produtos típicos de hidratação na presença de sítios ácidos tais como o ciclo-hexanol e o glicol.

Após 4 horas de reação, o catalisador sintetizado com H_2TiF_6 (Ac03) apresenta maior seletividade à formação do óxido de ciclo-hexeno quando comparado à amostra T03, isso é devido ao fato da Ti-MOR T03 apresentar maior teor de Ti na rede, que contribui no aumento da acidez levando à abertura dos anéis epóxi e maior formação de glicol. Como a formação do glicol ocorre em passo consecutivo à formação do epóxido, quanto maior a conversão da olefina maior será o rendimento do glicol. Estes resultados mostram que além da quantidade de alumínio o alto teor de titânio também contribui no aumento da acidez destes catalisadores (19). Considerando tudo isso, a alta seletividade ao epóxido apresentada pela amostra Ac03 pode ser conseqüência de ambos os fatores, a baixa conversão da olefina e menor teor de titânio na rede.

Conclusões

Os resultados de DRX mostram que é possível incorporar titânio na estrutura MOR, via síntese hidrotérmica, com menor quantidade de alumínio (Si/Al=5,25) que o publicado na literatura (Si/Al=3,75). Este trabalho também mostra que é possível sintetizar Ti-MOR usando uma fonte de titânio de baixo custo e mais estável como é o H_2TiF_6.

A composição química das amostras indica que o teor de titânio no sólido do catalisador sintetizado com TEOT é muito maior que no caso da amostra sintetizada com H_2TiF_6. Também pode se observar que há uma competição entre o titânio e o alumínio para se incorporar na rede zeolítica. Verificou-se que todo alumínio presente está rede e está sendo neutralizado pelo sódio.

As micrografias obtidas por MEV mostram que tanto as amostras com ou sem titânio, independente da fonte de Ti utilizada, apresentam partículas formadas por aglomerados de cristais com morfologia de agulhas, características da estrutura MOR.

Os espectros de UV-VIS confirmam a existência de titânio tetra e hexacoordenado na rede da estrutura zeolítica. Verificou-se também a amostra sintetizada com TEOT apresenta maior quantidade de titânio hexacoordenado do que a amostra sintetizada com H_2TiF_6. Os espectros não mostram a formação da banda atribuída ao titânio extra-rede na forma de anatase.

Outra prova da incorporação do titânio na rede da estrutura MOR é o fato de todos os catalisadores terem apresentado atividade na oxidação do ciclo-hexeno. O catalisador sintetizado com TEOT mostrou uma conversão da olefina bem maior que a amostra Ac03. No entanto, o catalisador obtido com H_2TiF_6 apresentou uma maior conversão por átomo de titânio, mostrando que as espécies de titânio presentes nesta amostra são mais ativas que as presentes na amostra sintetizada com TEOT.

A seletividade mostrou que para ambos os catalisadores, o 2-ciclo-hexeno-1-ol é formado em maior quantidade, e que também houve a formação de produtos típicos de hidratação na presença de sítios ácidos tais como o ciclo-hexanol e glicol.

A alta seletividade ao epóxido apresentada pelo catalisador Ac03 deve ser conseqüência da baixa conversão da olefina do baixo teor de titânio na rede. Estes resultados mostraram além da quantidade de alumínio presente, o alto teor de titânio também contribui no aumento da acidez dos catalisadores. Os resultados de atividade catalítica mostram que é possível obter catalisadores com espécies de titânio mais ativas usando o H_2TiF_6 como fonte de titânio.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pela bolsa concedida e ao Pronex pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Patent 4.410.50, **1983**.
2. R.A. Sheldon, *Stud. Surf. Catal.* **1991**, *59*, 33.
3. M. A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, **1993**, *13*, 82.
4. A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J.Chem. Soc, Chem. Commun.* **1994**, 147.
5. A. J. Chandwadkar, A. A. Belhekar, T. K. Das, K. Chaudhari, S. G. Hegde, *Stud. Surf. Sc. and Catal*, **1998**, *113*, 195.
6. R. Fernández, D. Cardoso, *Catal. Today*, **in press.**
7. A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, *Journal of Catal.* **1996**, *161*, 11.
8. S. Krijnen, H. C. L. Abbenhuis, R. W. J. M. Hanssen, J. H. C. van Hooff, R. A. van Santen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *37*, 356.
9. S. L. Jahn, D. Cardoso, 12th International Zeolite Conference, *Material Research Society*, Baltimore, USA, III, **1998**, 1885.
10. R. Fernández, D. Cardoso, *Microporous and Mesoporous Materials*, **submetido.**
11. R. Fernández, D. Cardoso, *Catalysis Comm.*, **submetido.**
12. T. Yashima, P. Wu, T. Komatsu, *Journal of Catal.* **1997**, *168*, 400.
13. T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martinez, J. Perdigón-Melón, S. Valencia, *Journal Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 75.
14. M. Kato, K. Itabashi, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Journal Phys. Chem. B*, **2002**, *102*, 75.
15. G. Petrini, A. Cesana, G. De Alberti, F. Genoni, G. Leofanti, M. Padovan, G. Paparatto, P. Rofia, *Stud. Surf. Sc. and Catal.* **1991**, *68*, 761.
16. J. Pérez-Pariente, J. A. Martens, P. A. Jacobs, *Applied Catal.* **1987**, *31*, 35.
17. T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *J. Am. Chem. Society*, **1993**, *115*, 11806.
18. R. Ryoo, J. H. Kwak, S. J. Cho, *Catal. Letters*, **1996**, *37*, 217.
19. A. Corma, M. A. Camblor, P. Esteve, A. Martinez, J. Pérez-Pariente, *Journal of Catal* **1994**, *145*, 151.
20. K. J. Balkus, A. K. Khanmamedova, J. Shi, *Stud. Surf. Sc. and Catal.* **1997**, *110*, 999.

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

Influencia del soporte en catalizadores basados en heteropoliácidos Keggin usados para la obtención de metanetol

María del Rosario Torviso[a], Elba N. Alesso[a], Graciela Y. Moltrasio[a], Patricia G. Vázquez[b], Luis R. Pizzio[b], Carmen V. Cáceres[b], Mirta N. Blanco[b]

a Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, Buenos Aires (1113), Argentina.

b Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr Jorge J. Ronco" (CINDECA), Universidad Nacional de La Plata-CONICET, 47 Nº 257, La Plata, Argentina.

e-mail: mnblanco@quimica.unlp.edu.ar

Resúmen-Abstract

Heteropoliácidos Keggin, soportados en sólidos con diferente naturaleza y características texturales, se emplearon como catalizadores en la reacción de dimerización de anetol para la obtención de metanetol. La caracterización por espectroscopía infra-roja con transformada de Fourier mostró que todos los catalizadores presentan la estructura Keggin de los heteropolianiones sin degradar. Además, mediante titulación potenciométrica se determinó que todos los sólidos obtenidos tienen una acidez fuerte. Los resultados de conversión de anetol permitieron observar que la actividad de los catalizadores es fuertemente dependiente de las propiedades texturales de los soportes utilizados para obtener los catalizadores, en particular del tamaño medio de poros de los mismos.

Keggin heteropolyacids, supported on solids with different nature and textural characteristics, were used in the reaction of anethole dimerization in order to obtain metanethole. The characterization by Fourier transform infrared spectroscopy showed that all catalysts present the Keggin structure of the heteropolyanions without degradation. Besides, all the obtained solids have strong acidity, as determined by means of potentiometric titration. The results of anethole conversion let to observe that the activity of the catalysts is strongly dependent on the textural properties of the supports used to obtain the catalysts, particularly their mean pore size.

Introducción

El metanetol es un compuesto natural que ha sido extraído de esponjas Spheciospongia vesparia (1). Este ciclodímero puede ser obtenido a partir de su respectivo monómero derivado del estireno (anetol) mediante catálisis ácida, a través de la utilización de ácidos de Brønsted, como ácido sulfúrico (2), o de ácidos de Lewis como Cl_4Ti (3).

Se trata de reemplazar los clásicos catalizadores líquidos por sólidos ácidos debido a las ventajas que esto implica. Entre las mismas se pueden mencionar los requerimientos de manejo, simplicidad del proceso y re-uso o regeneración del catalizador, disminución de problemas de corrosión y disposición de residuos en forma ambientalmente segura.

Los heteropoliácidos con estructura de Keggin (HPA) poseen características especiales que permiten su utilización como catalizadores en reacciones ácidas, ya que poseen una acidez intrínseca muy alta (4). Debido a la baja área superficial de los HPA másicos, es conveniente soportarlos sobre un carrier de alta área superficial como sílice, óxido de zirconio, carbón activado o materiales silíceos como MCM-41 (5-8). El uso de un soporte que conduzca a una buena dispersión de los HPA sobre un área superficial alta puede resultar en un aumento en su actividad catalítica (9).

Un aspecto que debe cuidarse cuando se diseña este tipo de catalizadores soportados es la estructura porosa.

El tamaño de poros debe ser adecuado para que se pueda facilitar el transporte de moléculas hacia o desde los sitios activos. Además, para su utilización en reacciones en fase líquida, una buena inmovilización de los HPA en el soporte es un tema a considerar cuidadosamente. Izumi y Urabe (10) usaron HPA soportados en carbón activado en la deshidratación intermolecular de butanol y t-butil alcohol en fase líquida y propusieron que el carbón es un excelente carrier para inmovilizar los HPA, de modo que no hay pérdida de componente activo durante la reacción.

De acuerdo a estudios previos (5,6), se ha probado que la sílice es un soporte con propiedades adecuadas para obtener catalizadores para reacciones ácidas. En particular, el comportamiento catalítico de los ácidos tungstofosfórico (ATP) o molibdofosfórico (AMP) soportados sobre sílice, luego de lavado con el solvente usado como medio de reacción, se estudió en la deshidratación de 1,2-difeniletanol, 1-3,4-di- metoxifenil -2-feniletanol y colesterol, obteniéndose muy buenas conversiones (11).

Por otra parte, en un trabajo previo (12), hemos estudiado la dimerización de estirenos y estilbenos empleando los catalizadores basados en HPA antes mencionados. Estirenos con distinto tipo de sustitución en el anillo aromático rindieron, en la mayoría de los casos, ciclodímeros con estructuras indánicas como productos principales. En este trabajo se presenta la dimerización de anetol, catalizada por ATP o AMP soportados en sólidos con diferentes propiedades superficiales y texturales.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon utilizando soluciones de ácido tungstofosfórico Fluka p.a. o ácido molibdofosfórico Merck p.a., las que fueron impregnadas en soportes con diferentes características. Los sólidos empleados fueron dos soportes de sílice comercial (S_G y S_R) y dos carbones activados comerciales provenientes de madera (C1 y C2).

Para la preparación de los catalizadores ATP/S_G y AMP/S_G se empleó la técnica de impregnación en equilibrio, con un tiempo de impregnación de 72 h. El soporte fue SiO_2 Grace en polvo (S_G), con área superficial S_{BET} = 311 m^2/g y diámetro medio de poros entre 5 y 10 nm. El solvente usado para preparar las soluciones impregnantes de ATP y AMP fue una mezcla de agua desmineralizada y etanol 96% (Soria), en una relación volumétrica 1:1.

La preparación de los catalizadores ATP/S_R y AMP/S_R se efectuó impregnando esferas de sílice comercial Ralt-Chemie (S_R), con S_{BET} = 253 m^2/g y diámetro medio de poros de 11,3 nm. Se usó la técnica de impregnación a llenado de poros, con soluciones impregnantes de ATP o AMP preparadas en el mismo solvente mencionado previamente.

También se prepararon catalizadores basados en ATP soportados en carbón (ATP/C1 y ATP/C2). El carbón C1 tiene S_{BET} = 804 m^2/g y diámetro medio de poros < 3 nm, mientras que el carbón C2 presenta S_{BET} = 478 m^2/g y una distribución bimodal con diámetro medio de poros de 4 y < 3 nm. Ambos carbones fueron sometidos a tratamiento ácido y básico para eliminar impurezas. Los catalizadores se prepararon por impregnación a llenado de poros con soluciones de ATP en agua-etanol.

Luego de la impregnación, todos los catalizadores se secaron a temperatura ambiente durante 24 h, se calcinaron a 200 ºC durante 3 h y se lavaron con cloroformo durante tres períodos de 24 h, en un dispositivo con agitación continua. Posteriormente, los catalizadores fueron tratados térmicamente en las mismas condiciones.

Caracterización de soportes y catalizadores

Las propiedades texturales de los soportes se determinaron mediante la técnica de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K usando un equipo Micromeritics Accusorb 2100E.

Los espectros de infra-rojo con transformada de Fourier (FT-IR) de los sólidos se registraron utilizando un espectrómetro Bruker IFS 66, con pastillas en KBr, en el rango entre 400 y 1500 cm^{-1}.

La acidez de los catalizadores y soportes se midió mediante titulación potenciométrica. Para ello, se suspendió una masa conocida de sólido en acetonitrilo y se agitó durante 3 h. Luego, la suspensión se tituló con una solución de n-butilamina en acetonitrilo (0,05 N) a un caudal de 0,05 cm^3/min. La variación del potencial de electrodo (mV) se midió en un pHmetro digital Instrumentalia SRL, con un electrodo de Ag/AgCl.

Dimerización de anetol

La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo de vidrio a presión atmosférica. El anetol se disolvió en cloroformo y luego se agregó el catalizador sólido a la solución en una relación molar anetol:AMP(ATP) de 1:0,03. La mezcla resultante se calentó a reflujo y la reacción se siguió por cromatografía (p-tlc). Finalmente, se separó el catalizador por filtración y se removió el solvente en vacío. Los productos de reacción se purificaron e identificaron mediante datos físicos y espectroscópicos.

La cinética de la reacción se determinó por HPLC, usando un equipo Konik-500-A, con detector UV (longitud de onda 294 nm (anetol) y 205 nm (metanetol)), columna C-18, fase móvil acetonitrilo-agua

(75:25) con un flujo de 1,5 cm^3/min. Los tiempos de retención para el anetol y el metanetol son 4,05 min y 12,50 min, respectivamente.

La conversión se calculó como mmols de reactivo transformado por cada 100 mmols de reactivo inicial y el rendimiento de los productos como mmols de producto obtenido por cada 100 mmols de reactivo inicial.

Resultados y Discusión

Caracterización de soportes y catalizadores

Los catalizadores basados en los ácidos molibdofosfórico o tungstofosfórico fueron preparados soportando dichos ácidos sobre sílice o carbón. Las propiedades texturales de los soportes empleados se muestran en la Tabla 1. Puede observarse que ambas sílices poseen superficie específica BET menor que los carbones de origen vegetal utilizados, mientras que tanto el volumen de poros como el diámetro medio de poros es mayor. La elección de estos materiales apunta a observar si existe influencia de la textura o bien de la naturaleza superficial del soporte. Los grupos superficiales presentes difieren, ya que en el caso de las sílices se tienen grupos hidroxilo mientras que en los carbones existe una variedad de grupos superficiales, pudiendo estar presentes, además de grupos hidroxilo, grupos carbonilo, lactónicos, aromáticos, entre otros. Por su parte, las diferentes características texturales pueden verse reflejadas en el comportamiento catalítico, como se ha comprobado en reacciones de deshidratación de alcoholes utilizando diferentes carbones (13).

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes.

Soporte	Superficie específica (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)	Diámetro de poros (nm)
S_G	311	1,70	5-10
S_R	253	1,04	11,3
C1	804	0,74	< 3
C2	478	0,82	< 3 y 4

La caracterización mediante FT-IR mostró que, en todos de los catalizadores preparados, se encuentra el anión correspondiente con estructura de Keggin sin degradar. Así, los espectros de los catalizadores basados en AMP mostraron las bandas a 1056, 958, 870 y 791 cm^{-1} y los correspondientes a ATP presentaron las bandas a 1079, 983, 891 y 800 cm^{-1}, características de los aniones molibdo y tungstofosfato, respectivamente (14).

Por otra parte, se ha caracterizado la acidez de los sólidos mediante titulación potenciométrica con n-butilamina. Mediante la misma es posible determinar la fuerza y el número de sitios ácidos presentes en las sales. Se considera que el potencial inicial de electrodo (Ei) indica el máximo de fuerza de los sitios ácidos y el valor a partir del cual se obtiene el plateau (meq amina/mmol HPA) indica el número total de sitios ácidos que presenta el sólido titulado. La fuerza de los sitios ácidos puede clasificarse según la siguiente escala: Ei > 100 mV (sitios muy fuertes), 0 < Ei < 100 mV (sitios fuertes), -100 < Ei < 0 mV (sitios débiles) y Ei < -100 mV (sitios muy débiles) (15).

Las curvas del potencial de electrodo en función de meq amina/mmol HPA de los catalizadores se muestran en la Figura 1. Se observa que, de acuerdo a la escala anterior, todos los catalizadores presentan sitios ácidos muy fuertes. Los sólidos obtenidos soportando los heteropoliácidos en sílice S_R tienen sitios ácidos levemente más fuertes, con Ei = 730 y 714 mV para AMP/S_R y ATP/S_R, respectivamente, que los HPA soportados en sílice S_G, que dieron Ei = 690 y 601 mV para AMP/S_G y ATP/S_G, respectivamente. Además, ambos HPA soportados sobre S_R mostraron un número de sitios similar entre sí, aunque más bajo que los soportados sobre la sílice S_G. Por su parte, el ATP soportado sobre el carbón C2 presentó los sitios ácidos más fuertes de todos los catalizadores preparados, con Ei = 982 mV, mientras que soportado sobre C1 el valor de Ei fue 776 mV.

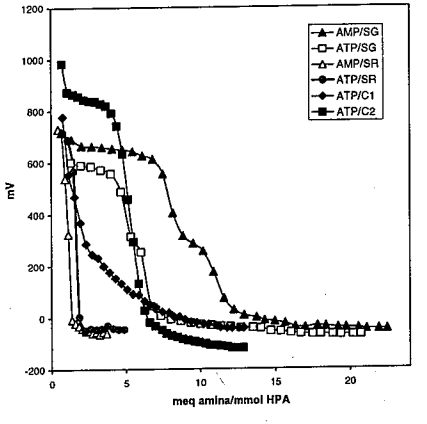
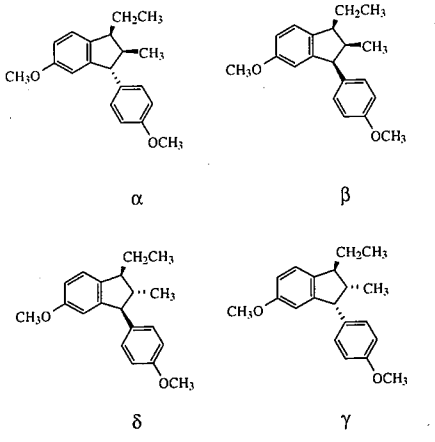


Figura 1. Curvas de titulación potenciométrica de los catalizadores soportados

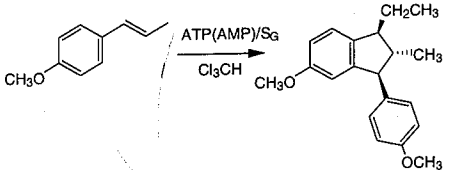
Dimerización de anetol

En primer término se llevó a cabo la dimerización de anetol catalizada por ATP/S_G y AMP/S_G. Como se forman tres centros estereogénicos en la ciclodimerización del anetol, pueden ser obtenidas cuatro mezclas racémicas diasteroisoméricas (Esquema 1).



Esquema 1

Sin embargo, uno sólo de los posibles diasteroisómeros fue obtenido y las propiedades físicas de este dímero coincidieron con las del producto natural metanetol, que se muestra en el Esquema 2.



Anetol Metanetol

Esquema 2

Esta misma reacción se realizó utilizando otros catalizadores basados en los mismos heteropoliácidos soportados en sólidos con diferentes superficie específica y tamaño de poros. Se usaron, además de la sílice Grace, sílice Ralt-Chemie (S_R) y dos carbones comerciales (C1 y C2). En todos los casos se utilizó una relación molar de anetol: catalizador de 1: 0,03.

La conversión de anetol en función del tiempo obtenida usando AMP soportado sobre las dos sílices empleadas se muestra en la Figura 2. Se observa que la cinética de la reacción es poco afectada por el soporte utilizado. En cambio, para ATP, el catalizador soportado sobre S_G permite alcanzar rápidamente altas conversiones, mientras que soportado sobre S_R se comporta en forma muy similar a AMP (Figura 3).

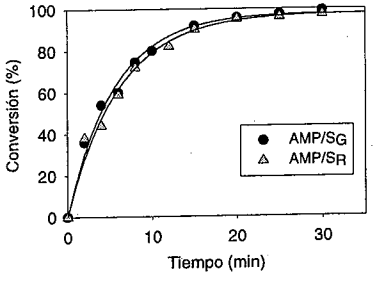


Figura 2. Conversión porcentual de anetol en función del tiempo utilizando AMP/S_G y AMP/S_R como catalizadores.

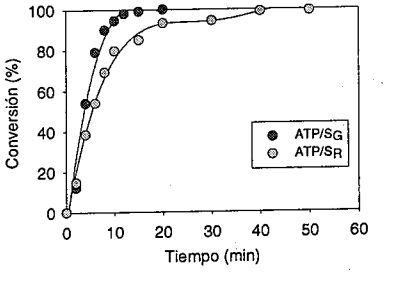


Figura 3. Conversión porcentual de anetol en función del tiempo utilizando ATP/S_G y ATP/S_R como catalizadores.

Al llevar a cabo la reacción usando ATP soportado sobre los carbones C1 y C2, usando igual relación molar reactivo:catalizador que en los ensayos anteriores, el catalizador ATP/C2 resultó ser menos eficiente que cuando se empleó sílice como soporte, aún cuando se probó utilizar una cantidad mayor de catalizador

(relación molar reactivo:catalizador = 1:0,05). Cuando se usó el catalizador ATP/C1 no se observó una conversión significativa, aún después de 120 min de reacción.

Los tiempos de reacción necesarios para alcanzar la máxima conversión con todos los catalizadores estudiados están detallados en la Tabla 2. En todos los ensayos realizados el metanetol se obtiene con rendimientos del 60-70%.

Tabla 2. Conversión de anetol

Catalizador	Tiempo (min)	Conversión de anetol (%)
ATP/S_G	15	99
AMP/S_G	30	99
AMP/S_R	40	99
ATP/S_R	40	98.8
ATP/C2	120	50
ATP/C1	120	8

Se puede observar que, empleando ambas sílices, el tiempo de reacción necesario para alcanzar 99 % de conversión es significativamente menor que usando carbón C2 para lograr 50 % de conversión. Entre los factores que pueden influir se puede mencionar la fuerza ácida de los catalizadores ensayados (Figura 1), la naturaleza de los grupos superficiales del soporte que pueden conducir a una buena dispersión del HPA en el caso de las sílices y las propiedades texturales. Es evidente que el comportamiento observado está relacionado con el mayor tamaño de los poros de los soportes de sílice respecto al de los carbones (Tabla 1), que permite formar más fácilmente la molécula del dímero. Por otra parte, el tiempo de reacción utilizando los catalizadores AMP(ATP)/S_R es mayor que el correspondiente a los catalizadores soportados sobre sílice S_G. Esto es consecuencia de que los primeros, si bien el soporte tiene mayor tamaño de poros, se utilizaron en forma de esferas y, por lo tanto, la difusividad efectiva de productos y reactivos es menor que en el caso de los catalizadores ATP/S_G y AMP/S_G, cuyo soporte tiene tamaño de partícula pequeño.

El catalizador ATP/C1 dió conversiones muy bajas ya que el soporte C1 es el que tiene tamaño de poros más pequeño, mientras que el soporte del catalizador ATP/C2 tiene una distribución bimodal aunque con tamaño de poros más pequeños que el de las sílices. Cabe señalar que el cambio de soporte influyó en la velocidad de la reacción, pero no en el rendimiento a metanetol.

Similares conclusiones se obtuvieron cuando se compara la conversión porcentual de anetol obtenida a los 15 min de reacción, para cada uno de los catalizadores, que se presenta en la Figura 4.

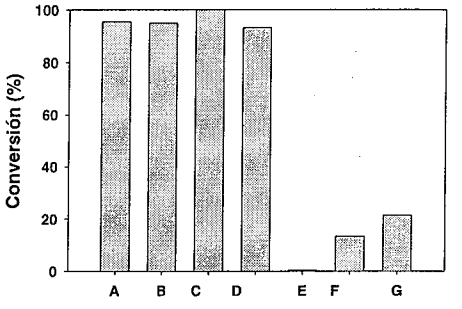


Figura 4: Conversión porcentual de anetol a 15 min de reacción con distintos catalizadores. A: AMP/S_G, B: AMP/S_R, C:ATP/S_G, D:ATP/S_R, E: ATP/C1, F: ATP/C2 (relación molar reactivo:catalizador 1:0,03), G: ATP/C2 (relación molar reactivo:catalizador 1:0,05)

Se evaluó, además, la influencia del tamaño de partícula sobre la velocidad de la reacción. Para ello se realizaron ensayos moliendo el catalizador AMP/S_R y estudiando el comportamiento de distintas fracciones obtenidas por tamizado (Figura 5).

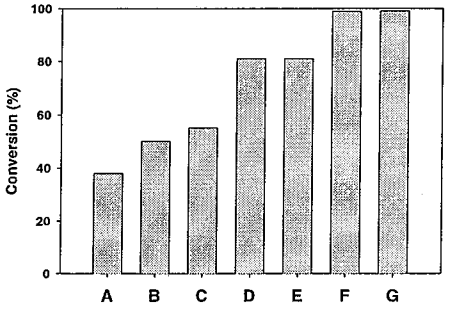


Figura 5: Conversión porcentual de anetol a 2 min de reacción usando AMP/S_R, con distintas fracciones: A: esferas; B: molido, C: tamiz 20 (> 840 μm), D: tamiz 20-30 (840-590 μm), E: tamiz 30-40 (590-420 μm), F: tamiz 40-140 (420-105 μm), G: menor de tamiz 140 (< 105 μm)

Así, para un tiempo de reacción de 2 min, se obtienen conversiones que varían entre 55 y 99 % para tamaños de partícula entre 840 y 100 μm. Es decir que se observa la disminución del control difusional al disminuir el tamaño de partícula. No obstante, hay que mencionar que, con este catalizador y en esta reacción que es muy rápida, este efecto no es muy relevante al aumentar el tiempo de reacción. Así, a 6 min de reacción se obtienen valores altos y cercanos de conversión, entre 95 y 99%, con las distintas fracciones.

Conclusiones

Todos los catalizadores preparados, basados en HPA soportados en sólidos con diferentes características, presentaron la estructura de Keggin intacta y características acídicas fuertes. Los resultados de la dimerización del anetol mostraron que los mejores catalizadores son los obtenidos soportando los HPA en sílice, ya que se obtienen conversiones cuantitativas de anetol en cortos tiempos y con buenos rendimientos a metanetol. En cambio, utilizando los dos carbones ensayados, las conversiones son más bajas, efecto relacionado fundamentalmente con el menor tamaño de poros de estos soportes. El cambio de soporte influyó en la velocidad de reacción pero no en el rendimiento a metanetol.

Por otra parte, con los ácidos soportados resulta más fácil la recuperación del catalizador y el reuso del mismo. Además, se evita la producción de efluentes nocivos al medio ambiente.

Agradecimientos

Los autores agradecen la contribución experimental de L. Osiglio, G. Valle y E. Soto. Este trabajo fue financiado mediante subsidios de CONICET, UBA, UNLP y Fundación Antorchas.

Referencias Bibliográficas

1. W. Bergman; W.J. Mc Aleer *J. Am. Chem. Soc.* **1951,** *73*, 4969.
2. J. MacMillan; I.L. Martin; D.J.Morris *Tetrahedron* **1969,** *25*, 905.
3. A. Muller; M. Meszaros; M. Lempert-Sreter; I. Szara *J. Organic Chem.* **1951,** *16*, 1003.
4. Y.V. Kozhevnikov *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1995**, *37*, 311.
5. L.R. Pizzio; C.V. Cáceres; M.N. Blanco *Appl. Catal. A* **1998** *167*, 283.
6. P.G. Vázquez; M.N. Blanco; C.V. Cáceres *Catal. Lett.* **1999,** *60*, 205.
7. L. Pizzio; P. Vázquez; C. Cáceres; M. Blanco *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000,** *130*, 953.
8. L. Pizzio; P. Vázquez; A. Kikot; E. Basaldella; C. Cáceres; M. Blanco *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002,** *143*, 739.
9. T. Okuhara; N. Mizuno; M. Misono *Adv. Catal.* **1996,** *41*, 113.
10. Y. Izumi; K. Urabe *Chem. Lett.* **1981**, 663.
11. P. Vázquez; L. Pizzio; C. Cáceres; M. Blanco; H. Thomas; E. Alesso; L. Finkielsztein; B. Lantaño; G. Moltrasio; J. Aguirre *J. Molec. Catal. A* **2000,** *161*, 223.
12. E. Alesso; R. Torviso; M. Erlich; L. Finkielsztein; B. Lantaño; G. Moltrasio; J. Aguirre; P. Vazquez; L. Pizzio; C. Cáceres; M. Blanco *Synthetic Commun.* **2002,** *32*, 3803.
13. L. Pizzio; P. Vázquez; C. Cáceres; M. Blanco; E. Alesso; M. Erlich; R. Torviso; L. Finkielsztein; B. Lantaño; G. Moltrasio; J. Aguirre *Catal Lett.* **2004,** *93*, 67.
14. C. Rocchiccioli-Deltcheff; R. Thouvenot; R. Franck *Spectrochim. Acta A* **1976,** *32*, 587.
15. R. Cid; G. Pecci *Appl. Catal.* **1985,** *14*, 15.

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

Interação vanádio/cério em sistemas V-Ce-HUSY preparados mediante diferentes métodos de introdução de cério.

Carla Ramos Moreira[1*], Alyne Escobar[1], Marcelo Herbst[2], Jordi Llorca[3], Narcis Homs[3], Pilar Ramirez de la Piscina[3], Garcia Fierro[4], Martin Schmal[5], Marcelo Maciel Pereira[1].

1 – Instituto de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, caketter@globo.com; 2 – Instituto de Física/ Universidade Federal do Rio de Janeiro; 3 – Departamento de Química Inorgânica/ Universidade de Barcelona; 4 – CSIC/ Madri; 5 – Núcleo de Catálise/ COPPE/ UFRJ.

Resumo-Abstract

Cério foi introduzido em uma zeólita USY e em um catalisador de FCC simplificado mediante três metodologias distintas: precipitação, impregnação e troca iônica. Após adição de vanádio, todos os catalisadores foram submetidos a um tratamento hidrotérmico com vapor d'água a 800°C por 3 h. Estabeleceu-se um melhor entendimento da interação entre vanádio e cério mediante diversas técnicas de caracterizações, são elas: BET, TPR, DRS, EPR, TEM-EDX, XPS e desidrogenação do isopropanol. A maior interação se deu para o catalisador contendo cério impregnado, tanto para o catalisador simplificado como para o suportado na zeólita pura. Estes resultados são suportados por uma dificuldade de redução do vanádio e diminuição de perda de área com a introdução de cério por impregnação. Após o tratamento hidrotérmico não se observa a aglomeração de partículas de cério em presença de vanádio como observado para algumas das outras metodologias de introdução de cério.

Cerium was introduced on a USY zeolite and on a simplified FCC catalyst by three methodologies: precipitation, incipient wetness and ion exchange. After vanadium adding all catalyst were deactivated with steam at 800°C for 3 h. The interaction between cerium and vanadium was better understood by a range of characterization techniques: BET, TPR, DRS, EPR, TEM-EDX, XPS and isopropanol dehydrogenation. The impregnation methodology presented high vanadium-cerium interaction on **HUSY** and on catalyst compared to other cerium introduction methodology. These results were supported by a vanadium reduction difficulty and a decrease in the lost of area to the catalyst where cerium was introduced by impregnation. On USY it was not possible to detected cerium particle after steam to this catalyst. These particles were shown for the other methodology of cerium introduction.

Introdução

Existem inúmeras propostas na literatura que buscam esclarecer o mecanismo pelo qual ocorre o envenenamento por vanádio dos catalisadores utilizados nos processos de FCC. A presença de vanádio nestes catalisadores contribui marcadamente para a destruição da estrutura cristalina da zeólita, implicando numa perda direta de atividade do catalisador (1). A literatura propõe que este efeito nocivo do vanádio é potencializado quando o mesmo se encontra no estado de oxidação +5 (2), sendo marcantes os efeitos do vapor d'água (3, 4, 5, 6) e do sódio (7, 8). Isso porque se propõe na literatura que a migração do vanádio para o interior da zeólita ocorra na etapa de regeneração do processo devido às elevadas temperaturas e a atmosfera oxidante necessária para queimar o coque (9). É importante ressaltar que o catalisador atravessa esse ciclo redox de redução-oxidação (reação-regeneração) muitas vezes durante sua vida ativa.

As terras raras são comumente utilizadas como trapa para vanádio e existem algumas propostas que consideram a formação de vanadatos dos elementos das terras raras como produto entre o vanádio e estes elementos, retirando cátions de compensação da estrutura zeolítica, o causador de sua destruição (10). Dependendo de como são introduzidas no catalisador diferentes efeitos de passivação do vanádio são observados (11, 12). Propostas mais recentes na literatura indicam que uma interação vanádio/terra rara no catalisador diminui o efeito do vanádio pois dificulta sua migração (13).

Sendo assim, este artigo tem como objetivo contribuir para um entendimento mais profundo da interação entre vanádio e cério. Além de explorar o grau de extensão desta interação em função do método de introdução de cério.

Experimental

Preparo de catalisadores.

O cério foi introduzido nos catalisadores através de três metodologias a partir de uma zeólita USY (SAR =13) na sua forma ácida, **HUSY**. Na primeira, $Ce(OH)_3$ é precipitado na superfície da zeólita através do gotejamento simultâneo de NH_4OH 1M com uma solução de $CeCl_3$ 1.5 M, em pH igual a oito a 90°C; na segunda metodologia, a impregnação a seco, a quantidade necessária de $CeCl_3$ é solubilizada em etanol e mantida a temperatura de –5°C, assim como a **HUSY**. Em seguida, a solução de $CeCl_3$ é adicionada lentamente à zeólita sob constante agitação; por último, foi preparado ainda um catalisador que empregou o método da troca iônica de cério na rede da zeólita com uma solução aquosa de $CeCl_3$ 0,6 M a 80°C por 1h.

O vanádio foi introduzido nos catalisadores logo após calcinação a 600°C por 2h mediante uma impregnação a seco com octanoato de vanadila (14), sendo ao final calcinado novamente a 600°C por 3h.

Todos os catalisadores foram submetidos a um tratamento hidrotérmico por 3 h a 800°C com 60% de vapor de água.

As nomenclaturas utilizadas foram **nCeXX**, sendo n o teor de cério no catalisador e XX a técnica empregada para introdução de cério podendo ser: **IM** de impregnação a seco; **EX** de troca iônica e **PP** de precipitação. Após adição de vanádio se adiciona a nomenclatura **+V** e depois do tratamento com vapor se inclui **vap**.

Caracterização.

A determinação dos teores metálicos foi realizada através de um Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), modelo 3200 RL da Perkin Elmer Optima.

Análises de área BET foram realizadas em um equipamento GEMINI modelo 2360 da Micromeritics. Inicialmente os catalisadores foram calcinados a 600°C por 1 h, sendo transferidos ao recipiente de análise ainda quente, onde sofreram um tratamento a vácuo a 300°C por 1 h (P<50 Torr). Os experimentos de adsorsão de nitrogênio foram realizados na temperatura no N_2 líquido numa faixa de pressão relativa de 0,06 a 0,21.

As análises de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) foram realizadas à temperatura ambiente num espectrômetro Bruker ESP 380E FT-CW, operando em banda X com freqüência de modulação de 100 MHz e amplitude de modulação de 3 Gauss. Em todas as análises a potência foi mantida constante, e foram usadas massas conhecidas dos catalisadores.

As amostras para análises de TEM-EDX foram preparadas em uma suspensão de metanol com auxílio de um ultra-som. Após a evaporação do metanol se obtiveram partículas dispersas em um suporte de arame prontas para serem observadas. O equipamento utilizado foi um Philips CM-30 equipado com filamento de LaB_6 operando a 300kV. O equipamento apresentava resolução de 1,9 Å e um analisador das energias dispersivas de raio-X (EDX) Lynk. As imagens de TEM se realizaram em campo claro e a difração de elétrons no modo de área selecionada (SAED). As imagens foram digitalizadas de modo a obter as transformadas de Fourier e as distâncias interplanares correspondentes. Também se determinou o tamanho médio de partículas mediante sua distribuição após contagem de 50-200 partículas em cada caso.

Foi utilizado um Espectrômetro VG ESCALAB 200R equipado com uma fonte de raios-X de MgKα (hν=1253,6 eV), um analisador de elétrons hemiesférico e uma câmara de pré tratamento. Durante a análise a pressão na câmara foi menor que $3x10^{-9}$ Torr. Antes de passar para a câmara de análise as amostras foram submetidas a um tratamento sob vácuo a 200°C por 1 h numa pré câmara. A quantificação das razoes Ce/Al e V/Al foi obtida mediante integração dos picos na faixa de 74-75, 930-878 e 520-516 eV correspondentes aos níveis Al2p, Ce3d e $V2p_{3/2}$, respectivamente através da combinação de curvas Lorentzianas e Gaussianas, após subtração do fundo. As energias de ligação foram referidas ao C1s a 284,9 eV, permitindo precisão nas medidas de ± 0,1eV.

A reação de desidratação do isopropanol foi realizada sob fluxo contínuo em condições diferenciais. Se utilizou de 0,3-1g de catalisador misturado com SiC de modo a obter um leito catalítico de 5 cm no reator. A massa de catalisador variou de modo que a conversão se mantivesse dentro do regime cinético. A ativação do catalisador foi realizada *in situ* a 450°C por 2 h sob fluxo de argônio (20 ml/min). A alimentação de isopropanol ocorreu mediante a passagem de um fluxo de argônio (90 ml/min) por um saturador a 0°C até o reator, mantendo-se constante a pressão de isopropanol durante toda a reação. Esta foi realizada a 100°C e os reagentes e produtos foram analisados após 8 min de reação em linha em um cromatógrafo Varian GC-3400 equipado com um detetor de ionização de chama. A coluna utilizada foi uma Tracer TRB-1 com hélio como gás carreador.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1, são mostrados valores de perda de área após tratamento hidrotérmico para todos os catalisadores preparados, e a porcentagem de vanádio passivada. Esta foi calculada através da razão entre a diferença de área antes e após o tratamento com vapor para o catalisador contendo cério e vanádio (bimetálico), comparando-se com o catalisador contendo apenas vanádio.

Observa-se que o catalisador **2CeIM+V** foi o que mostrou um maior efeito de passivação do vanádio. Quando se aumenta a quantidade de cério esse efeito é potencializado (40%, Tabela I).

A mesma tendência se observa quando se adiciona cério e vanádio à catalisadores comerciais. A partir de um catalisador simplificado (SAR=2,47) contendo além da zeólita USY, alumina, kaolim e um ligante (sílica), se introduziu o cério tanto por precipitação como por impregnação a seco no teor entre 6,5-7% (seguindo mesma metodologia descrita na parte experimental para os sistemas em zeólita pura). O teor de vanádio nestes catalisadores ficou em torno de 1200 ppm. Os resultados de área obtidos são apresentados na Tabela II. Cabe ressaltar que as áreas BET nestes casos específicos são muito inferiores às obtidas para sistemas em zeólita pura (648 m^2/g), ficando em torno de 200 m^2/g.

Tabela I. Perda de área após tratamento com vapor relacionada à quantidade de vanádio passivada para sistemas **Ce-V-HUSY**.

Catalisador	Perda de área após tratamento com vapor (%)	% V passivado
V	33	-
2CeEX+V	31	9
3CePP+V	28	16
2CeIM+V	25	30
8CeIM+V	24	40

Tabela II. Retenção de área após tratamento com vapor para sistemas Ce-V preparados a partir de um catalisador simplificado.

Catalisador	V (ppm)	Ce (%)	BET (m^2/g)	R.A. (%)*
7CeIM+V/CAT	1290	6,7	210	-
7CeIM+V/CAT após vapor	-	6,6	207	98,6
7CePP+V/CAT	1170	6,9	217	-
7CePP+V/CAT após vapor	-	6,8	193	88,9

* Retenção de área após tratamento com vapor.

Se observa novamente que quando o cério é introduzido mediante o método de impregnação a seco no catalisador simplificado ocorre uma maior preservação da sua área medida por BET após o tratamento com vapor.

De modo a avaliar o comportamento de redução dos sistemas zeolíticos estudados (**Ce-V-HUSY**) foram empregadas as seguintes técnicas de caracterização: TPR, DRS (antes e após redução a 550°C por 1 h) e EPR (antes e após redução a 550°C por 5 min).

Os espectros de EPR das amostras calcinadas não apresentaram sinais dos íons Ce(III) ou V(IV). No entanto, após a redução foram observados sinais atribuídos à espécies de Ce(III) e VO^{2+}, como se observam nos dois espectros exemplificados na Figura I para os catalisadores **2CeIM+V** e **2CeEX+V**. O espectro dos íons Ce(III) (I=0) possui simetria axial, e consiste numa linha estreita (ΔH=10G) em g=2,0042(2) e numa segunda linha larga em g=1,9448(3). Por outro lado, o espectro dos íons VO^{2+} (^{51}V, I=7/2, 99,75%) apresenta simetria aproximadamente axial, e a simulação computacional forneceu valores de $g_{\parallel}$ próximos de 1,94 e de $g_{\perp}$ próximos a 1,98, com $A_{\parallel}$ próximo de 190 G e $A_{\perp}$ próximo de 70 G, característicos de íons vanadila em ambiente penta- ou hexa-coordenado (15).

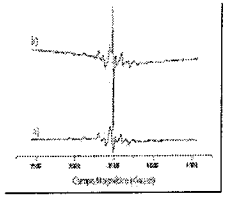


Figura I. Espectros de EPR após redução a 500°C por 5 min dos catalisadores: a) **2CeIM+V** e b) **2CeEX+V**.

O teor relativo de V^{4+} nos catalisadores foi estimado através da intensidade integrada da chamada linha 3 da parte paralela do espectro de EPR. É importante ressaltar que para os catalisadores reduzidos o espectro dos íons Ce(III) encontra-se sobreposto ao sinal dos íons VO^{2+}, mas como as linhas do espectro de EPR dos íons Ce(III) são estreitas quando comparadas às linhas do vanádio, elas não interferem na região da linha 3 do espectro do vanádio, possibilitando assim, a utilização desta para estimativas semi-quantitativas do vanádio no estado de oxidação +4.

Tabela III. Teor relativo de vanádio (IV) nos catalisadores calculado a partir da integração da linha 3 dos espectros de EPR e consumo de hidrogênio obtidos mediante TPR.

Catalisador	Teor relativo V^{4+}	µmoles H_2/ µmoles Ce+V
3CePP+V	250	0,57
2CeIM+V	540	0,28
2CeEX+V	2170	0,78
2CeIM+Vvap	1120	0,47
2CeEX+Vvap	480	0,51

Juntamente na Tabela III são apresentados os resultados de TPR na forma de consumo de hidrogênio por quantidade de metal presente nos catalisadores bimetálicos. Observam-se claramente comportamentos distintos de redução dependendo de como o cério tenha sido introduzido nos catalisadores, antes e após o tratamento hidrotérmico.

É possível relacionar este comportamento de redução dos catalisadores bimetálicos com a quantidade de V^{4+} formada, obtida qualitativamente por EPR (Tabela III) e DRS (12). Para o catalisador **2CeEX+V** tem-se um consumo de hidrogênio superior ao apresentado para seus respectivos catalisadores monometálicos somados (12), indicando que quando em conjunto no catalisador um metal estaria favorecendo a redução do outro. Além disso, apresenta um teor relativo de V^{4+} por EPR muito superior aos demais catalisadores. E como através do espectro de DRS este catalisador apresenta uma intensa banda na região do visível referente à espécies reduzidas de V^{4+}, propõe-se que a redução do vanádio é que está sendo facilitada neste catalisador em detrimento a do cério.

Já no catalisador **2CeIM+V** que mostrou o maior efeito de passivação do vanádio (Tabela I), ocorre justamente o oposto. Resultados de TPR mostram uma diminuição no consumo de hidrogênio quando comparado ao consumo dos seus respectivos catalisadores monometálicos somados, indicando uma dificuldade de redução no catalisador bimetálico. Isto vai de acordo tanto com o espectro de DRS obtido (12) que não mostrou absorção na região de transição d-d, como o teor relativo de V^{4+} obtido por EPR que é bem menor (Tabela III). Portanto, neste catalisador a redução do vanádio estaria sendo dificultada em detrimento a de cério.

Após tratamento hidrotérmico, a diferença no consumo de hidrogênio do catalisador bimetálico e dos monometálicos somados é maior para o catalisador **2CeIM+Vvap**. Portanto, apesar de preservada a interação metálica proposta anteriormente, o vanádio já começa a se reduzir como é possível observar mediante o espectro de DRS que mostra uma pequena absorção na região d-d (16) e através do teor relativo de V^{4+} por EPR que aumenta consideravelmente.

Imagens de TEM-EDX de alta resolução são apresentadas nas figuras II e III. É possível observar que ao mesmo tempo que para o catalisador **3CePP+V** se verifica a presença de partículas de CeO_2 entre 3-4 nm, para o catalisador **2CeIM+V** não. Realizando uma análise de EDX de uma destas partículas indicadas por *A* na Figura II se constata a existência somente de cério. No entanto, uma análise de EDX de uma região filamentosa do catalisador **2CeIM+V** indicada por *B* na Figura II, observa-se tanto a presença de cério como a de vanádio. Sendo assim, propõe-se que espécies de cério e de vanádio se localizem preferencialmente nestes filamentos, facilitando assim a sua interação neste catalisador. O catalisador **2CeEX+V** também não mostrou a presença de partículas de CeO_2, porém, mediante transformadas de Fourier das imagens obtidas por microscopia se observou a presença de uma fase de V_2O_5 isolada (17). Isto poderia indicar que neste catalisador a interação entre cério e vanádio seria menos favorecida.

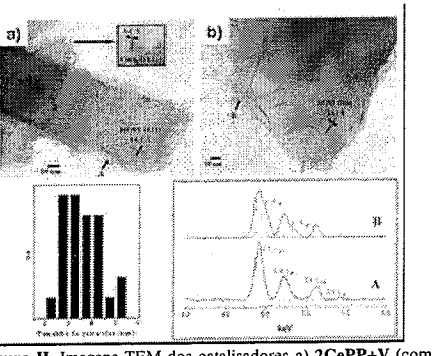


Figura II. Imagens TEM dos catalisadores a) **2CePP+V** (com sua respectiva distribuição de tamanho médio de partículas de CeO_2) e b) **2CeIM+V**; além da análise de EDX correspondente às regiões demarcadas por A e B nas imagens.

Após tratamento com vapor, se observa um comportamento distinto para os catalisadores contendo cério impregnado. Antes da adição de vanádio o catalisador não apresentava partículas de CeO_2 tal qual seu respectivo com vanádio (**2CeIM+V**), Figura II. No entanto, após vapor o catalisador sem vanádio (**2CeIMvap**, Figura IIIa) mostrou partículas de CeO_2 com tamanho médio entre 5-6 nm, que após a introdução de vanádio (**2CeIM+Vvap**, Figura IIIb) não se observam. Assim, uma interação entre cério e vanádio nestes catalisadores poderia estar impedindo que as partículas de CeO_2 se aglomerassem após dito tratamento, como observado para o caso do catalisador **3CePP+V** (17). No caso do catalisador **2CeEX+V** este efeito não se verifica pois não se observam partículas de CeO_2 superficiais, sendo consideradas as espécies de cério trocadas no interior da rede cristalina da zeólita (18).

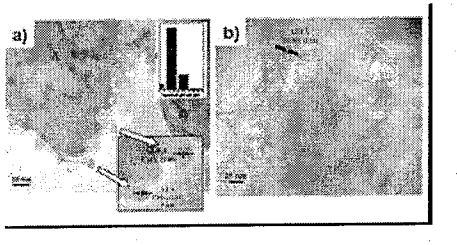


Figura III. Imagens TEM de alta resolução dos catalisadores a) **2CeIMvap** e b) **2CeIM+Vvap.**

Resultados de XPS são apresentados nas Tabelas IV e V e mostram as relações atômicas superficiais Ce/Al_{XPS} e V/Al_{XPS} tanto para os catalisadores monometálicos como para os bimetálicos, antes e após serem submetidos ao tratamento hidrotérmico.

No que diz respeito à relação V/Al, Tabela IV, quando se compara esta obtida mediante XPS com a bulk, tem-se que a primeira é superior para todos os catalisadores, incluso para o catalisador com vanádio sozinho. Isto indica que há presença de vanádio na superfície da zeólita, sendo que em maior quantidade para o catalisador **3CePP+V**.

Tabela IV. Razão atômica superficial obtida mediante XPS do vanádio depositado na zeólita tanto para o catalisador só com vanádio com para os bimetálicos estudados, antes e após tratamento hidrotérmico. É apresentada também a relação V/Al bulk (ICP-OES).

Catalisador	V/Al_{XPS} antes vapor	V/Al_{ICP}	V/Al_{XPS} após vapor
V	0,015	0,006	0,003
2CeIM+V	0,033	0,015	0,013
3CePP+V	0,086	0,012	-
2CeEX+V	0,022	0,010	0,008

Após tratamento hidrotérmico, as relações V/Al_{XPS} diminuem em todos os casos, ficando inferiores as relações bulk (V/Al_{ICP}). Propõe-se portanto uma migração das espécies de vanádio para o interior da zeólita após vapor. No entanto, como a relação V/Al_{XPS} é maior para o catalisador **2CeIM+Vvap** do que para o catalisador **2CeEX+Vvap**, Tabela IV, no primeiro caso o vanádio estaria sendo mais retido, possivelmente devido a uma interação com o cério, dificultando assim sua migração para o interior da estrutura zeolítica.

Com relação a razão Ce/Al_{XPS}, Tabela V, quando se compara a obtida mediante XPS com a bulk antes da adição do vanádio, observa-se razoes Ce/Al_{XPS} maiores, com exceção da do catalisador **2CeEX**. Isto indica a presença de cério superficial para os catalisadores **2CeIM** e **3CePP**, sendo esta superior para o segundo caso. Já para o catalisador **2CeEX** grande parte do cério estaria no interior da rede da zeólita como proposto anteriormente (18). Após tratamento hidrotérmico, a razão Ce/Al_{XPS} aumenta para este catalisador se aproximando da relação Ce/Al_{ICP}, indicando que o colapso da estrutura estaria aumentando o sinal do cério sensível pela técnica. Entretanto, para o catalisador **2CeIMvap** a razão Ce/Al_{XPS} diminui devido a aglomeração das partículas superficiais de cério como observado por TEM, Figura III.

Após adição de vanádio a estes catalisadores, os que continham cério trocado (**2CeEX+V**) e cério impregnado (**2CeIM+V**) apresentaram um aumento em dez vezes da razão Ce/Al_{XPS} (Tabela V). Diferente do que ocorreu com o catalisador contendo cério impregnado (**2CeIM+V**) que por sua vez manteve a razão Ce/Al_{XPS}. Portanto, observa-se que para o catalisador que se propõe a existência de uma forte interação Ce-V, **2CeIM+V**, essa razão não se altera, mas para os demais catalisadores sim, indicando que nestes casos, **2CeEX+V** e **3CePP+V**, o vanádio poderia estar interagindo preferencialmente com espécies de alumínio fora da rede oriundos do processo de desaluminização, diminuindo seu sinal e consequentemente a razão Ce/Al_{XPS}. Depois de tratados com vapor, é possível observar novamente evidências da interação entre Ce-V para o catalisador **2CeIM+V**. Isto porque a razão Ce/Al_{XPS} diminui para o catalisador **2CeIM+Vvap** quando comparada a do seu respectivo antes da adição de vanádio (**2CeIMvap**, Tabela V), diferente do que ocorre para o catalisador **2CeEX+Vvap** que mantém a razão inalterada.

Tabela V. Razão atômica superficial obtida mediante XPS do cério depositado na zeólita tanto antes como depois da introdução de vanádio nos catalisadores, antes e após tratamento hidrotérmico. É apresentada também a relação Ce/Al bulk (ICP-OES).

Cats	Ce/Al_{XPS}		Ce/Al_{ICP}	Ce/Al_{XPS} +V	
	Antes vapor	Após vapor		antes vapor	após vapor
2CeIM	0,200	0,093	0,037	0,230	0,027
3CePP	0,391	-	0,066	3,23	-
2CeEX	0,016	0,036	0,040	0,144	0,030

Com relação aos resultados de atividade catalítica frente a reação de desidratação do isopropanol (IPA), se observa uma diminuição da taxa total após a adição de vanádio e cério aos catalisadores quando comparados à zeólita **HUSY**, Figura IV. Isto indicaria uma diminuição dos sítios ativos presentes nos catalisadores.

Quando se comparam os valores de taxa aos observados para os catalisadores antes da adição de vanádio (18), tem-se um decréscimo em torno de 60% para os catalisadores **3CePP+V** e **2CeEX+V** e de 8% para o catalisador **2CeIM+V**. Esta é mais uma indicação de que neste catalisador que contém cério impregnado, ele e o vanádio estariam interagindo pois o vanádio estaria se depositando preferencialmente nas espécies de cério superficiais e não nos sítios ácidos da zeólita, diminuindo menos a taxa deste catalisador.

No que diz respeito a seletividade (parâmetro S), embora muitas sejam as variáveis que poderiam ser responsáveis por este resultado - processo de desaluminização (19), questões de acessibilidade pela presença de cério e vanádio e modificações texturais - a discussão será centralizada na questão da formação de diisopropil éter ser um mecanismo bimolecular, enquanto que a formação do propeno consistiria de um mecanismo mais simples, provavelmente unimolecular (unimolecular: IPA→ Propeno + H_2O , bimolecular: 2 IPA → diisopropil éter + H_2O).

É possível especular que um mecanismo bimolecular seria favorecido com um maior tempo de vida dos intermediários carregados na cavidade da zeólita (20).

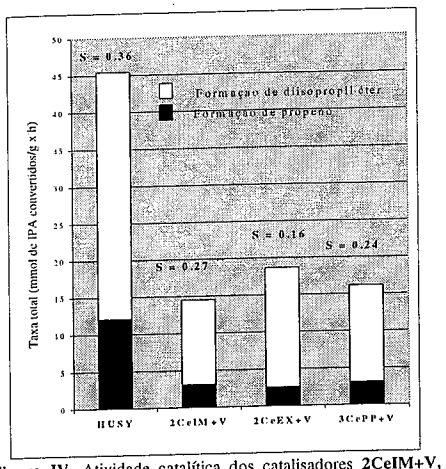


Figura IV. Atividade catalítica dos catalisadores **2CeIM+V**, **2CeEX+V** e **3CePP+V** comparadas à da **HUSY** na reação de desidratação do isopropanol (IPA). S representa a relação entre a taxa de formação de propeno com relação a de formação de diisopropil éter.

O mecanismo bimolecular também seria favorecido por uma maior quantidade de sítios ácidos, conjugando ou não sítios de Bronsted com sítios de Lewis. Já a formação de propeno seria favorecida por uma protólise, seguida da formação de um carbocátion, liberando alqueno e água. A presença de cério e vanádio diminuem esta rota reacional em relação a **HUSY**. Este resultado é mais acentuado no catalisador trocado (S=0,16) quando comparado aos outros catalisadores e sugere que a quantidade de cério trocado na rede no catalisador **2CeIM+V** seja menor, suportando também uma interação Ce-V.

Conclusões

A seguinte seqüência foi encontrada para a eficácia de passivação de vanádio com a introdução de cério: impregnação a seco, seguido de precipitação e por último troca iônica. Tanto para USY como para o catalisador de FCC simplificado.

Na mesma seqüência foi observada a interação Ce-V.

Quanto maior a interação entre Ce-V, mais dificultada é a redução do vanádio e menor a destruição da estrutura da zeólita e do catalisador.

No catalisador aonde o cério foi introduzido por impregnação, a presença do vanádio evitou a sinterização do cério após tratamento com vapor, suportando forte interação entre estes elementos.

Agradecimentos:

CNPq, ANP, Faperj, Finep.

Referências Bibliográficas

1. R.H. Nielsen; P.K. Doolin *S. Surf. Sci. Catal.* **1993,** 76, 339.
2. C.A. Trujillo; U.N. Uribe; P.-P. Knops-Gerrits; L.A.Oviedo; P.A. Jacobs *J. Catal.* **1997,** 168, 1.
3. L.A. Pine *J. Catal.* **1990,** 125, 514.
4. R.F. Wormsbecher; A.W. Peters; J.M. Maselli *J. Catal.* **1986**, 100, 130.
5. M. Torrealba; M.R. Goldwasser *Appl. Catal. A: General* **1992,** 90, 35.
6. R. Zhuo; F. Wang; W. Wu in Anais do 215th National Meeting American Chemical Society, Dallas, 1998.
7. M. Xu; X. Liu; R.J. Madon *J. Catal.* **2002,** 207, 237.
8. M.L. Occelli; P. Ritz *Appl. Catal. A: General* **1999,** 183, 53.
9. J. Biswas; I.E. Maxwell *Appl. Catal.* **1990,** 63, 197.
10. M.L. Occelli *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1991,** 33, 241.
11. H.W. Beck; C.F. Lochow Jr.; C.W. Nibert, U.S. Patent 4 515 683, 1985.
12. C.R. Moreira; M. Schmal; M.M. Pereira *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002,** 143, 915.
13. G.L. Baugis; F.R. Castro; S.M.C. Menezes; J.G. Quini; W. Oliveira in Anais do 11° Congresso Brasileiro de Catálise e 1° Congresso de Catálise do Mercosul, Bento Gonçalves, 2001, vol. 2, 916.
14. B.R. Mitchell *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.* **1980,** 19, 209.
15. A. Davidson; M. Che *J. Phys. Chem.* **1992,** 96, 9909.
16. C.R. Moreira, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
17. C.R. Moreira; J. Llorca; P.R. Piscina; N. Homs; G. Fierro; M.M. Pereira (Resultados em processo de submissão).
18. C.R. Moreira; M.M. Pereira; X. Alcobé; G. Fierro; J. Llorca; N. Homs; P.R. Piscina *Chem. Mat.* (Resultados em processo de submissão).
19. C.S. Triantafillidis; N.P. Evmiridis *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000,** 39, 307.
20. K.A. Cumming; B.W. Wojciechowski *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1996,** 38, 101.

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

Isomerização do Óxido do α-Pineno ao Aldeído Canfolênico Catalisada por Heteropoliácido

Kelly A. da Silva Rocha[1], Juliana L. Hoehne[1], Ivan V. Kozhevnikov [2], Elena V. Gusevskaya [1,*]

[1]*Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil*

[2]*Leverhulme Centre for Innovative Catalysis, Department of Chemistry, The University of Liverpool, Liverpool L69 7ZD, UK*

** Autora para correspôndecia , e-mail: elena@ufmg.br, FAX: 0055-31-499-5700*

Resumo-Abstract

A reação de isomerização do óxido de α-pineno (**1**), em fase líquida, catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW, o mais forte heteropoliácido da série de Keggin) suportado em sílica foi estudada. Em soluções de cicloexano, os principais produtos foram o aldeído canfolênico (**2**) e o trans-carveol (**3**), obtidos com seletividades de 70% e 28%, respectivamente, a uma completa conversão do substrato, a temperatura e pressão ambientes. O aldeído canfolênico é um importante intermediário na síntese de fragrâncias de sândalo e o trans-carveol é também um importante ingrediente para a indústria química de fragrâncias. O PW mostra uma atividade catalítica muito maior comparada ao catalisador ácido convencional Amberlyst-15, podendo ser facilmente recuperado do meio de reação pela centrifugação e/ou filtração e reutilizado.

The reaction of isomerization of α-pinene oxide (**1**) in the liquid-phase catalyzed by sílica supported $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW, the strongest heteropoly acid in the Keggin series) has been studied. The main products were campholenic aldehyde (**2**) and trans-carveol (**3**) obtained with selectivities of 70% and 28%, respectively, at a complete substrate conversion, room temperature and atmospheric pressure. Campholenic aldehyde is a useful intermediate in the manufacture of sandalwood scent and trans-carveol is also an important compound for the fragrance chemical industry. PW shows a much higher catalytic activity than a convention catalyst Amberlyst-15. It can be easily recovered from the reaction mixture by centrifugation and/or filtration and reused.

Introdução

Os terpenos são amplamente distribuídos na natureza e seus epóxidos são freqüentemente utilizados como material de partida para a síntese de fragrâncias, flavorizantes e substâncias com atividade terapêuticas (1,2). Dentre os derivados de terpenos temos o óxido de α-pineno que pode ser isomerizado ao aldeído canfolênico, importante intermediário na síntese de fragrâncias de sândalo, conhecidas como *Sandalore® (Givaudan), Bacdanol® (IFF), Brahmanol® (Dragoso) ou Polysantol® (Firmenich).*

Estudos anteriores têm mostrado que a isomerização do óxido de α-pineno resulta na formação do aldeído canfolênico juntamente com vários outros subprodutos. Mais de 100 produtos foram obtidos a partir da isomerização do óxido de α-pineno sob diferentes condições de reação (3). A reação é catalisada por ácidos sendo a formação do aldeído canfolênico e outros subprodutos favorecida pelos sítios ácidos de Lewis enquanto os sítios ácidos de Bronsted levam preferencialmente à formação de outros isômeros como o trans-carveol, trans-sobrerol e *p*-cimeno (4-6).

Ácidos de Lewis, $ZnCl_2$ e $ZnBr_2$, são os mais ativos e seletivos catalisadores homogêneos utilizados nesta reação atingindo seletividades próximas a 85% (3,6,7). Extrações aquosas desses catalisadores a partir do meio de reação, resultam na formação de um grande volume de água contaminada com zinco acarretando em uma série de problemas ambientais, além da corrosão. Como alternativa para minimizar esse problema, catalisadores heterogêneos vêm sendo estudados.

Zeólitas como USY (3) e Ti-Beta (4) e outros catalisadores de sílica impregnada com Zn-trifluorometanosulfonados (5), óxido de metais sulfatados como alumina e zircônia (8), óxido de B_2O_3/SiO_2 e Al- MSU (9) mistura de óxidos de Fe-Ti (10) também têm sido estudados como catalisadores para esse processo.

Heteropoliácidos (HPAs) especialmente aqueles da série de Keggin, são catalisadores ácidos promissores para síntese dos produtos de química fina (11-14). Nas últimas décadas, HPAs têm sido utilizados como catalisadores em várias aplicações industriais (11,12,15). Geralmente eles exibem atividade catalítica muito maior comparada aos ácidos minerais convencionais, resinas de troca iônica, zeólitas, etc; em ambos sistemas, homogêneo e heterogêneo (11). Os HPAs são bem solúveis tanto em água quanto em solventes orgânicos polares, tais como álcoois, éteres, cetonas, ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, mas insolúveis em hidrocarbonetos. Isso oferece a oportunidade de realizar as reações catalíticas em fase líquida adequada em sistemas heterogêneos utilizando HPA suportado em material sólido sem lixiviação do componente ativo e uma fácil recuperação do catalisador. HPAs estão sendo aplicados com sucesso na hidratação e/ou acetoxilação de monoterpenos (16-18), na acilação de compostos aromáticos (19-20), em reações de alquilação (21-22), eterificação (23) e em reações de rearranjo de Fries de ésteres arílicos (24-25), bem como em diferentes reações de isomerização (11,12,26). Nosso grupo de pesquisa, desenvolveu vários processos eficientes usando heteropoliácidos, tais como a hidratação/acetoxilação do limoneno e α- e β–pinenos resultando em α-terpineol e seu acetato, com alta seletividade (17), a hidratação/acetoxilação do canfeno obtendo-se isoborneol e seu acetato com seletividade de praticamente 100% (18). De acordo com nosso conhecimento, não há relatos de aplicações dos HPAs como catalisadores na reação de isomerização do óxido de α-pineno, até o momento.

Esse trabalho descreve a aplicação do $H_3PW_{12}O_{40}$, suportado em sílica (PW/SiO_2), o mais forte HPA da série de Keggin (11) como catalisador para a isomerização do óxido de α-pineno.

Experimental

Reagentes

Todos os reagentes foram comprados de fontes comerciais e utilizados sem tratamento, a não ser quando especificado. O heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}.10H_2O$ foi adquirido da Aldrich.

Catalisadores

O catalisador suportado, 20% $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ (20% PW/SiO_2) foi preparado pela impregnação de Aerosil Degussa 300 (S_{BET}, 300 m^2g^{-1}) com uma solução aquosa contendo o heteropoliácido, seguida da secagem a 130°C sob pressão de 0.5 Torr por 1,5 horas como descrito na literatura (16). A área BET do catalisador foi 174 m^2g^{-1}. A estrutura do PW foi confirmada por RMN de ^{31}P, no qual o catalisador apresentou um único pico a aproximadamente 15.0 ppm (referente a 85% de H_3PO_4) característico do $H_3PW_{12}O_{40}$ (11).

Testes catalíticos

As reações foram realizadas em reatores de vidro com agitação magnética constante. Foram adicionados 6,3-25,0 mg de 20% PW/SiO_2 a 4,9 mL de uma solução de cicloexano contendo 0,30-0,07 mol L^{-1} de óxido de α-pineno pré-termostatizada a 15-40°C. Em intervalos de tempo apropriados, foram retiradas alíquotas que foram analisadas por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatográfo Shimadzu 14B equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M e detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se como padrão interno o dodecano.

A identificação e caracterização dos produtos foram realizadas por espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa (CG-EM) em um Espectrômetro Hewlett- Packard MSD 5890/Serie II, operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV. Além disso, os produtos **2** e **3** foram isolados por cromatografia em coluna de sílica a pressão ambiente (sílica gel 0,063-0,200 mm, Fluka) utilizando-se hexano/clorofórmio na eluição e posteriormente, identificados por RMN (Bruker DRX-400, tetrametilsilano, $CDCl_3$, experimentos: COSY, HMQC, DEPT e NOESY).

Foram realizados os reciclos do catalisador usado. Após uma completa conversão do substrato a mistura de reação foi centrifugada e a solução foi separada do catalisador com auxílio de uma pipeta. O catalisador foi lavado com hexano, e transferido para um reator contendo uma nova quantidade de óxido de α-pineno. Não houve lixiviação do PW da superfície do catalisador como era de se esperar, uma vez que o $H_3PW_{12}O_{40}$ é insolúvel em solventes apolares. Para verificar isso, no experimento 4, após a reação, o catalisador foi removido do meio de reação por centrifugação e uma nova quantidade de substrato foi adicionada ao sobrenadante. Não sendo observadas conversão do óxido de α-pineno e formação de produtos, podemos considerar que não houve contribuição do PW solúvel em atividade catalítica nos sistemas estudados. O balanço de massa foi realizado baseando-se no substrato convertido. A diferença entre substrato convertido e produtos formados, foi atribuída à formação de oligômeros, não detectáveis por CG.

Dados espectroscópicos dos produtos

Aldeído Canfolênico (**2**)- **EM (m/z/rel.int.):** 152/2 [M^+], 108/100, 93/67, 81/10, 67/14, 53/5.**^{1}H RMN**, δ_H (J, Hz): 0,80 (s, 3H, C^6H_3); 1,01 (s, 3H, C^7H_3); 1,62 (d-largo , 3H, C^8H_3, J=2,44); 2,29 (m, 1H, C^5H); 2,35-2,44 (m, 2H,

C^4H_2); 2,50-2,57 (m, 2H, C^9H_2); 5,27 (m, 1H, C^3H); 9,80 (t, 1H, $C^{10}H$, J=2,2). **^{13}C RMN**. δC: 12,62 (C^8); 22,06 (C^7); 25,66 (C^6); 35.56 (C^4); 44,27 (C^5); 45,16 (C^9); 46.97 (C^1); 121,59 (C^3); 148,02 (C^2); 203,02 (C^{10}). Os dados do RMN de ^{1}H e ^{13}C estão de acordo com os dados descritos na literatura (27).

Trans-carveol (**3**)- **EM (m/z/rel.int.):** 152/6 [M^+], 109/100, 91/37, 84/81, 69/57, 54/14. **^{1}H RMN**, δ_H (J, Hz): 1,75 (s, 3H, $C^{10}H_3$); 1,81 (s, 3H, C^7H_3); 1,85-2,24 (m, 4H, C^3H_2, C^5H_2); 2,33 (t , 1H, C^4H, J=12,24); 4,01 (s, 3H, C^2H(OH)); 4,73 (s , 1H, C^9HH); 4,75 (s , 1H, C^9HH); 5,59 (d, 1H, C^6H. J=5,49).**^{13}C RMN**, δC: 20,84 (C^{10}); 20,92 (C^7); 31,29 (C^5); 35,53 (C^4); 37,04 (C^3); 68,87 (C^2); 109,05 (C^9); 125,80 (C^6); 134,34 (C^1); 149,20 (C^8). Os dados do RMN de ^{1}H e ^{13}C estão de acordo com os dados descritos na literatura (28).

Resultados e Discussão

O óxido de α-pineno (**1**) em meio ácido pode sofrer várias transformações como mencionado anteriormente. Alguns dos produtos, como dois isômeros do aldeído canfolênico, trans-carveol, trans-sobrerol, *p*-cimeno, iso-pinocanfenol e iso-pinocanfona que podem ser obtidos a partir de **1** estão descritos na Figura 1.

Os esforços, neste trabalho foram direcionados para atingir uma maior seletividade em relação ao produto de maior interesse, o aldeído canfolênico (**2**). Vale a pena ressaltar que o trans-carveol (**3**) também possui uma importante aplicação industrial. O trans-carveol um dos constituintes do óleo essencial de *Valencia orange*, é um importante composto para a indústria química de fragrância (29).

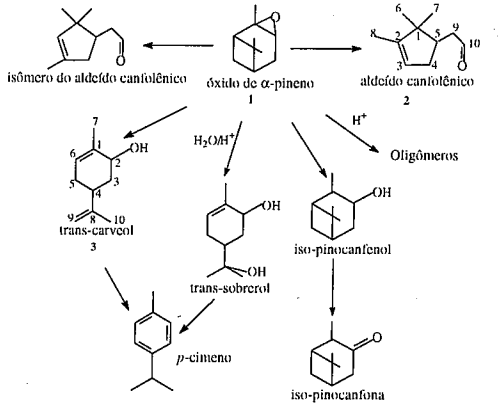


Figura 1. Esquema das possíveis transformações do óxido de α-pineno catalisadas por ácidos

Para tanto foi realizado um estudo otimizando-se as variáveis de reação como a temperatura, quantidade do catalisador e substrato de modo a desenvolver métodos eficientes e favoráveis ambientalmente para converter **1** a **2** a temperatura e pressão ambientes.

Considerando que os sítios ácidos de Bronsted favorecem à formação do trans-carveol (**3**) e que o catalisador utilizado foi $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$, a formação desse produto também é esperada.

Os resultados da isomerização do óxido de α-pineno utilizando-se 20% PW/SiO_2 estão apresentados na Tabela 1. A sílica é geralmente utilizada como suporte para o HPA (11). PW maciço foi estudado na acetoxilação do dihidromirceno e mostrou baixa atividade catalítica (16), o que foi atribuído a pequena área superficial do catalisador (1-5 m^2g^{-1}) e a sua rápida desativação. HPA suportado em sílica possui maior número dos sítios ácidos acessíveis para o substrato e envolvidos na reação do que o HPA maciço. Os sítios ácidos no PW/SiO_2 são mais fracos do que no PW maciço devido a interação com os grupos da superfície da sílica (11) e são menos susceptíveis à desativação.

Na isomerização do óxido de α-pineno com 20% PW/SiO_2 constatou-se a formação do aldeído canfolênico como produto principal. Diferentemente de todos os trabalhos publicados anteriormente, onde uma complexa mistura de produtos minoritários geralmente é observada juntamente com aldeído canfolênico, neste trabalho praticamente o único sub-produto detectado foi o trans-carveol. Outros possíveis isômeros (Figura 1) não foram obtidos em quantidade detectáveis. A formação de oligômeros (não detectáveis por CG) pode ser controlada pelas condições experimentais adequadas.

Na ausência de catalisador ou na presença de sílica sem dopante não foi observada significante conversão do substrato em 6 horas de reação a temperaturas de 25°C (Tabela 1 exp 1-2). Por outro lado, utilização do PW neste processo forneceu excelentes resultados em termos de velocidade, seletividade em condições brandas. Por exemplo, somente 12,5 mg ou 0,31% p/p deste catalisador promoveu a conversão de praticamente todo óxido de α-pineno em apenas 1h com uma excelente seletividade de 71% para o aldeído canfolênico (**2**) e 24% para o trans-carveol (**3**) (exp. 4). Em uma outra experiência (exp 9), 25,0 mg ou 0,62% p/p de catalisador converteu completamente o óxido de α-pineno em apenas 5 min resultando em 70% de **2** e 28% de **3**. Ou seja, nestas condições otimizadas, a seletividade total da conversão de substrato em dois valiosos produtos **2** e **3** atinge 95-98%. Este é um importante parâmetro para essa reação, uma vez que, tanto o aldeído formado quanto o trans-carveol possuem aplicações industriais. O número de rotação "turnover number" por um mol de PW atinge valores de 864 e 432 nos exp 4 e 9 respectivamente. O "turnover number" representa o número de mols do substrato convertido por cada mol de catalisador utilizado. A freqüência de rotação (TOF- "turnover frequency") por mol de PW atinge o valor até 86,4 min^{-1} (exp 9). A "turnover frequency" representa o número de mols do substrato convertido por cada mol de catalisador utilizado dividido pelo tempo.

Tabela 1. Isomerização do óxido de α-pineno 0,15 mol L^{-1} catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ em cicloexano

Exp	Temperatura (°C)	Catalisador 20% PW/SiO_2 (mg) ou (% p/p)	Tempo (min)	Conversão (%)	Seletividades (%)		
					2	**3**	Oligômeros
1	25/40	nenhum	70	3	0	0	100
			1620	5	0	0	100
2	25	SiO_2	180	2	0	0	100
			360	3	0	0	100
3	15	20% PW/SiO_2 (6,3) ou (0,16)	10	31	74	26	0
			60	86	62	20	18
4[b]	15	20% PW/SiO_2 (12,5) ou (0,31)	10	52	75	25	0
			65	98	71	24	5
5	15	20% PW/SiO_2 (25,0) ou (0,62)	10	100	60	28	12
6	15	20% PW/SiO_2 (18,8) ou (0,16)	5	100	53	23	24
7	25	20% PW/SiO_2 (6,3) ou (0,16)	5	36	69	24	7
			55	100	57	19	24
8	25	20% PW/SiO_2 (12,5) ou (0,31)	4	43	78	21	0
			30	100	61	23	16
9[c]	25	20% PW/SiO_2 (25,0) ou (0,62)	5	100	70	28	2
		Reciclo- 2° uso		99	69	27	4
		Reciclo- 3° uso		98	70	27	3
		Reciclo- 4° uso		100	71	26	3
		Reciclo- 5° uso		100	71	27	2
		Reciclo- 6° uso		98	6	28	4
		Reciclo- 7° uso		98	69	29	2
10	40	20% PW/SiO_2 (6,3) ou (0,16)	5	73	72	20	8
			15	97	65	18	17
11	40	20% PW/SiO_2 (12,5) ou (0,31)	4	78	67	22	11
			10	100	59	19	22
12[a]	15	20% PW/SiO_2 (6,3) ou (0,16)	10	38	56	22	22
			100	86	54	19	27
13[a]	15	20% PW/SiO_2 (12,5) ou (0,31)	10	50	60	19	21
			65	100	53	20	27
14	15	Amberlyst-15 (12,5) ou (0,31)	22	10	94	6	0
			130	24	66	7	27

[a][óxido de α-pineno]= 0,30 mol L^{-1}

[b]Após a reação o catalisador foi removido por centrifugação e foi adicionado à solução uma nova quantidade de substrato. Não foram observados conversão dessa nova quantidade de substrato adicionada 0,07 mol L^{-1} e formação de produtos

[c]Após a reação, o catalisador foi removido por centrifugação e reutilizado por seis vezes sem perda da atividade

As seletividades para produtos **2** e **3** obtidas neste estudo são comparáveis com melhores resultados descritos até o momento, enquanto que a soma destas seletividades (seletividade para a mistura **2+3**) supera todos os dados disponíveis na literatura. É importante ressaltar que na maior parte dos trabalhos publicados seletividades altas são obtidas a baixas conversões do substrato. Além disso, os processos descritos geralmente são caracterizados por uma ou mais das seguintes desvantagens: drásticas condições empregadas, baixa velocidade e utilização de grandes quantidades de catalisador em relação à quantidade de substrato. Neste trabalho atingiu-se uma seletividade para produtos **2** e **3** de 95-98%, sendo 70% para o **2**, a uma completa conversão do substrato, utilizando-se pequena quantidade de catalisador comparado aos resultados já obtidos. A alta seletividade obtida neste trabalho pode ser explicada pelo uso de condições suaves de reação: baixas temperaturas e pequenas quantidades de catalisador. Em estudos anteriores (3) foi verificado que, altas temperaturas favorecem a formação vários produtos a partir óxido de α-pineno, sendo alguns deles representados na figura 1. Além disso, as baixas temperaturas favorecem a formação do aldeído canfolênico.

Como era de se esperar o tempo necessário para completar a conversão diminui com o aumento da quantidade de catalisador. (Tabela 1 exp 3 vs. 4 e 5, exp 7 vs. 8 e 9). Vale a pena ressaltar que nem sempre, a maior quantidade de catalisador implica em uma maior seletividade para o produto de maior interesse **2**.

Observando-se os experimentos 7, 8 e 9 podemos verificar que a conversão do óxido de α-pineno depende quase que linearmente da quantidade de catalisador indicando que a reação deve ser de primeira ordem para o catalisador.

Comparando-se os exp 4, 8 e 11 podemos verificar que a reação sofre uma grande influência da temperatura. Temperaturas maiores aumentam a rapidez da reação, entretanto favorecem a formação de produtos de oligomerização. A formação de oligômeros é favorecida também pela baixa quantidade de catalisador principalmente na temperatura igual a 15 ou 25°C (exp 3 e 7) e/ou pelo aumento da concentração do substrato (Tabela 1 exp 12 e 13).

O catalisador PW/SiO_2, inicialmente um pó branco, torna-se amarelado durante a reação indicando que houve uma deposição de oligômeros na sua superfície. Não houve lixiviação do PW da superfície do catalisador como era de se esperar, uma vez que o $H_3PW_{12}O_{40}$ é insolúvel em solventes apolares. Para verificar isso, no experimento 4, após a reação, o catalisador foi removido do meio de reação por centrifugação e uma nova quantidade de substrato foi adicionada ao sobrenadante. Não sendo observadas conversão do óxido de α-pineno e formação de produtos, podemos considerar que não houve contribuição do PW solúvel em atividade catalítica nos sistemas estudados. O catalisador foi facilmente separado do meio de reação por centrifugação lavado com hexano e reutilizado por seis vezes sem perda da atividade e da seletividade (exp 9).

O balanço entre as reações concorrentes se mostrou bastante delicado, portanto, de um modo geral, para se atingir uma melhor seletividade para **2** devemos otimizar vários parâmetros, tais como temperaturas, quantidade de catalisador e concentração do substrato, variando os de maneira simultânea. Isto pode ser verificado comparando-se as seletividades obtidas para o aldeído canfolênico (**2**) (exp 4, 5, 8 e 9-Tabela 2). Onde a 15°C, a uma completa conversão do substrato, foram obtidas seletividades de 71% e 60% utilizando-se 12,5 mg e 25,0 mg do catalisador respectivamente. Entretanto, a 25°C, foram obtidas seletividades de 61% e 70% utilizando-se respectivamente 12,5 mg e 25,0 mg de catalisador. Ou seja, para cada temperatura, há uma quantidade otimizada de catalisador necessária para uma obtenção seletiva do produto de interesse **2**.

O catalisador 20% PW/SiO_2 mostrou uma melhor atividade catalítica e seletividade do que o catalisador comercial Amberlyst-15 (Tabela 1 exp 4 vs. 14). Resultados similares foram obtidos na acetoxilação do dihidromirceno (16), limoneno e β-pineno (17) e canfeno (18).

Conclusões

Demonstrou-se que o heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$, o mais forte HPA da série de Keggin, suportado em sílica, pode ser utilizado como catalisador para isomerização do óxido de α-pineno. O PW demonstrou uma atividade catalítica muito maior comparada aos catalisadores ácidos convencionais como Ambertyst-15. Foram obtidos valiosos produtos com várias aplicações industriais: o aldeído canfolênico e o trans-carveol com seletividades de 70% e 28% respectivamente, a uma completa conversão do substrato, na temperatura e pressão ambientes. O heteropoliácido pode ser facilmente recuperado do meio de reação mediante uma simples precipitação e posteriormente reutilizado várias vezes sem perda da atividade e seletividade.

Agradecimentos

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo á Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro recebido para a realização desse trabalho.

Referências Bibliográficas

1. K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Common Fragance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses*, Wiley, New York, 1997.
2. A. Calogirou, B.R. Larson, D. Kotzias, *Atmos. Environ.* **1999,** *33*,1423.
3. W.F. Hölderich, J. Röseler, G. Heitmann, A.T. Liebens, *Catal. Today* **1997,** *37*, 353.
4. P.J. Kunkeler, J.C. van der Waal, J. Bremmer, B.J. Zuurdeeg, R.S. Downing, H. van Bekkum, *Catal. Lett.* **1998,** *53*, 135.
5. K. Wilson, A. Renson, J.H. Clark, *Catal. Lett.* **1999,** *61*, 51.
6. J. Kaminska, M.A. Schwegler, A.J. Hoefnagel and H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992,** *111*, 432.
7. J.B. Lewis, G.W. Hedrick, *J. Org. Chem.* **1965,** *30*, 4271.
8. J. L. Moreno, L. Baraket, F. Figueras, *Catal. Lett.*, **2001,** *77*, 113.
9. D.B. Ravindra, Y.T. Nie, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *Catal. Today* **2004,** *96*, 147.
10. G. Neri, G. Rizzo, S. Galvagno, G. Loiacono, A. Donato, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, E. Rombi, *Appl. Catal.* **2004,** *274*, 243.
11. I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998,** *98*, 171.
12. T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1996,** *41*,113.
13. R.J.J. Jansen, H.M. van Veldhuizen, M.A. Schwegler, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994,** *113*, 115.
14. M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.*, **1990,** *64*, 1.
15. Y. Izumi, K. Urahe, M. Onaka, *Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions,* Kodansha/VCH, Tokyo, 1992.
16. I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, A.J.A. van der Weerdt, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A,* **1997,** *120*, 63.
17. 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.
18. K.A. da Silva, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A,* **2003,** *192*, 129.
19. J. Kaur, K. Griffin, B. Harrison, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.*, **2002,** *208*, 448.
20. B. Bachiller-Baeza, J.A. Anderson, *J. Catal.* **2004,** *228*, 225.
21. J. Wang, H.O. Zhu, *Catal. Lett.*, **2004,** *93*, 209.
22. B.M. Devassy, G.V. Shanbhag, F. Lefebvre, S.B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A,* **2004,** *210*, 125.
23. J.F. Liu, Y. Liu, P.G. Yi, *Appl. Catal.,* **2004,** *277*, 167.
24. E.F. Kozhevnikova, J. Quartararo, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A,* **2003,** *245*, 69.
25. E.F. Kozhevnikova, E. Raflee, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A,* **2004,** *260*, 25.
26. I.V. Kozhevnikov, *Catalyst for Fine Chemical, Catalysis by Polyoxometalates,* Wiley, Chichester, 2002.
27. G. Farges, A. Kergomard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975,** 315.
28. M. K. Lajunen, T. Maunula, A. M. P. Koskinen, *Tetrahedron,* **2000,** *56*, 8167.
29. W. B. Motherwell, M.J. Bingham, J. Pothier, Y. Six, *Tetrahedron,* **2004,** *60*, 3231.

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

Isomerización de n-pentano sobre intercrecimientos FAU/EMT

Lynda Nayeli Belandría[1], Carmen Soraya Gonzàlez[2], Juan Carlos Hernández[1], Alvaro Uzcátegui[1], Gema González[2], Joaquín Brito[3], Alvaro Calafat[4], Freddy Arenas[5] y Freddy Imbert[1*]

1 Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes (ULA), La Hechicera, Mérida-Venezuela. E-mail: imbert@ula.ve

2 Laboratorio de Ciencias e Ingeniería de Materiales, Dpto. Ingeniería, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Carretera Panamericana Km 11 Altos de Pipe, Los Teques - Venezuela. gemagonz@ivic.ve

3 Laboratorio de catálisis y fisicoquímica de superficies, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Carretera Panamericana Km 11 Altos de Pipe, Los Teques - Venezuela. joabrito@ivic.ve

4 Laboratorio de catálisis, Universidad Nacional Experimental del Tachira (UNET), San Cristóbal, Venezuela.

5 Laboratorio de materiales, Instituto Universitario Tecnológico, "Dr. Federico Rivero Palacio" (IUT-FRP), Km 8 Carretera de Los Teques. fredaren@telcel.net.ve

Resumo-Abstract

Se sintetizaron las zeolitas FAU, EMT y sus intercrecimientos empleando como templantes 15-crown-5, 18-crown-6 y sus mezclas al 50%, respectivamente. Las muestras fueron caracterizadas por DRX, MEB-EDX, adsorción de N_2, y TPD-NH_3, todas las muestras se obtuvieron altamente cristalinas. Los cristalitos de FAU están constituidos por octaedros submicrométricos y los de EMT poseen una morfología de platos hexagonales de 2 a 5 µm. Las partículas de los intercrecimientos están formadas por placas hexagonales típicas de la estructura EMT, sobre cuyas caras hexagonales se observan cristales octaédricos de FAU producidos por intercrecimiento. La proporción de intercrecimiento se evaluó usando el programa DiFFaX, resultando en diferentes proporciones de intercrecimiento dependiendo de la relación molar de templante/Al_2O_3 y de las proporciones relativas de los templantes usados en el gel de síntesis. Para la relación molar de templante/Al_2O_3 = 0,70 se obtuvo 50%FAU/50%EMT con apilamientos tipo cluster, y para la relación molar de templante/Al_2O_3 = 0,30 se obtuvieron proporciones de intercrecimiento 12%FAU/88%EMT, tanto con apilamientos tipo cluster como apilamientos aleatorios. A estas zeolitas y sus intercrecimientos se les incorporó platino vía intercambio iónico en estado sólido, la dispersión del platino se determinó por MET, obteniéndose partículas entre 4 y 10 nm para la mayoría de los catalizadores. Los catalizadores preparados a partir de las estructuras de intercrecimiento resultaron los más activos; sin embargo, todos los catalizadores resultaron activos en la conversión de pentano. La selectividad a isopentano fue de 82 % independiente del tiempo de reacción, acidez, relación Pt/Al, dispersión del Pt. La estabilidad catalítica (actividad remanente a 10 min) disminuye en el orden: FAU > EMT > intercrecimiento.

Zeolites FAU, EMT and their intergreowths have been synthesized using 15-crown-5, 18-crown-6 and their mixture in proportion 0f 50% of each, respectively. The samples were characterized by the following techniques XRD, SEM-EDX, N_2 adsorption and TPD-NH_3, the samples obtained were all highly crystalline. The FAU samples were formed by octaedral submicrometric crystallites, EMT samples have hexagonal plate morphology of 2 to 5 µm. The intergrowth crystals are micrometric hexagonal plates through whose hexagonal faces intergrow the octaedral crystallites of FAU. The intergrowth proportion was evaluated by means of DiFFaX, resulting in different intergrowth proportions depending on the molar ratio of template/Al_2O_3 and relative template proportion used in the gel. For template/Al_2O_3 = 0.70, a 50%FAU/50%EMT intergrowth proportion was obtained, with stacking arranged as clusters and for template/Al_2O_3 = 0.30 the intergrowth proportion was 12%FAU/88%EMT with both stacking arrangements as clusters and as random stackings. Platinum was incorporated to these zeolites and their intergrowths by solid ion exchange, the metal dispersion was evaluated by TEM. For most catalysts the platinum particles were between 4 and 10 nm. The intergrowth catalysts were the most active materials. However, the catalysts were all active for n-pentane conversion. The iso-pentane selectivity was 82 % independent of time on stream, acidity, Pt/Al ratio, Pt dispersion. The catalytic stability (remaining activity at 10 min) decreased in the following order: FAU > EMT > intergrowth.

Introducción

La zeolita FAU es una de las más importantes en aplicaciones catalíticas, esto está relacionado al gran tamaño de poro y la accesibilidad a los sitios activos en su interior. Esta zeolita tiene una estructura cúbica, con un grupo espacial de Fd3m y puede ser descrita por el apilamiento de capas en una secuencia ABCABC, las capas están relacionadas entre si por un centro de inversión. En el año 1990 fue sintetizada por primera vez la zeolita EMT (1), la cual presenta una estructura hexagonal con un grupo espacial P63/mmc, el apilamiento de capas resulta de una secuencia ABAB y existe una relación de reflexión entre las capas vecinas. Las estructuras FAU y EMT tienen sistemas tridimensionales de cajas y poros grandes. Estas estructuras pueden relacionarse una con la otra simplemente cambiando un elemento de simetría entre las capas vecinas, por lo cual es relativamente sencillo formar intercrecimientos de ambas estructuras. La síntesis de intercrecimientos FAU/EMT ha sido reportada en la literatura (2-5). Sin embargo, no se encuentran reportes sobre el efecto de la estructura de intercrecimiento sobre la actividad catalítica. El objetivo del presente trabajo es determinar el comportamiento catalítico de los intercrecimientos FAU/EMT y compararlos con las fases FAU y EMT puras, en la reacción de isomerización de n-pentano, reacción que tiene particular interés en procesos de refinación de hidrocarburos.

Experimental

Preparación y caracterización de catalizadores.

Los catalizadores fueron preparados a partir de las zeolitas FAU, EMT y sus intercrecimientos mediante intercambio iónico con NH_4NO_3, filtrado, lavado, secado a 120° por 4 h y finalmente calcinado a 450°C por 4 h, este procedimiento se repitió varias veces. Una vez obtenida la zeolita ácida se le incorporó platino (~1 % p/p) vía intercambio iónico en estado sólido con $Pt(NH_3)_4Cl_2\ H_2O$ a 500°C en corriente de nitrógeno por 4 h. Las zeolitas FAU y EMT se sintetizaron empleando como templantes (T) 15-crown-5 (T_1) y 18-crown-6 (T_2), respectivamente (2-5). Para obtener los intercrecimientos se emplearon mezclas equimolares de estos templantes. La síntesis de FAU fue realizada utilizando una relación molar templante/alúmina (T_1/Al_2O_3) de 0,70 a dos pH diferentes, para síntesis I el pH fue de 9 y para la síntesis II de 11 (4-5). Las zeolitas EMT y los intercrecimientos se sintetizaron empleando dos relaciones molares T_2/Al_2O_3 = 0,33 y 0,7. Los difractogramas se tomaron en un difractómetro PHILLIPS PW 1050/25 utilizando una radiación de Cu Kα (λ=1,5406Å), a un paso de 0,02°, en un intervalo de 2θ de 5 a 70°. Las medidas de área superficial y volumen de poro se llevaron a cabo en un sortómetro, marca Micromeritics, modelo ASAP 2010 a la temperatura de nitrógeno líquido (77K). Las medidas de EDX fueron realizadas utilizando un sistema EDAX, modelo 8400. El análisis por microscopia electrónica de barrido fue realizado en un equipo Hitachi Field emission FE, modelo S-4500 y el análisis de microscopía electrónica de transmisión se realizó en un equipo marca Philips, modelo CM10. Los análisis de acidez se realizaron por termodesorción de NH_3 en un TPD/TPR 2900 de Micromeritics.

Ensayos catalíticos

La reacción de hidroisomerización se llevó a cabo a 350°C y a presión atmosférica, en flujo, en un reactor de pirex, con lecho fijo en línea con un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer, Auto System), dotado de una columna capilar alumina/KCl PLOT conectada a un detector de ionización de llama (FID), cuya señal se registró y almacenó en un integrador PE Nelson modelo1022. La reducción del catalizador previo a la reacción se llevó a cabo en flujo de hidrógeno de 30ml/min, en un horno eléctrico utilizando una rampa de calentamiento de 5ºC/min hasta llegar a una temperatura de 450°C, la cual se mantuvo durante 4h.

Resultados y Discusión

Las zeolitas y sus intercrecimientos se obtuvieron con alta cristalinidad como se evidenció en los difractogramas se rayos-X, en los análisis de microscopía electrónica de barrido y área específica superficial. Todos los sólidos presentaron isotermas de adsorción de nitrógeno tipo I (Langmuir) típica de sólidos microporosos. Como se puede apreciar en la tabla 1, todos los sólidos presentan áreas superficiales totales y de microporo muy desarrolladas.

Tabla 1. Valores de Área Superficial específica (m^2/g) de Langmuir (Alang), de microporo (Am), externa (Aext) y Volumen de microporo (V_m, cm^3/g).

Catalizadores	Alang (m^2/g)	*t*- Plot		
		A_m (m^2/g)	A_{ext} (m^2/g)	V_m (cm^3/g)
FAU Y sin Templante	969,8	939.6	30,3	0,33
FAU Y I síntesis (0,70)	796,3	752.5	43,8	0,26
EMT (0,33)	734,5	680.9	53,6	0,23
EMT (0,70)	1073,2	1031.9	41,2	0,36
50%T_1/50%T_2 (0,33)	587,9	565.3	22,6	0,20
50%T_1/50%T_2 (0,70)	870,2	831.8	38,5	0,29

Las áreas externas son relativamente pequeñas (entre 3 y 7 % del área total). La presencia de intercrecimiento no parece afectar el volumen de poro o el área superficial, pero si la distribución de tamaño de poros, observandose la presencia de dos tamaños de 7.5 Å y 10 Å indicando que las intersecciones producidas por los intercrecimientos crean poros mas grandes por lo tanto aumentando la accesibilidad a los sitios activos. A partir de los difractogramas y empleando el programa de ajuste DiFFaX (6) se evaluó el porcentaje de intercrecimiento, cuyos resultados mostraron que la proporción de intercrecimiento obtenida dependía fuertemente de la concentración inicial de templante en el gel de síntesis. Asi, cuando la relación molar de templante $(T_1+T_2)/Al_2O_3$ fue 0,70, esto resultó en la formación de intercrecimientos en una proporción 50%FAU/50%EMT distribuidos en forma de "clusters" es decir, se presentan regiones de FAU con una extensión de varios nanómetros y regiones de EMT bastante extendidas, esto distribuido en todos los cristales. Cuando la relación molar $(T_1+T_2)/Al_2O_3$ en el gel de síntesis fue 0,33 esto resultó en una distribución de intercrecimientos totalmente diferente con pequeñas regiones de FAU distribuidas aleatoriamente en los cristales de EMT. La simulación de estas estructuras mediante DiFFaX resultó en proporciones de 12%FAU/88%EMT, con los intercrecimientos formando pequeños "clusters" o distribuidos en apilamientos aleatorios. En la figura 1 se presentan los difractogramas de las muestras después del intercambio protónico y la incorporación de platino.

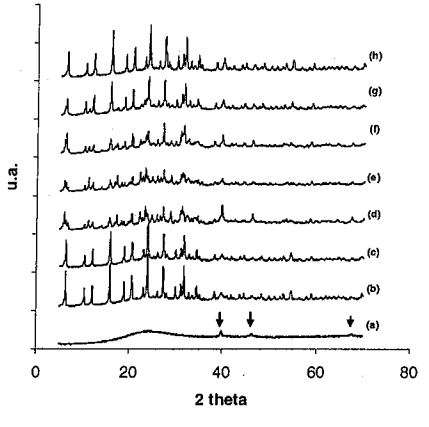
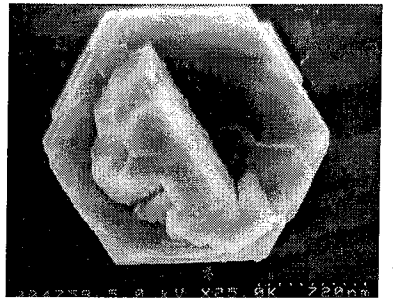


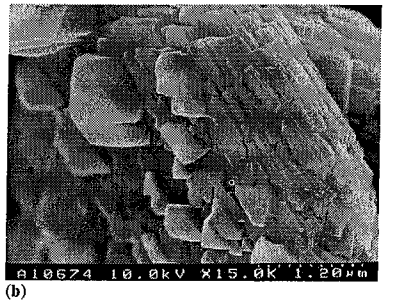
Figura 1. Difractogramas de las zeolitas modificadas con Pt: (a) FAU sin Templante, (b) FAU I síntesis (0,7), (c) FAU II síntesis (0,7), (d) EMT (0,33), (e) EMT (0,7), (f) T_1/T_2 (50/50) (0,33), (g) T_1/T_2 (50/50) (0,7), (h) FAU/EMT (75/25) (0,7).

Como se puede apreciar todas las muestras conservan su cristalinidad, excepto la muestra FAU sintetizada sin templante (figura 1a). Esta muestra perdió completamente su estructura, posiblemente como consecuencia de los tratamientos térmicos y la baja relación Si/Al, debido al efecto desestructurante del Al. Los únicos picos que se detectan en el difractograma corresponden a los de platino metálico: 2 θ = 39,9; 46,4 y 67,6°. La presencia de estos picos en el resto de los difractogramas, corrobora la presencia del platino, incorporado vía intercambio iónico en estado sólido.

Los estudios mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) mostraron cristales de FAU y EMT bien definidos. Las muestras de FAU están formadas por cristales octaédricos < 1 µm, las muestras de EMT presentan una morfología de platos hexagonales de 2 a 5 µm. La figura 2 muestra los intercrecimientos.

a)





(b)

Figura 2. Micrografías de MEB de intercrecimientos FAU/EMT (50/50) a) T/Al_2O_3 = 0,7 y b) T/Al_2O_3 = 0,33.

Los intercrecimientos muestran claramente los cristalitos de FAU creciendo de las caras hexagonales de las placas de la EMT (ver figura 2), evidenciando también la distribución en forma de "clusters", obtenida del análisis por DiFFaX. En la tabla 2 se presenta la composición química de los catalizadores empleados en las pruebas catalíticas.

Tabla 2. Composición química elemental (% atómico) de los diferentes catalizadores obtenidos por EDX.

Catalizadores	O, %	Al, %	Si, %	Pt, %	Na, %	K, %
FAU sin templante	57,8	11,1	31,0	0,13	-	-
FAU (0,7) I síntesis	50,8	8,11	38,2	0,11	-	-
FAU (0,7) II síntesis	57,7	8,32	33,8	0,25	-	-
EMT(0,33)	52,2	9,73	35,3	0,21	2,56	-
EMT(0,7)	56,6	7,72	35,5	0,19	-	-
$50T_1/50T_2$ (0,33)	53,7	9,33	33,6	0,21	2,90	0,63
$50T_1/50T_2$ (0,7)	58,4	6,95	34,4	0,18	-	-

Las muestras EMT y $50T_1/50T_2$ (0,33) fueron parcialmente intercambiadas, por lo que aún parte de sus posiciones de intercambio están ocupadas por metales alcalinos, lo que disminuye sustancialmente su acidez. En la Tabla 3 se presentan la relación atómica Pt/H^+, la fórmula de la celda unidad de las zeolitas FAU y EMT y la acidez ($meqNH_3/g$) de los catalizadores utilizados para las pruebas de reacción.

Tabla 3. Relación atómica Pt/H^+, fórmulas de las celdas unidad y acidez ($meqNH_3/g$) de los catalizadores utilizados para las pruebas de reacción.

Catalizadores	Pt / H^+	celda unitaria	$meqNH_3/g$
FAU I síntesis (0,7)	0,014	$H_{34}Al_{34}Si_{158}O_{384}$	2,06
FAU II síntesis (0,7)	0,030	$H_{38}Al_{38}Si_{154}O_{384}$	2,35
EMT(0,33)	0,028	$Na_{5,5}H_{15,5}Al_{21}Si_{75}O_{192}$	1,57
EMT(0,7)	0,024	$H_{17}Al_{17}Si_{79}O_{192}$	2,24
$50T_1/50T_2$ (0,33)	0,036	-	1,84
$50T_1/50T_2$ (0,7)	0,026	-	2,55

La dispersión del platino fue alta como se observa en la figura 3, en donde se pueden distinguir nanocristales de Pt altamente dispersos en la superficie de la EMT (0,7). El tamaño de las partículas de platino se determinó mediante microscopia electrónica de transmisión.

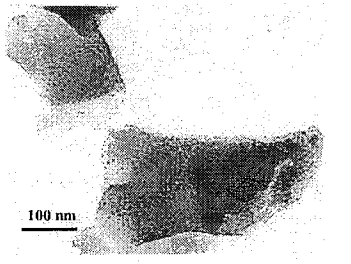


Figura 3. Micrografía de MET de la muestra EMT (0,70).

El tamaño de las partículas de platino para las muestras se encuentra entre 4 y 10 nm, excepto para la muestra FAU/EMT (50/50; 0,33) en la cual fue de 1,5 a 3,5 nm y en la muestra EMT (0,33) que presentó clusters entre 20 y 50 nm.

Ensayos catalíticos

Todos los catalizadores resultaron activos en la conversión de n-pentano particularmente en la isomerización a iso-pentano. En la figura 4(a) se puede observar el comportamiento de los catalizadores de platino soportado sobre zeolitas FAU. El catalizador preparado a partir de la zeolita FAU II (pH = 11) resultó el más activo y también el más estable de esta serie. Esto probablemente se deba a dos factores: el primero, una acidez ligeramente mayor que la de la muestra FAU I (pH = 9) y segundo una mayor relación Pt/H^+ (ver tabla 3). El catalizador preparado a partir de la zeolita FAU (sintetizada sin templante) resultó el menos activo de esta serie, lo cual se puede atribuir a la destrucción de la estructura zeolítica, ocurrida durante la preparación del catalizador, como consecuencia de su baja relación Si/Al, lo que le confiere una baja estabilidad térmica e hidrotérmica (7); sin embargo, el catalizador posee cierta actividad inicial debido a la presencia de sitios activos metálicos, que con el transcurso del tiempo de reacción se envenenan y el catalizador pierde su actividad. En la figura 4(b) se ilustra el comportamiento de los catalizadores elaborados en base a zeolitas EMT, para esta serie el catalizador obtenido a partir de EMT (0,7) fue el más activo. La menor actividad de la muestra EMT (0,33) puede estar asociada de la cantidad de sodio que contiene y en consecuencia a la menor cantidad de sitios ácidos (ver tabla 2 y 3), lo cual corrobora la importancia de la acidez del catalizador en su actividad (8-10), en concordancia con lo obtenido para los catalizadores en base a zeolitas FAU.

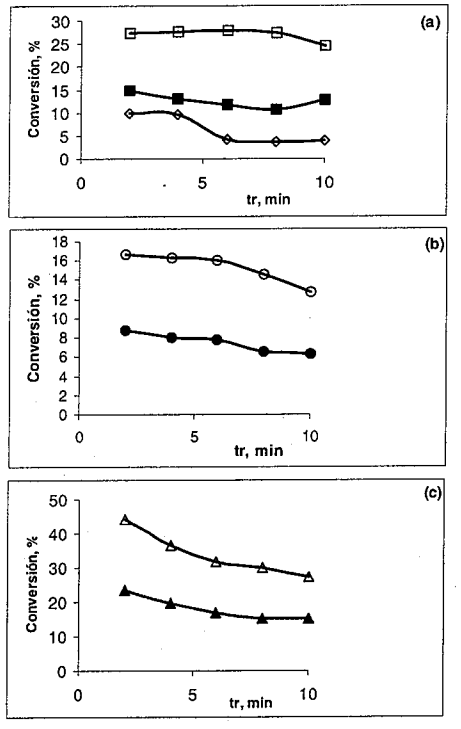


Figura 4. Conversión (%) en función del tiempo de reacción (tr, min) para: a) zeolitas FAU: □, síntesis II (pH = 11); ■, síntesis I (pH = 9); ◊, sin templante; b) zeolitas EMT: ○, relación molar T/Al_2O_3 = 0,7 y ●, relación molar T/Al_2O_3 = 0,33; y c) los intercrecimientos ($50T_1/50T_2$): Δ, relación molar T/Al_2O_3 = 0,7 y ▲, relación molar T/Al_2O_3 = 0,33.

Otro factor, que favorece la actividad del catalizador Pt/EMT (0,7) frente al Pt/EMT (0,33), es el menor tamaño de las partículas de platino. En la figura 4(c) se presentan los resultados correspondientes a los catalizadores de platino soportado sobre intercrecimienos de FAU/EMT. Como se puede observar el catalizador basado en FAU/EMT (0,7) es más activo que el basado en FAU/EMT (0,33), a pesar de que éste último posee una mayor relación Pt/H^+; ambos se desactivan. La baja actividad del catalizador Pt/FAU/EMT (0,33) puede estar asociada a la baja acidez, consecuencia de la presencia de sodio y potasio (ver tabla 2 y 3). Tambièn tenemos que tomar en cuenta que este material posee una menor proporcion de intercrecimiento (12%FAU/88%EMT), es decir mayor proporción de EMT esta presente y por lo tanto esta modifica el comportamiento. Comparando los catalizadores Pt/FAU/EMT (T/Al_2O_3 = 0,33; (Na+K)/Al = 0,38) con Pt/EMT (T/Al_2O_3 = 0,33) (Na/Al = 0,26), ver figuras 4c (▲) y 4b (●) que poseen relaciones Si/Al similares, acidez y relación Pt/H^+ mayores para el intercrecimiento (ver tabla 3), encontramos que el catalizador basado en el intercrecimiento es más activo, pero el basado en EMT es más estable. En este caso, claramente se evidencia que la presencia del intercrecimiento le confiere al catalizador una mayor actividad catalítica, que la simple estructura EMT no posee. Sin embargo, tambièn se debe considerar que la dispersión del Pt en este catalizador fue mayor y por lo tanto esta diferencia en actividad podría también estar asociada a la mayor dispersión del platino en el caso del catalizador Pt/FAU/EMT (0,33).

Al comparar los catalizadores obtenidos a partir de zeolitas sintetizadas con relaciones (T/Al_2O_3 = 0,7) se observa que la estructura de intercrecimiento ofrece una mayor actividad catalítica inicial que las estructuras EMT o FAU solas, mientras que la estructura FAU es catalíticamente más estable (ver figura 5).

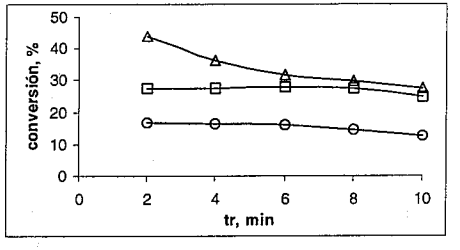


Figura 5. Conversión (%) en función del tiempo de reacción (tr, min) para: intercrecimiento: Δ, zeolita FAU (síntesis II): □, y zeolita EMT: ○.

Como se ilustra en la figura 6 el rendimiento a iso-pentano es una función lineal única de la conversión, para todas las estructuras estudiadas: FAU, EMT o FAU/EMT, y a distintos tiempos de reacción. La pendiente de este gráfico es la selectividad, en consecuencia ésta parece ser independiente de la estructura, del tiempo de reacción, de la acidez, de la relación Pt/H^+ y de la dispersión metálica, para esta serie de catalizadores. A partir de la pendiente de este gráfico se obtiene 82 % de selectividad. Para Pt/MOR se ha reportado que la selectividad es una función de la conversión y del grado de desactivación del catalizador (11). El valor de selectividad calculado termodinámicamente (72%), empleando el valor de la energía libre de Gibbs (-1,18 Kcal/mol) (12) coincide con el reportado en la bibliografía (72%) (13).

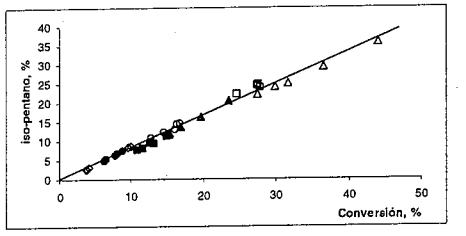


Figura 6. Rendimiento a iso-pentano (%) en función de la conversión (%): □, zeolitas FAU síntesis II; ■, síntesis I; ◊, sin templante; zeolitas EMT: ○, T/Al_2O_3 = 0,7 y ●, T/Al_2O_3 = 0,33; y los intercrecimientos (50/50): Δ, T/Al_2O_3 = 0,7 y ▲, T/Al_2O_3 = 0.33.

La actividad residual a 10 min de reacción medida como la relación entre el valor de conversión (X, %) final (tiempo de reacción: 10 min, X_{10}) e inicial (tiempo de reacción: 2 min, X_2) se presenta en la tabla 4, se aprecia que, el orden de la estabilidad catalítica de los catalizadores estudiados para 10 min de reacción es FAU síntesis I y II > EMT > intercrecimientos. Dougnier et al.(3) reportaron resultados similares para la reacción de craqueo de n-heptano y Berreghis et al. (8) para el hidrocraqueo de n-heptano.

Tabla 4. Relación de conversiones (X_{10}/X_2)

Catalizadores	X_{10}/X_2
FAU sin Template	0,38
FAU I (0,7)	0,85
FAU II (0.7)	0,90
EMT (0,33)	0,72
EMT (0,70)	0,76
50/50 (0,33)	0,65
50/50 (0,7)	0,62

Conclusiones

Se sintetizaron intercrecimientos de zeolitas FAU/EMT empleando como templantes mezclas de 15-crown-5 y 18-crown-6 en los geles de síntesis. La incorporación del platino vía intercambio iónico en estado sólido fue efectiva y en general se logró una buena dispersión metálica. La actividad catalítica de la estructura de intercrecimiento FAU/EMT presentó mayor actividad catalítica que las estructuras puras de EMT o FAU, bajo las mismas condiciones de reacción. La actividad catalítica remanente a los 10 min, se encontró que sigue el siguiente orden FAU > EMT > intercrecimientos FAU/EMT. La selectividad fue de 82 % independientemente de la estructura, del tiempo de reacción, acidez, relación Pt/Al o dispersión metálica.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de las siguientes instituciones FONACIT: Agenda Petróleo CONICIT-CONIPET N° 97003795, G-2000001537 y CDCHT-ULA (C-1231-04-08-B).

Referências Bibliográficas

1. F. Delprato; L. Demontte; J.L. Guth; L. Huve, Zeolites, **1990**, *10*,546.
2. N. Hanif; M. W. Anderson; V.Alfredsson; O. Terasaki, *Phys. Chem. Chem Phys* **2000,** *2*, 3349
3. F. Dougnier; J. Patarin; J.L. Guth; D. Anglerot, *Zeolites* **1992**, *12*, 160.
4. C.S. González, Tesis de Maestría, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), **2004**.
5. G. González; C.S. González en los Resumenes del XVII Simpósio Iberoamericano de Catálisis, Margarita, Venezuela, **2002**, 150.
6. M.M.J. Treacy; J.M. Newsam; M.W. Dêem Proc. R. Soc. Lond. A **1991**, *433*, 499.
7. G. Giannetto, A. Montes y G. Rodríguez, *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, Editorial Innovación Tecnológica, UCV, Caracas, **2000**.
8. A. Berreghis, P. Magnoux and M. Guisnet, em Proceedings of 12th International Zeolite Conference, Baltimore, **1998**, Vol. IV, 2719.
9. L. O. Almanza, T. Narbeshuber, P. d'Araujo, C. Nacache and Y. B. Taarit, Appl. Catal, **1999**, *178*, 39.
10. A. Holló, J. Hancsók and D. Lalló, Appl. Catal., **2002**, *229*, 93.
11. in *Zeolites for Cleaner Technologies*, M. Guisnet and P. Gilson Eds.; Imperial College Press, London **2002**; 36.
12. D. Stull, E. Westrum, G. Sinke, *The Thermodynamics of Organic Compounds*, New York **1969**.
13. F. Schmidt, E. Kohler, *C4-C6 alkane isomerization*, in *Zeolites for Cleaner Technologies*, M. Guisnet and P. Gilson Eds.; Imperial College Press, London **2002**; 154-166

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

Mesostructuration of Mordenite Zeolite Nanoparticles

Ljubomir Dimitrov, Martin Wallau, Ernesto A. Urquieta-González*

*Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Caixa Postal 676, CEP 13565-905 - São Carlos - SP, Brasil (*e-mail: urquieta@power.ufscar.br)*

Resumo-Abstract

Estudou-se a obtenção de sólidos a partir da mesoestruturação de sementes de mordenita na presença do surfactante não iônico Pluronic P123. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (HREM), ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (^{27}Al MAS NMR) e medidas de adsorção de N_2 em 77 K. Dados obtidos a partir dessas técnicas mostraram que a mesoestruturação de sementes de mordenita em meio ácido na presença de Pluorinic P123 conduziu a materiais com microporos caracterizados por apresentarem os átomos de alumínio em coordenação tetraédrica e octaédrica, sendo estes últimos predominantes quando as sementes são preparadas à temperatura ambiente. As propriedades de adsorção e o tamanho das janelas e das células de mesoesponjas preparadas com sementes de mordenita numa micro-emulsão, podem ser ajustadas por escolha do tempo e da temperatura do tratamento hidrotérmico.

The preparation of solids by mesostructuration of mordenite seeds in the presence of the non-ionic surfactant, Pluronic P123, was studied. The obtained samples were characterized by X-rays diffraction (XRD), infrared spectroscopy in KBr (FTIR), high resolution electron microscopy (HREM), ^{27}Al nuclear magnetic resonance (^{27}Al MAS NMR) and N_2 adsorption/desorption measurements at 77 K. The data obtained from these techniques evidenced that the mesostructuration of mordenite seeds in acid medium in the presence of Pluronic 123 leads to microporous materials, characterized by the simultaneous existence of tetrahedral and octahedral aluminium with prevailing octahedral species when seeds are prepared at room temperature. The adsorption properties, the cell sizes and the cell windows of the mesofoams, prepared from preformed mordenite seeds in a micro-emulsion, could be tuned in wide range by choosing the time and temperature of the hydrothermal treatment.

Introduction

A new method for the preparation of mesoporous materials by mesostructuration of zeolite precursors was recently proposed by Pinnavaia and coworkers (1). In a first step of this method, a zeolite synthesis gel is prepared and aged under such conditions as to allow the preparation of only the zeolite structural units but not a bulk zeolite phase. In a second step, the zeolite structural units are assembling in the presence of a surfactant template. The advantage of this method in comparison with the traditionally prepared mesoporous materials is that it can lead to more ordered and stable walls, higher hydrothermal stability and acidity than the classic ordered mesoporous materials.

In a recent paper (2) we investigated the mesostructuration of mordenite seeds in the presence of cetyltrimethylammonium bromide (CTABr). It was shown that the seeds preparation and their subsequent mesostructuration at room temperature lead to microporous material while mesostructuration under hydrothermal conditions at higher temperature (150 °C) resulted in mesoporous materials. Recently, Liu and Pinnavaia used preformed seeds of zeolite Y, ZSM-5 and zeolite β, which were mesostructured in the presence of Pluronic P123 and mesitylene as co-surfactant into aluminosilicates with hexagonally structured large-pore (mesofoams) with pore diameters between 60 and 90 Å, specific surface areas between 570 and 890 m^2/g and specific pore volumes varying from 1.79 to 2.18 cm^3/g (3).

In the present work the assembling of preformed mordenite seeds in the presence of Pluronic P123 is investigated. The restructuring of cells and cell windows that appear in a mesofoam sample prepared in a micro-emulsion containing mordenite seeds during the hydrothermal ageing at different temperatures is followed.

Experimental

High silica mordenite seeds were synthesized following recipes published by Martens and Jacobs (4). It was used tetraethylammonium bromide (TEABr) as template or orthophosphoric acid (5) as promoter from and gels with the following molar compositions were prepared:

$7.67\ Na_2O : Al_2O_3 : 30.7\ SiO_2 : 3.07\ (TEA)_2O : 1374\ H_2O$ I

$16.25\ Na_2O : Al_2O_3 : 30.7\ SiO_2 : 4.678\ H_3PO_4 : 1024\ H_2O$ II

In the preparation of gel I, a solution containing 1.398 g of TEABr and 0.557 g of NaOH in 10 ml of deionized water and a solution of 0.205 g of $NaAlO_2$ (54 % Al_2O_3 and 41 % Na_2O) in 10 ml of deionized water were mixed and 6.8 ml of deionized water were added. Then, 7.4 ml of TEOS dissolved in 5 ml of technical grade ethanol were dropwise added with vigorous mixing. A white suspension was formed and the mixing continued at room temperature for 24 h. The seeds assembling was performed in the presence of Pluronic P123 adding to the seeds suspension with vigorous stirring 9 ml of HCl (5 mol/L) and then the formed mixture was dropwise added to a solution of 2.4 g of Pluronic P123 in 21.6 ml H_2O and 8 ml of HCl (5 mol/L). The obtained suspension was stirred about 0.5 h, divided in two parts (one unmodified was used to prepare Sample 1 and to the other (Sample 2) a powder (0.12 wt. %) of a commercial H-mordenite (Zeocat FM-8/25H, Si/Al = 15) was added. Then, each part was transferred into a separate autoclave and heated at 90 °C. After 96 h the precipitated material was separated from the liquid by centrifugation and washed until the pH was higher than 3. Then, the samples were extracted with 50 ml of C_2H_5OH at 60 °C, washed with distilled water and dried overnight at 60 °C. The calcination of samples 1 and 2 was performed at 350 °C for 18 h (1 °C/min).

The gel with composition II was prepared by dissolving 2 g of SiO_2 (Degussa 380) and 1.40 g of NaOH in 10 g of H_2O with heating. To the solution formed were added 0.72 g of $Al_2(SO_4)_3$ x 18 H_2O previously dissolved in 9.6 g of H_2O. The gel formed was mixed mechanically and then added 0.85 g of H_3PO_4 (85 % wt.). The mixing was continued for more 1 h and then the mixture transferred to an autoclave and treated at 110 °C for 24 for the formation of the mordenite seeds, which were subsequently assembled in a micro-emulsion.

The micro-emulsion was prepared by dissolution of 3.28 g Pluronic P123 in 27.5 ml of acetic acid (1.63 mol/L) and after complete dissolution of the surfactant 3.65 ml of 1,3,5-trimethylbenzene was added with vigorous mechanical mixing for about 2 h. The micro-emulsion (oil/Pluronic P123 = 0.96 wt.) was left to rest for 1 h and then the seeds of mordenite were added and the pH adjusted with acetic acid in the range of pH of 4.5 to 6.5. The reaction mixture was put in an oven at 60 °C. After 24 h a sample was collected (sample 3) and the rest transferred to an oven at 100 °C. Samples 4 and 5 were collected after 24 h and 48 h. The surfactant was extracted as is described above or burned at 550 °C for 6 h in the flux of air.

Table 1 summarizes the conditions of seeds preparation and mesostructuration.

Table 1 – Conditions used in the sample preparation.

Starting gel	Sample	Seeds Preparation	Mesostructuration
I	1	RT, 24 h	90°C, 96 h
I	2	RT, 24 h	90°C, 96 h, 0.12Wt.% Seeds
II	3	110 °C, 24 h	micro-emulsion 60 °C, 24 h
II	4	110 °C, 24 h	micro-emulsion 60 °C, 24 h + 24 h, 100 °C
II	5	110 °C, 24 h	micro-emulsion 60 °C, 24 h + 48 h, 100 °C

Characterisation

Infrared spectra of samples were recorded with a Bomem MB102 Series FTIR spectrometer using the KBr pellet technique.

The N_2 sorption isotherms were measured at 77 K in a Quantachrome NOVA 1200 apparatus. Prior to the adsorption, the samples were dehydrated at 250 °C for 5 h. The data for the N_2 adsorbed volume was normalized to standard temperature and pressure. Specific surface area, S_{BET}, was determined from the linear part of the BET equation, for relative pressures in the range of $p/p_0 = 0.01$ to 0.3. The pore size distribution was calculated from the adsorption and desorption branch of the N_2 isotherm using the Barret-Joiner-Halenda (BJH) formula. The cumulative pore volume, V, was obtained at $p/p_0=0.98$.

Small angle XRD patterns were collected using Siemens D5000 powdered difractometer with CuK_α radiation (33 kW and 50 mA) in the $0,6 \leq 2\theta \leq 10^0$ range. The step size for 2θ was $0,01^0$ with a count time for each step 1 s.

Solid-state ^{27}Al MAS NMR spectra were obtained at room temperature using a Varian Unity Inova 400 spectrometer. The spectra were measured at 104.22 MHz using 5 mm diameter zirconia rotors with approximate volume of 110 µl, the MAS frequency was 5 kHz. The pulses of radio frequency were made with length of 1 µs, and the acquisition time was 50 ms. Number of free induction decays accumulated per spectrum were about 25000 to 64000. The chemical shifts were calculated in ppm referenced to 1.0 mol/L aqueous solution of $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

High-resolution electron microscopy (HREM) of the samples was performed with Philips CM-120 equipment, operating at 120 kV.

Results and Discussion

The presence of zeolitic species in the walls of mesoporous materials is difficult to be clearly proven. There are several methods, which directly or indirectly evidence that the walls indeed contain structural fragments of zeolites. Infrared spectroscopy is a very sensitive technique for testing the atomic order in zeolites and it is even more sensitive than XRD when dealing with very short order arrangements like nanofragments.

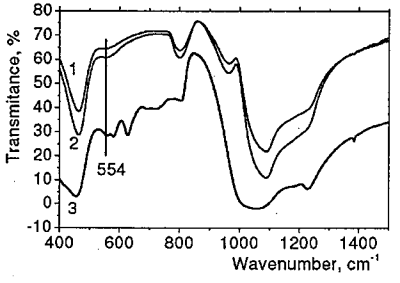


Figure. 1. IR spectra of Sample 1 (curve 1) and Sample 2 (curve 2) prepared by assembling of seeds of gel I and of a commercial mordenite (curve 3).

In Figure 1 are presented the IR spectra of Samples 1 and 2 and the curve 3 corresponds to a commercial mordenite.

As reported (6), the characteristic infrared bands for mordenite with $SiO_2/Al_2O_3 = 9.95$ appear at 1050 cm^{-1} and 1216 cm^{-1} for the asymmetric stretching of Si-O-Si bands; at 795, 715, 771 and 690 cm^{-1} for the symmetric stretching and at 621, 571 and 555 cm^{-1} for the double ring vibrations. A band near 560 cm^{-1} has been assigned to vibrations of double five rings (7,8) of mordenite arranged in B blocks.

As it is seen, Samples 1 and 2, mesostructured at 90 °C, show bands at around 554 cm^{-1} as shoulders. The intensity of these bands is low, indicating relatively low extent of zeolitization. The samples prepared in a micro-emulsion from seeds of gel II, also show a shoulder in the IR spectrum at about 554–560 cm^{-1}. From Figure 2 it is seen that although the shoulder at about 560 cm^{-1} is more pronounced in the as synthesized Sample 3, it also exists in the calcined Samples 3-5, indicating for the samples prepared in the micro-emulsion, presence of fragments of mordenite structure with vibrations in the range of double five rings.

Thus, the FTIR spectra of samples show that although the assembling of nanoslabs of mordenite with Pluronic P123 is performed in acidic conditions, the structure of the seeds is preserved in some extent. After template removal by calcination, the characteristic bands of mordenite diminish in intensity.

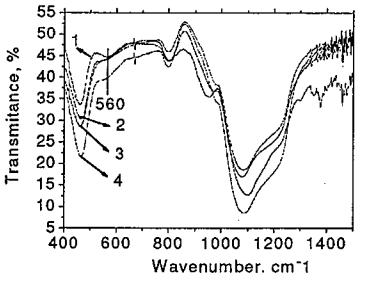


Figure. 2. IR spectra of samples prepared by seeds assembling in a micro-emulsion from gel II. Curve 1: Sample 3 as prepared; Curve 2: calcined Sample 3; Curve 3: calcined Sample 4; Curve 4: calcined Sample 5.

In Figure 3 are presented the adsorption/desorption isotherms of Samples 1 and 2 assembled from mordenite seeds prepared from gel I. As can be seen, the isotherms are of type I, typical for microporous materials (9). As it was expected, Sample 2

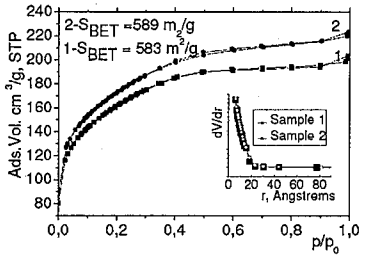


Figure 3. Sorption isotherms of Sample 1 (curve 1) and Sample 2 (curve 2) assembled from seeds prepared from gel I. In the insert the BJH pore size distribution.

shows a little bit higher BET surface area of 589 m^2/g against 583 m^2/g for Sample 1, because during preparation of Sample 2, a powder of a commercial H-mordenite (Zeocat FM-8/25H, Si/Al = 15) was added (0.12 wt. %) to the seed suspension before the assembling with Pluronic P123. Although the surface areas of Samples 1 and 2 are equal within the experimental error, the total pore volume (measured at p/p_0 =0.98) for Sample 2 is distinctly higher. In the insert of Figure 3, is presented the BJH pore size distribution of these samples. They are nearly identical and demonstrate their microporous character.

The SAXRD patterns of Samples 1 and 2 (Figure 4) show only one peak, which is characteristic for systems with low degree of order like HMS (10), prepared in the presence of amines.

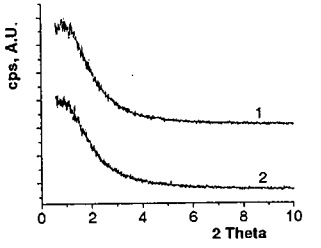


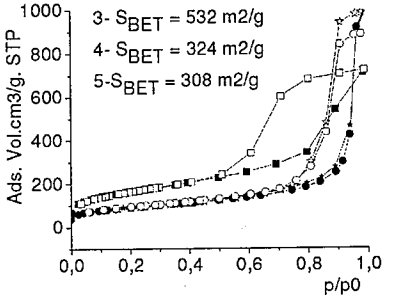
Figure 4. Small angle XRD pattern of Sample 1 (curve 1) and Sample 2 (curve 2) prepared from gel I.

However, the same type of SAXRD pattern earlier was attributed to microporous layered materials (11,12) prepared by precipitation with cetyltrimethylammonium bromide (CTABr) of preformed seeds (nonoslabs) of silicalite. Repeat distance, calculated from SAXRD data for Samples 1 and 2 corresponds to about 8 nm, which could be interpreted (11) as the thickness of the nanoslab plus the interlayer distance.

Several publications deal with the formation of mesoporous materials with large pores (13-16). It is known that large pore mesoporous materials could be prepared by post-synthesis hydrothermal treatment (13). More recently were developed other strategies for obtaining well-defined extra large-pore mesoporous materials. In these strategies, colloidal emulsions are playing the role of template for the formation of materials that possess structure of mesofoams (14). With hydrothermal ageing could also be restructured the dimensions of cells and windows of silica mesofoams (MSU-F) (15). It has recently been observed a hexagonal to mesocelular foam phase transition in polymer-templated mesoporous silicas with the increase of the fraction of 1,3,5-trimethylbenzene added in the synthesis gel (15).

In Figure 5 are presented the sorption isotherms of samples prepared applying the technique of micro-emulsion and using the preformed seeds of mordenite prepared from gel II. The isotherm of Sample 3 (assembled at 60 °C for 24 h) is characterized by a large adsorption/desorption hysteresis at relative pressures between 0,6 to 1,0, which is typical for mesofoams (15). The specific BET surface area and pore volume of this sample were 532 m^2/g and 1.179 cm^3/g, respectively. After hydrothermal treatment for 24 h at 100 °C (Sample 4), the BET surface area diminishes to 324 m^2/g and the pore volume increases to 1.408 cm^3/g. Further hydrothermal treatment for 48 h at 100 °C (Sample 5) leads to disappearance of the adsorption/desorption hysteresis loop, with a partial decreasing of the surface area to 308 m^2/g and practically preserving the total pore volume defined at $p/p_0 = 0.980$ to 1.416 cm^3/g.

Adsorption isotherms of Samples 3 and 4 (Figure 5) according to the IUPAC classification are of type IV, with adsorption/desorption hysteresis loops of type H1 for the Sample 3, mesostructured at 60 °C with time of ageing 24 h and Sample 4 aged at 100 °C for more 24 h. As it is seen from Figure 5 the both parts of hysteresis loops for Samples 3 and 4 are nearly parallel, which is characteristic for spheroidal particles of uniform size and



array (9).

Figure 5. Sorption isotherms of samples prepared in a micro-emulsion with seeds of mordenite from gel II. Closed symbols adsorption, open symbols desorption. ■,□ – Sample 3; *,* – Sample 4 and •,o – Sample 5.

In recent works, Stucky (14) and Pinnavaia (15) performed Broekhoff-de Boer (BdB-FHH) pore size analyses for mesocelular foams prepared under different synthesis and ageing conditions. According to those analyses, the pore entrances and pore cell diameters could be obtained from desorption and adsorption part of the hysteresis loop of the isotherms. The hysteresis loop for Sample 4 (Figure 5) mesostructured at higher temperature for longer time than Sample 3, moves to higher relative pressures 0.8 – 1.0. Observed in the present work hysteresis loops are in the same region of relative pressures that those, observed for mesofoams, prepared by Stucky (14) and Pinnavaia (15).

Analyses of the desorption part of the hysteresis loop of the isotherms (Figure 5) of Samples 3, 4 and 5 by the BJH method are presented in Figure 6. The calculated mean pore values from desorption part of isotherms could

be interpreted as an estimation of the value of the pore radius for the entrances of the cells formed from the micro-emulsion. As it seen from Figure 6, the pore entrances radius increases with the temperature used in the assembling of seeds from 60 to 100 °C (Samples 3 and 4, respectively) and do not change significantly with

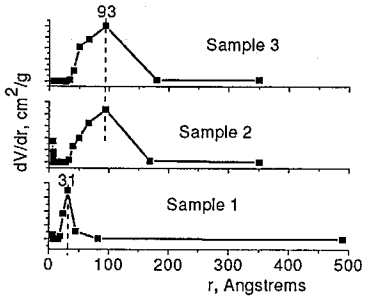


Figure 6. Analysis by the BJH method of the desorption part of the hysteresis loop of the isotherms of Samples 3, 4 and 5 (see Figure 5), assembled from seeds prepared from gel II.

the time applied in the assembling at 100 °C from 24 to 48 h (Samples 4 and 5, respectively).

In Figure 7 is presented a HREM image of Sample 3 prepared in a micro-emulsion from gel II after seeds assembling at 60 °C for 24 h. The image is typical for mesofoams (15).

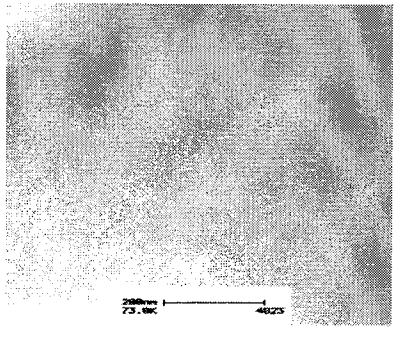


Figure 7. HREM image of Sample 3 (mean pore radius of about 31 Å). The bar corresponds to 200 nm.

In Figure 8 is presented the ^{27}Al MAS NMR of Sample 1, prepared from mordenite seeds at room temperature from gel I. As it is seen, the prepared microporous layered material is characterized with simultaneous existence of tetrahedral (-55 ppm) and octahedral aluminium species with prevailing octahedral species (0 ppm).

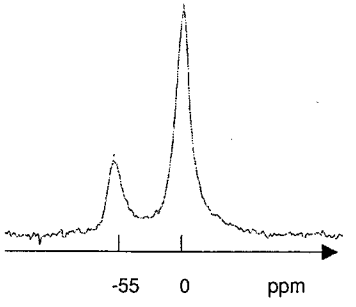


Figure 8. ^{27}Al MAS NMR of Sample 1, assembled from mordenite seeds prepared at room temperature from gel I.

In the case of Sample 3 assembled in a micro-emulsion at 110 °C for 24 h from seeds of gel II, the aluminium species are mainly tetrahedrally coordinated. As it is seen from Figure 9, the main peak in the ^{27}Al MAS NMR of Sample 3, appears at –55 ppm, that is characteristic to tetrahedrally coordinated aluminium and a small one peak, observed at 0 ppm, characteristic to octahedrally coordinated aluminium.

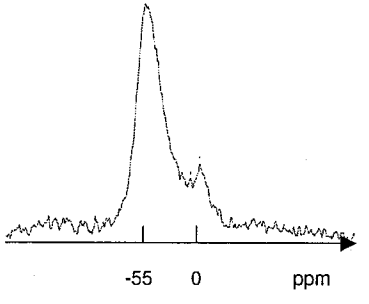


Figure 9. ^{27}Al MAS NMR of Sample 3 prepared from mordenite seeds assembling at 110 °C for 24 h from gel II.

These results are proving that the tetrahedral coordination of the Al ions in the preformed mordenite seeds is not severely altered during the assembling of the zeolite seeds in acidic conditions needed when non-ionic surfactant like Pluronic 123 is used as mesostructuration template.

Conclusions

SAXRD, N_2 sorption analyses, FTIR and ^{27}Al MAS NMR show that the mesotructuration of mordenite seeds in acid medium and in the presence of Pluronic P123 leads to microporous layered materials, characterized with simultaneous existence of tetrahedral and octahedral aluminium with prevailing octahedral species when the seeds are prepared at room temperature (Sample 1). In the case of mesofoams prepared at 110 °C for 24 h with preformed mordenite seeds, the coordination of Al ions is predominantly tetrahedral although the assembling of the seeds was performed at substantially low temperature (60 °C for 24 h). Adsorption properties, the cell size and cell windows of mesofoams prepared from preformed mordenite seeds could be tuned in wide ranges by choosing the time and temperature of the hydrothermal treatment.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by CNPq (grants 477759/2003-3 and 505157/2004-7). L. D. and M. W. give further acknowledgements to PVE-Program/CAPES.

References

1. Y. Liu, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* **2000,** *122*, 8791.
2. L. Dimitrov, A.A. Campos, M. Wallau, E.A. Urquieta-González, Proceedings of the 4th International Mesostructured Materials Symposium, May 1-4 2004, Cape Town, South Africa, p. 338.
3. Yu Liu and T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **2002,** *14*, 5.
4. P.A. Jocobs, J.A. Martens, *Stud Surf, Sci. Catal.* **1987**, *33*, p. 13, p. 325.
5. S.Sujit, K. M. Nawal, K. Prashant, A. Bhaumik, *J. Mol. Catal., A* **2004,** *215*, 169.
6. R. Szostak, Molecular Sieves - Principles of the Synthesis and Identification, Van Nostrand Reinold Catalysts Series, N.Y., 1989, p. 320.
7. P. A. Jacobs, H. K. Beyer and J. Valyon, *Zeolites* **1981,** *1* 161.
8. G. Coudurier, C. Naccache, J. C. Vedrine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1413.
9. S. J. Greg and K.S. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Secoind Ed., Acad, Press, London, 1997, p.4, p. 287
10. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1996,** *8*, 2068.
11. A. Aerts, A.van Isacker, W. Huybrechts, S.P.B. Kremer, C.E.A. Kirschhock, F. Collignon, K. Houthoofd, J.F.M. Denayer, G.V. Baron, G.B. Marin, P.A. Jacobs, J.A. Martens, Appl. Catal. A: General **2004**, *257*, 7.
12. S.P.B. Kremer, C.E.A. Kirschhock, M. Tielen, F. Collington, P. Grobet, P.A. Jacobs, J. Martens, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12* 286.
13. A. Sayari, P. Liu, M. Kruk, M. Jaroniec *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2499.
14. P. S.-Winkel, W. W. Lukens, P. Yang, D. I. Margolese, J. S. Lettow, J. Y. Ying, G. D. Stucky *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 686.
15. A. Karkamkar, S.-S. Kim, T. J. Pinnavaia *Chem. Mater.* **2003,** *15*, 11.
16. J. S. Lettow, Y.J. Han, P.S.-Winkel, P. Yang,D. Zhao, G.D. Stucky, J.Y. Ying *Langmuir* **2000,** *16*, 8291.

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

Obtenção de heteroestruturas porosas a partir de CTA$^+$-magadiita.

Adriana M. Martins (IC), Guilherme B. Superti (PG) e Heloise O. Pastore(PQ)*.

[1]Instituto de Química – UNICAMP – CP 6154 – CEP 13083-970, Campinas, SP- gpmmm@iqm.unicamp.br.

Resumo-Abstract

Desde a descoberta do MCM-41, estruturas mesoporosas têm sido amplamente estudadas para aplicação em catálise de reações orgânicas. Em 1995 foram descobertas as heteroestruturas porosas, que são a interseção dos materiais mesoporosos com estruturas lamelares. Neste trabalho, realizou-se a pilarização de CTA$^+$-magadiita com titânia. A difratometria de raios-X (DRX) não apresentou as difrações características da estrutura lamelar e, os espectros de infravermelho não mostraram bandas na região de 500 a 600 cm^{-1}, que indicam a presença dos anéis duplos da estrutura cristalina da magadiita, enquanto que a alta área superficial obtida por adsorção de nitrogênio é característica de materiais mesoporosos.

Since the discovery of MCM-41 mesoporous structures have been largely studied for aplication in catalysis. When these structures were synthesized in the interlayer galleries of a lamellar material in 1995, a new class of materials, the porous clays heterostreuctures (PCH), was created. In this work, CTA$^+$-magadiite was pillared with titania. X-rays diffraction (DRX) did not show the characteristic peaks of the lamellar structure nor of the crystalline lamella itself, and the bands around 500 to 600 cm^{-1}, that are characteristic of double-rings of the crystalline structure of CTA$^+$-magadiite, were not observed by IR spectroscopy, while the high surface area is commonly found in mesoporous materials.

Introdução

Desde a descoberta do MCM-41 (1), em 1992, as estruturas mesoporosas têm sido estudadas para serem aplicadas na catálise de reações orgânicas. Em 1995, Pinnavaia (2) publicou a interseção dessas estruturas mesoporosas com materiais lamelares. Essa interseção se dá através da pilarização com material inorgânico entre as camadas do material lamelar, tendo surfactantes como direcionadores dos mesoporos criados no espaço interlamelar. Esse tipo de material recebeu a denominação de heteroestruturas porosas de argila (Porous Clay Heterostructures ou PCH).

O material geralmente utilizado para a composição dos pilares é o tetraetilortossilicato (TEOS), que é hidrolisado, e então se condensa para formar os pilares. O surfactante pode ser removido por calcinação ou extração com solventes polares acidificados. A calcinação deixa prótons na rede de sílica (para contrabalancear as cargas negativas das lamelas), que podem ser transferidos a compostos orgânicos adsorvidos, como o 2-metil-3-butini-2-ol, que é desidratado por catálise ácida nas galerias dos PCHs (2).

Esses materiais são aplicados em reações catalíticas seletivas que não podem ser realizadas em zeólitos devido à presença de somente microporos, e podem ainda ser utilizado em catálise heterogênea. Por possuírem cavidades na região entre microporos (<10 Å) e mesoporos (>20 Å), os PCHs se mostram importantes nas reações catalíticas seletivas, como a de macromoléculas biológicas conhecidas como as metaloporfirinas, que são acomodadas nas suas cavidades para processos de seleção por tamanho (2).

O objetivo deste trabalho é a obtenção de PCH pela pilarização do silicato lamelar CTA$^+$-magadiita, que é sintetizado já com moléculas do surfactante no espaço interlamelar, utilizando um alcóxido de titânio e também TEOS como precursores dos pilares.

Experimental

Síntese da CTA$^+$-magadiita

O material lamelar CTA$^+$-magadiita foi sintetizado seguindo a metodologia desenvolvida por Pastore et al. (3).

Pilarização com óxido de titânio e sílica

Para a pilarização da magadiita com titânia/sílica seguiu-se a metodologia desenvolvida por Zhu et. al. (4), que relaciona as quantidades de reagentes baseado na seguinte relação: 1 n CEC(capacidade de troca iônica da magadiita) : 3 n Ti (do IPT a ser adicionado) : 30 n Si(do TEOS a ser adicionado). A Capacidade de Troca Iônica (CEC) da CTA$^+$-magadiita foi calculada como sendo a quantidade de íons presentes na estrutura da CTA$^+$-magadiita ($Na_2Si_{14}O_{25}.9H_2O$) que podem ser trocados, e chegou-se ao valor de 4,6 meq/100 g. A fonte de silício utilizada foi tetraetilortosilicato (TEOS) e a fonte de titânio foi o isopropóxido de titânio (IPT).

Foram então preparadas duas soluções paralelas:

1. 41,6 g de TEOS foram misturados a 12 mL de etanol e 10 mL de ácido clorídrico 2 M. A solução foi mantida sob agitação por 3 h.
2. 6,1 mL de isopropóxido de titânio foram hidrolisados em 80 mL de ácido clorídrico 1 M. A mistura foi mantida sob agitação por 3 h.

Adicionou-se então a solução (2) à solução (1), que ficou sob agitação por mais 30 min, e então foi adicionada uma suspensão de CTA$^+$-magadiita 1%. Toda mistura reacional permaneceu em agitação por mais 6 h à temperatura ambiente até ser levada a tratamento hidrotérmico a 373 K por 3 dias numa autoclave de aço revestida com Teflon.

O material resultante foi filtrado e lavado com água deionizada até teste negativo de íons cloreto, ficando com aspecto vítreo e formando flocos translúcidos. O material foi seco ao ar e calcinado em atmosfera oxidante a 823 K por 7 h.

Pilarização com silicato

Nessa parte da síntese, substituiu-se todo o titânio por silício na relação dada por Zhu et. al. (4), de forma que a relação nessa parte passou a ser 1 CEC : 33 n Si. A solução de TEOS foi preparada da mesma maneira, misturando 41,6 g de TEOS a 12 mL de etanol e 10 mL de ácido clorídrico 2 M e mantida sob agitação por 3 h. Em seguida, adicionou-se a mesma suspensão de CTA$^+$-magadiita em água e a agitação se deu por 6 h à temperatura ambiente. A solução final foi levada a tratamento hidrotérmico a 373 K por 3 dias numa autoclave de aço com copo interno de Teflon.

O material foi filtrado e lavado com água deionizada até teste negativo de íons cloreto, e apresentou o mesmo aspecto físico do produto da pilarização com titânia/sílica. A calcinação foi feita a 823 K em atmosfera oxidante por 7 h..

Caracterização

O material obtido foi caracterizado por difração de raios-X (Shimadzu, XRD 6000, CuKa, 30 kV, 40 mA, 2θ min^{-1}) para obter informações sobre a estrutura cristalina; espectroscopia de infravermelho (Bomem Michelson MB 102), para determinar a sua organização em curtas distâncias; ressonância magnética nuclear do núcleo ^{29}Si (Bruker AC 300/P) para determinação dos diferentes tipos de sítios em que o silício se encontra; análise termogravimétrica (TA 5100, TA Instruments, Módulo TGA 2050, com aquecimento de 298 K a 1273 K a uma taxa de 283 K.min^{-1}), para obtenção de dados de evolução de material volátil; adsorção de N_2 (ASAP 2010 Micrometrics, Norcross, GA, a 77 K) para cálculo de área superficial específica, volume de poros e porosidade total; microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM-T300), para determinação da morfologia dos materiais; espectroscopia no ultravioleta-visível (Carry 500 de 200 nm a 800 nm) para determinar o grau de agregação dos átomos de titânio nos pilares

Resultados e Discussão

Os difratogramas obtidos para as amostras de CTA$^+$-magadiita, e as amostras pilarizadas estão na Figura 1.

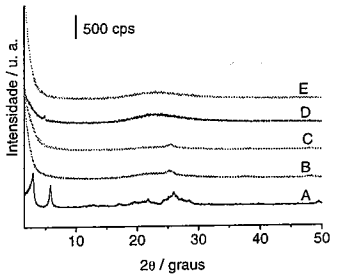


Figura 1: DRX das amostras de CTA$^+$-magadiita (A), CTA$^+$-magadiita pilarizada com titânia/sílica (B), CTA$^+$-magadiita pilarizada com titânia/sílica e calcinada (C), CTA$^+$-magadiita pilarizada com sílica (D) e CTA$^+$-magadiita pilarizada com sílica e calcinada (E).

O difratograma de raios-X apresentado na Figura 1 curva A, mostra sinais em 2,9° e 5,8° 2θ correspondentes aos planos (001) e (002) e mostram que a CTA$^+$-magadiita tem um espaço interlamelar de 3,1nm. A presença de picos na região entre 20-30° 2θ se refere à estrutura cristalina da lamela da CTA$^+$-magadiita. Após a pilarização, esses picos não estão mais presentes, sendo possível detectar apenas picos fracos referentes à fase anatase do óxido de titânio, em torno de 25,5, 35,6 e 45,7° 2θ (5), além do halo indicativo de material amorfo que diminui muito de intensidade após a calcinação.

O difratograma da amostra de CTA$^+$-magadiita pilarizada com sílica apresentou um pequeno pico em torno de 5° 2θ, que desaparece após a calcinação, Figura 1 e o halo típico de material não organizado.

Nos espectros de RMN-MAS de ^{29}Si das amostras de CTA$^+$-magadiita mostrados na Figura 2, curva A,

observa-se um ombro em -111,8ppm, um pico em -109,9ppm e outro pico em -98,30ppm (6). Os dois primeiros picos são referentes a sítios Q^4, Si(4OSi), e o último é referente ao sítio Q^3, Si(3OSi)(O^-). Após a pilarização com titânia/sílica, Figura 2 curva B aparece um novo pico referente ao sítio Q^2, Si(2OSi)($2O^-$), em -91,3ppm (6). Após a calcinação do material pilarizado, as bandas dos grupos Q^3 e Q^2 diminuem relativamente ao grupo Q^4, sendo deslocadas para -101,3ppm e -92,0ppm, respectivamente. Esse deslocamento se deve à remoção dos íons CTA^+, que causam condensação dos sítios Q^3 formando assim novos sítios Q^4, (4OSi), gerando um pico em -108,9ppm. O sítio Q^2 que aparece após a pilarização deve provavelmente ser formado nos pilares entre as lamelas.

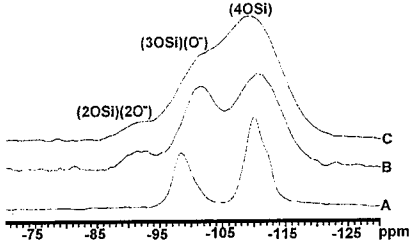


Figura 2: Espectros de RMN das amostras de CTA^+-magadiita (A), CTA^+-magadiita pilarizada com titânia/sílica (B) e CTA^+-magadiita pilarizada com titânia/sílica e calcinada (C).

No espectro de infravermelho da CTA^+-magadiita, Figura 3 curva A, observa-se a presença de bandas em torno de 3000 cm^{-1} referentes ao estiramento C-H, que desaparecem após calcinação / extração do material. As bandas observadas entre 500 e 600 cm^{-1} são características de anéis duplos presentes na estrutura lamelar da CTA^+-magadiita (7). Também é possível notar em todos os espectros, os estiramentos assimétricos dos tetraedros TO_4 entre 800 e 1100 cm^{-1} (ligações Si-O-Si) e os estiramentos simétricos entre 600 e 800 cm^{-1}, das ligações Si-O-Si. As bandas em 460 cm^{-1} são referentes às deformações T-O-T (8).

Após o processo de pilarização, Figura 3 curvas B-E, não é mais possível notar as bandas referentes às pequenas unidades organizadas em anéis duplos, característicos da estrutura cristalina da lamela da CTA^+-magadiita. Nestes espectros existem somente as mesmas bandas em 460 cm^{-1}, 800 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}, referentes às deformações T-O-T, aos estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente. Estas bandas são as mesmas apresentadas pela sílica pirolisada, um material amorfo (Figura 3 curva F). (8)

Esses dados levam a crer que, após a pilarização, a estrutura cristalina da lamela da CTA^+-magadiita não se mantêm, formando assim um material mesoporoso com paredes amorfas.

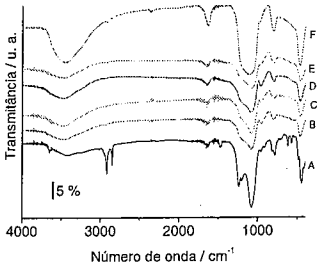


Figura 3: Espectros de infravermelho das amostras de CTA^+-magadiita (A), CTA^+-magadiita pilarizada com titânia/sílica (B), CTA^+-magadiita pilarizada com titânia/sílica e calcinada (C), CTA^+-magadiita pilarizada com sílica (D), CTA^+-magadiita pilarizada com sílica e calcinada (E) e sílica aerosil (F).

Nas curvas obtidas na termogravimetria, sob atmosfera oxidante, é possível detectar a perda de água até 370 K em todas as amostras (Figura 4).

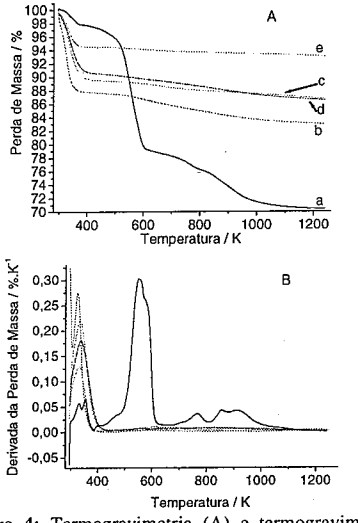


Figura 4: Termogravimetria (A) e termogravimetria derivada (B) em atmosfera oxidante das amostras de CTA+-magadiita (a), CTA+-magadiita pilarizada com titânia/sílica (b), CTA+-magadiita pilarizada com titânia/sílica e calcinada (c), CTA+-magadiita pilarizada com sílica (d) e CTA+-magadiita pilarizada com sílica e calcinada (e).

Nas amostras em que ainda existe material orgânico, percebe-se a degradação do surfactante na faixa de 370 K a 600 K na CTA^+-magadiita (Figura 4a) e de 370 K a 560 K nas amostras de CTA^+-magadiita pilarizadas com titânia/sílica (Figura 4b) (4). Na amostra calcinada, Figura 4c, ainda é possível notar uma pequena degradação de matéria orgânica entre 410 K e 555 K. Na amostra pilarizada com sílica, Figura 4d, a perda de água ocorre na mesma temperatura da magadiita pilarizada com titânia/sílica, porém, a matéria orgânica é degradada entre 370 K e 930 K, sendo bem mais discreta do que na CTA^+-magadiita pilarizada com titânia/sílica, Figura 4.

Em atmosfera inerte, Figura 5A curva a, as perdas de massa da amostra se localizam em torno de 400 K e são referentes à perda de água adsorvida na estrutura. A perda de massa na faixa de 453-540 K é referente a decomposição da matéria orgânica via degradação de Hoffman, enquanto que a perda de massa acima de 630K deve ser referente à queima ou dessorção de resíduos de carbono retidos na estrutura do material (9).

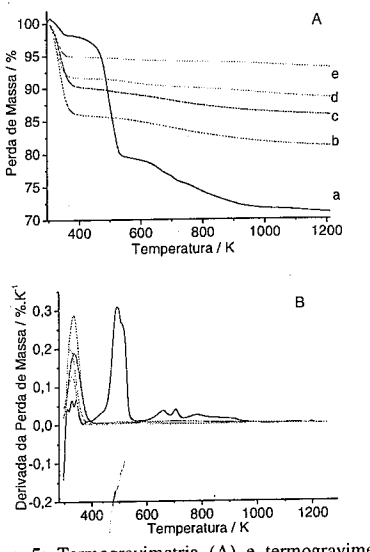


Figura 5: Termogravimetria (A) e termogravimetria derivada (DTG) (B) em atmosfera inerte das amostras de CTA^+-magadiita (a), CTA^+-magadiita pilarizada com titânia/sílica (b), CTA^+-magadiita pilarizada com titânia/sílica e calcinada (c), CTA^+-magadiita pilarizada com sílica (d) e CTA^+-magadiita pilarizada com sílica e calcinada (e).

Nas amostras pilarizadas, Figura 5A curvas b-e, observam-se perdas de massa de mesma natureza, porém em menor intensidade do que na amostra de CTA^+-magadiita. Nos materiais calcinados (Figura 5A curva *c* e curva *e*), essa perda é ainda mais sutil e pode ser referente a algum material orgânico que ainda esteja presente.

A análise da isoterma de adsorção de N_2 (Figura 6) dá informações mais detalhadas sobre a porosidade do material. A isoterma obtida é do Tipo IV, com uma histerese entre 0,4 e 0,7 P/Po, indicando que o material possui poros em forma de gomos (10), além de apresentar alta adsorção abaixo de 0,2, indicando a presença abundante de microporos (4), com área de, aproximadamente, 655 m^2/g. A área superficial específica total foi calculada em 676 m^2/g e o volume dos poros 0,40 cm^3/g, com diâmetro médio de poros de 2,93 nm.

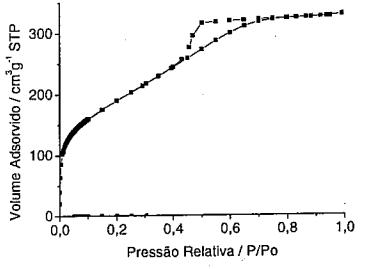


Figura 6: Isoterma de adsorção de N_2 em baixas temperaturas da amostra de CTA^+-magadiita pilarizada com titânia/sílica e calcinada.

O espectro obtido por reflectância no UV-visível (Figura 7) permite avaliar a presença e a agregação do titânio na rede porosa. A banda larga na região de 200 a 380 nm corresponde aos diversos sítios dos átomos de titânio nos pilares. Pode-se perceber que além da presença de anatase (11), diversos agregados menores estão também presentes.

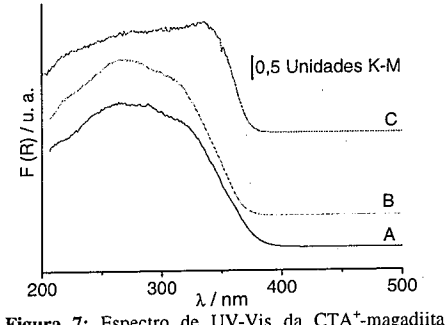


Figura 7: Espectro de UV-Vis da CTA^+-magadiita pilarizada com titânia/sílica (A), CTA^+-magadiita pilarizada com titânia/sílica e calcinada (B) e (C) TiO_2 - Anatase.

A morfologia do material tal como identificada pela imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é indefinida, Figura 8. Percebe-se a existência de placas desagregadas de diversas dimensões constituindo às vezes, corpos de maiores dimensões.

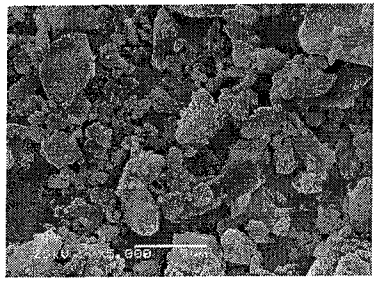


Figura 8: Imagem de MEV da amostra de CTA^+-magadiita pilarizada com titânia/sílica e calcinada.

As imagens de MEV da amostra de CTA^+-magadiita pilarizada com sílica, Figura 9, apresentaram morfologia semelhante à de CTA^+-magadiita pilarizada com titânia/sílica, porém, nota-se que os agregados têm uma faixa de dimensões menor do que no caso da amostra na Figura 9.

Figura 9: Imagem de MEV das amostras de CTA^+-magadiita pilarizada com sílica e calcinada.

Conclusões

A falta dos sinais característicos da estrutura lamelar nos difratogramas de raios-X, e das bandas dos anéis duplos entre 500-650 cm^{-1} nos espectros de infravermelho após o processo de pilarização, tanto com titânia/sílica quanto somente com sílica, da CTA^+-magadiita indicam que a amostra perdeu a ordem à longa e à curta distância.

O valor de área superficial aponta para um material mesoporoso, com presença abundante de microporos, característica de materiais heteroestruturados.

A fase de óxido de titânio presente é a anatase. Embora ainda não se saiba o grau de agregação desses grupos nos pilares, a espectroscopia de UV-vis revelou uma grande diversidade de dimensões de agregados.

As imagens de MEV mostram a presença das lamelas desagregadas e de diversos tamanhos. Ambos materiais, magadiita pilarizada com titânia/sílica ou somente com sílica apresentam morfologia semelhante.

O material formado é amorfo, como comprovado pela microscopia eletrônica de varredura, mas apresenta meso e microporos em sua estrutura, como mostrado pela adsorção de nitrogênio.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro ao trabalho. GBS agradece à CAPES pela bolsa de estudos.

Referências Bibliográficas

1. C. T. Kresg, M. E. Lennowlez, W. J. Roth, J. C. Vartull, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
2. A. Galarneau, A. Barodawalla, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1995**, 374, 529-531.
3. H.O. Pastore, M. Munsignatti, A. J. S. Mascarenhas, *Clays and Clays Mat.* **2000**, 48-2, 224-229.
4. H. Y. Zhu, Z. Dying, C. Q. Lu, G. Q. Lu, *Appl. Clay Sci.* **2000**, 20, 165-175.
5. ICDD Database, STOE & Cle GmbH, **1999**; Card no. 21-1272
6. J. S. Dailey, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater. **1992**, 4, 855-863.
7. Y. Huang, Z. Jiang, W. Schwieger, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1210.
8. E. M. Flanigen; H. Khatami in *Molecular Sieve Zeolites – I In: Advances in Chemistry Series*, Robert F. Gould, Ed., Cambridge; **1971**; 101.
9. M. P. Kapoor, A. Raj, *Appl. Catal. A* **2000**, 203, 311.
10. C.V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *Cerâmica*, **1993**, 39, 11.
11. M. Shibata, Z. Gabelica; Zeolites 1997, 19 (4), 246-252.

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

Obtenção de hidrocarbonetos líquidos a partir de etanol usando zeólitas [Fe,Al]ZSM-5 obtidas por síntese direta.

Valmir Calsavara[1]*, Nelson G. C. Astrath[2], Mauro L. Baesso[2] e Nádia Regina C. Fernandes Machado[1]

[1] Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo 5790, Bloco D-90, Maringá-PR, Brasil, CEP: 87020-900, Fone 44-261-4770, Fax 44 263-3440, e-mail: valmir@deq.uem.br e nadia@deq.uem.br.
[2] Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física, Av. Colombo, 5790, Maringá-PR, Brasil.

Resumo-Abstract

A transformação de etanol em hidrocarbonetos foi avaliada utilizando-se uma zeólita [Fe,Al]ZSM-5 sintetizada sem direcionadores de estrutura nitrogenados e usando-se etanol e sementes de cristalização, sendo parcialmente substituído o alumínio por ferro no meio reacional. A caracterização foi feita por AA, RTP, FTIR, espectroscopia fotoacústica e adsorção de nitrogênio (área superficial específica e volume de microporos e mesoporos). O teor de ferro nas amostras sintetizadas variou de 0,02 a 1,82%. A utilização das amostras obtidas para catalisar a transformação do etanol levou à produção de hidrocarbonetos desde eteno até aromáticos. A melhor produção de hidrocarbonetos líquidos foi com a zeólita com 0,5% de ferro. O procedimento para obtenção da forma ácida das zeólitas, com troca por amônio e calcinação, provocou alterações nas espécies de ferro presentes, provavelmente com extração da estrutura, migração e aglomeração das mesmas.

Ethanol transformation into hydrocarbons was evaluated using a [Fe,Al]ZSM-5 zeolite which was synthesized without nitrogenated templates, using ethanol and crystallization seeds and partially substituting iron for aluminium in the reaction mixture. Characterization was done by AA, TPR, FTIR, photoacustic spectroscopy and nitrogen adsorption (specific surface area, micropore and mesopore volume). Iron content in the synthesized samples varied from 0.02 to 1.82%. The obtained samples were used for the ethanol transformation, producing hydrocarbons from ethene to aromatics. Maximum production of liquid hydrocarbons was achieved with the zeolite with 0.5% iron. The procedure for obtaining the acid form of the zeolites, involving ammonium exchange and calcinations, has changed the iron species, probably with extraction from the structure, migration and agglomeration.

Introdução

O desenvolvimento da zeólita ZSM-5 se deu em meio à crise do petróleo da década de 1970, com o objetivo de produzir gasolina sintética a partir de metanol. Devido à grande demanda de hidrocarbonetos, a transformação do etanol sobre esta zeólita mostrou-se também interessante (1,2). No Brasil o etanol é particularmente vantajoso, pois pode ser obtido a partir da fermentação de biomassa renovável: a cana-de-açúcar.

A modificação da zeólita ZSM-5 com ferro por diversas formas, incluindo a síntese direta, tem levado a diferentes aplicações, tais como a oxidação de benzeno a fenol (3), a redução de N_2O (4), a aromatização de eteno (5) e a transformação de metanol (6) e de etanol (7) em hidrocarbonetos. Além disso, catalisadores de ferro têm sido historicamente usados para a produção de hidrocarbonetos via gás de síntese pelo processo Fischer-Tropsch (8).

Neste trabalho estudou-se a obtenção de hidrocarbonetos a partir de etanol sobre zeólita [Fe,Al]ZSM-5 obtida por síntese direta com o uso de sementes de cristalização.

Experimental

Síntese

As zeólitas foram sintetizadas sem o uso de direcionadores nitrogenados, utilizando-se etanol e sementes de cristalização (9, 10) e adaptando-se o procedimento para evitar a precipitação do ferro (11). Assim, uma suspensão de sementes (Na-ZSM-5 SR98 do CENPES/PETROBRAS, 3% da massa de sílica) em água era utilizada para preparar duas soluções: Uma solução A contendo hidróxido de sódio e sílica coloidal (Nalco) e uma solução B contendo $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ (Synth), $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Carlo Erba) e ácido sulfúrico (Nuclear). A solução A era então adicionada lentamente à solução B, sob agitação vigorosa. Após a adição de etanol

absoluto (Nuclear, razão molar etanol/SiO_2=1) obtinha-se uma mistura reacional com pH em torno de 13 e razão molar H_2O/SiO_2=40. Ao se aumentar a quantidade de ferro adicionada, a quantidade de alumínio era diminuída para se obter uma zeólita com razão molar constante $SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$=41.

A cristalização sob pressão autógena (método estático) era feita em cápsulas de PTFE inseridas em reatores de aço inoxidável, colocados em estufa a 438K por 48 horas. Em seguida o material era filtrado em funil de Buchner, enxaguado e seco a 353K. Desta forma foram preparadas as amostras SDE (sem adição de ferro), SF01, SF05, SF10 e SF20 (com adição de 0,1 a 2,0% de ferro).

A calcinação foi feita em atmosfera oxidante, com uma taxa de aquecimento de 0,5K/min e patamares de uma hora a 393K e duas horas a 773K (amostras SDEc e SF01c a SF20c). Para a obtenção da forma ácida as amostras foram então submetidas a três trocas consecutivas com solução de NH_4Cl 1N, em meio com 10% de sólidos e pH=4,5, em banho termostático com agitação a 348K por duas horas. Após filtração, enxágüe e secagem a 353K o produto foi submetido a nova calcinação com o mesmo procedimento anterior, dando origem às amostras SDETc e SF01Tc a SF20Tc. Parte da zeólita SF05c, após a troca com amônio foi submetida a uma calcinação mais severa, com taxa de aquecimento de 5K/min até 973K, ficando por 16 horas nesta temperatura (amostra SF05TX).

Caracterização

Propriedades texturais: Os dados de área superficial específica (método BET), volume de microporos (método t-plot) e volume de mesoporos (método BJH) foram obtidos em equipamento NOVA-1200 da Quantachrome.

Redução à temperatura programada: As análises de RTP foram realizadas com taxa de aquecimento de 10K/min em equipamento adaptado para este fim. Com o objetivo de se analisar a redução do óxido de ferro puro, uma amostra de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ foi calcinada a 773K por 6 horas de modo a se transformar em Fe_2O_3.

Espectroscopia de absorção atômica: As análises químicas foram feitas em equipamento SpectrAA-10plus da Varian.

Espectroscopia ao infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR): Foi utilizado um espectrofotômetro BOMEM MB-100 com varredura na faixa de 400 a 4000 cm^{-1}. As cristalinidades foram estimadas comparando-se a razão das absorbâncias a 550 e 450 cm^{-1} com a de uma zeólita ZSM-5 de razão molar SiO_2/Al_2O_3=41 cedida pelo CENPES/PETROBRAS.

Espectroscopia fotoacústica: Utilizou-se equipamento consistindo de um microfone capacitivo posicionado em uma célula cheia de gás com uma janela de quartzo para a entrada de um raio de luz colimado e modulado.

Reação de transformação do etanol.

Os testes catalíticos foram realizados a 673K em micro-reator de leito fixo, com WHSV=13,3 $g_{etanol}/(h.g_{zeólita})$. A ativação prévia *in situ* era feita com um aquecimento a 2K/min até 723K, permanecendo duas horas nesta temperatura, com um fluxo de 40 mL/min de nitrogênio que era mantido também durante a reação. Os produtos líquidos eram separados por condensação e retirados por um coletor mantido sob refrigeração. As análises cromatográficas foram feitas em cromatógrafo Varian 3300, utilizando-se o detetor de condutividade térmica para análise dos produtos gasosos (coluna Porapak Q) e da fase aquosa (coluna Carbowax) e em cromatógrafo Thermo Finnigan Trace GC utilizando-se o detetor de ionização de chama para análise da fase orgânica obtida (coluna CP-SIL PONA).

Resultados e Discussão

As zeólitas sintetizadas apresentaram a cor branca, o que é um primeiro indicativo da inserção do ferro na estrutura zeolítica. Apenas a amostra SF20, com maior teor de ferro, apresentou cor creme bem claro. Não houve alteração após a primeira calcinação. Após o procedimento de troca com amônio acentuou-se a cor creme da SF20Tc e a SF10Tc também passou a um creme bem claro. A amostra submetida à calcinação mais severa (SF05TX) também apresentou a cor creme.

Na Tabela 1 observa-se que os teores de ferro das amostras foram bem próximos ao previsto. Os espectros no infra-vermelho das amostras preparadas apresentaram as bandas características das zeólitas ZSM-5, com boa cristalinidade (Tabela 2).

Tabela 1. Teor de ferro das amostras (por absorção atômica).

Amostra	% Fe	Amostra	% Fe
SDETc	0,02	SF10Tc	0,91
SF01Tc	0,11	SF20Tc	1,82
SF05Tc	0,46		

Os dados de adsorção de nitrogênio apresentados na Tabela 2 mostram que houve um aumento na área superficial e no volume de microporos e mesoporos em todas as amostras após o procedimento de troca com amônio e calcinação.

Os perfis de redução à temperatura programada são mostrados na Figura 1, em comparação com o perfil do óxido de ferro puro, sendo que o porcentual de redução do ferro em cada caso é apresentado na Tabela 3. Nota-se que a redução do Fe_2O_3 mássico ocorre em duas etapas, provavelmente devidas à redução parcial do Fe^{3+}, passando pelo óxido misto Fe_3O_4, com posterior redução a Fe^0. O pico que aparece por volta de 340K, mais significativo nas amostras com menores teores de ferro, deve ser devido a uma adsorção superficial de hidrogênio.

Nota-se que apenas parte do ferro presente nas amostras se encontra passível de redução, não se reduzindo o ferro estrutural. Além disso, os perfis da amostra SF05 após cada etapa do tratamento mostram um deslocamento dos picos de redução para temperaturas menores, provavelmente devido à migração das espécies de ferro não estruturais para posições de mais fácil acesso. As amostras com diferentes teores de ferro apresentaram perfis muito semelhantes, com os principais picos em torno de 530K e 900K.

Tabela 2. Caracterização das amostras.

Amostra	Área superficial (m^2/g)[a]	Volume de microporos (cm^3/g)[b]	Volume de mesoporos (cm^3/g)[c]	Cristalinidade (%)[d]
SDEc	311	0,150	0,034	87
SDETc	370	0,176	0,052	91
SF01c	298	0,146	0,029	92
SF01Tc	377	0,178	0,058	81
SF05c	291	0,140	0,031	75
SF05Tc	355	0.165	0,054	88
SF05TX	348	0.168	0,072	90
SF10c	300	0,144	0,027	88
SF10Tc	364	0,175	0,045	90
SF20c	288	0,143	0,022	89
SF20Tc	358	0,170	0,049	97

[a] Pelo método BET, [b] Pelo método t-plot, [c] Pelo método BJH, [d] Por FTIR

Tabela 3. Testes de RTP.

Amostra	% de redução	Amostra	% de redução
SF05c	32,6	SF10c	28,5
SF05Tc	27,2	SF10Tc	29,6
SF05TX	23,7	SF20Tc	29,9

Os espectros UV-Vis obtidos por fotoacústica para as amostras na forma ácida são apresentados na Figura 2. Mesmo a amostra SDETc, contendo um teor de ferro muito baixo (proveniente dos materiais utilizados na síntese), pode ser analisada. A banda em torno de 220 nm é atribuída a íons Fe^{3+} isolados, tetraédricos e/ou octaédricos, de acordo com trabalhos empregando espectroscopia de reflectância (12, 13), enquanto a banda em torno de 280 nm, que aumenta conforme sobe o teor de ferro, deve indicar um início de aglomeração de íons Fe^{3+} fora da estrutura.

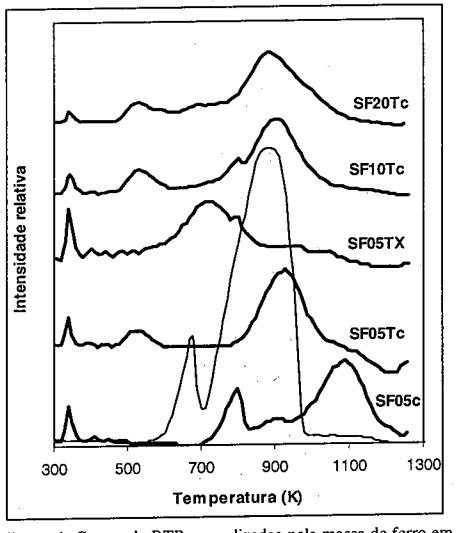


Figura 1. Curvas de RTP normalizadas pela massa de ferro em cada amostra. A linha mais fina representa a redução de óxido de ferro puro.

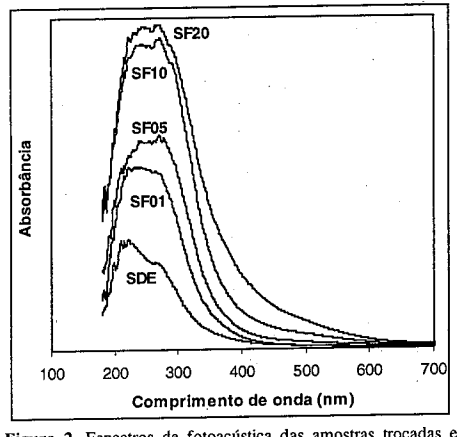


Figura 2. Espectros de fotoacústica das amostras trocadas e calcinadas (os sufixos Tc foram suprimidos).

Na Figura 3 é apresentada a evolução dos espectros de fotoacústica da amostra SF05 após cada etapa do tratamento. Nota-se que a calcinação empregada após a síntese praticamente não afetou a distribuição do ferro, permanecendo na forma de íons Fe^{3+} isolados. O grande ombro entre 300 e 400 nm na amostra submetida à calcinação severa estaria bem na faixa dos aglomerados oligonucleares $Fe_x^{3+}O_y$ (4), indicando uma migração das espécies de ferro extra-estruturais.

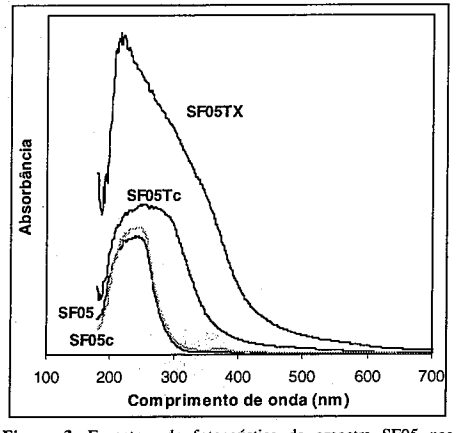


Figura 3. Espectros de fotoacústica da amostra SF05 nas diversas etapas de preparação.

Na reação de transformação do etanol, todas as amostras levaram a uma conversão completa do álcool nas condições utilizadas. Do total de produtos obtidos a água representava 39% em massa (correspondente à conversão estequiométrica de etanol em eteno). A proporção de fase orgânica é mostrada na Figura 4 e o restante é representado pelos produtos gasosos, cuja distribuição é apresentada na Figura 5.

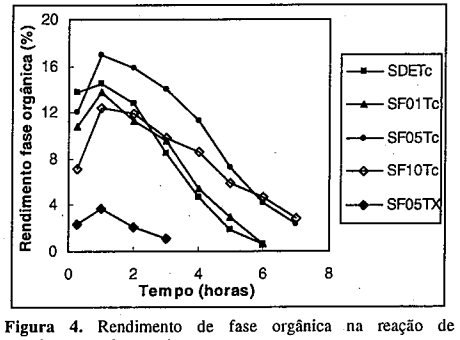


Figura 4. Rendimento de fase orgânica na reação de transformação do etanol.

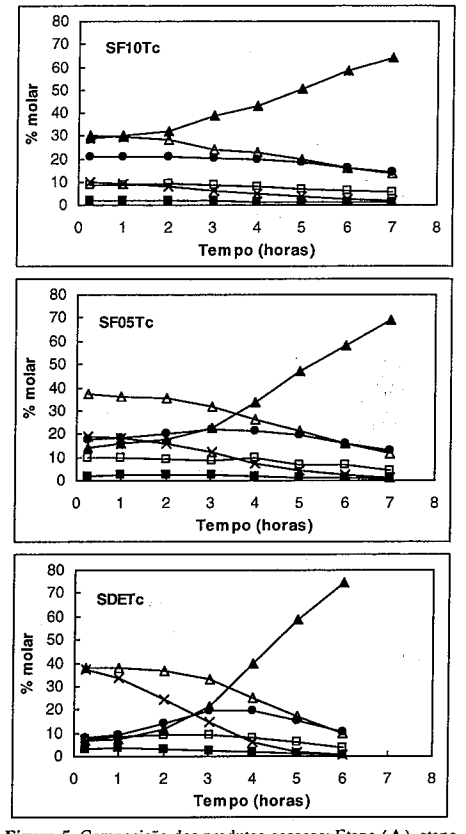


Figura 5. Composição dos produtos gasosos: Eteno (▲), etano (■), propeno (●), propano (×), C_4 (Δ) e C_5 (□).

Observa-se na Figura 4 que o melhor resultado em termos de produção de fase orgânica foi obtido com a amostra com 0,5% de ferro. Entretanto, a mesma amostra, tendo sido submetida à calcinação mais severa, apresentou uma conversão muito baixa a hidrocarbonetos líquidos. Nota-se também que conforme aumenta o teor de ferro há um prolongamento do tempo de produção de fase orgânica, o que também é observado pelas inclinações das curvas da Figura 5. Esta desativação mais lenta pode ser devida à menor acidez do Fe^{3+} estrutural em relação ao Al^{3+}, levando a uma conversão do etanol em condições mais brandas, conforme foi sugerido para o metanol (6). A amostra SF20Tc não apresentou atividade para a produção de hidrocarbonetos

líquidos, gerando logo no início da reação mais de 80% de eteno nos produtos gasosos, com baixos teores de C_3 e C_4. A tendência das curvas de concentração de propano e propeno na Figura 5, de modo mais acentuado na SDETc, é semelhante à já reportada na literatura (14). O decaimento da concentração de propano é devido à diminuição da atividade do processo de hidrogenação que faz parte das reações de formação dos hidrocarbonetos, enquanto a concentração de propeno aumenta em virtude do craqueamento de hidrocarbonetos C_6. Com isto, ocorre uma inversão da razão propano/propeno, passando de valores maiores para valores menores que a unidade. Após um tempo maior de reação, quando a concentração de eteno aumenta acentuadamente, também a proporção de propeno passa a diminuir.

Quanto à composição da fase orgânica, a predominância é de aromáticos, principalmente tolueno e xilenos, conforme mostra a distribuição apresentada na Figura 6 para as amostras coletadas após duas horas de reação.

A fim de se verificar a possível influência do estado de oxidação das espécies de ferro extra-estruturais na reação de transformação do etanol, as amostras foram também testadas substituindo-se o fluxo de nitrogênio durante o período da ativação *in situ* por um fluxo de 40 mL/min de hidrogênio. Os resultados obtidos foram idênticos em termos de rendimento de fase orgânica e de distribuição de produtos líquidos e gasosos, inclusive para as amostras com alto teor de ferro e para a amostra submetida à calcinação mais severa.

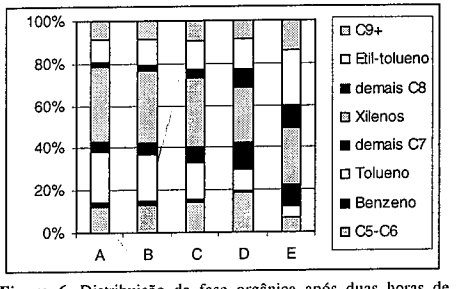


Figura 6. Distribuição da fase orgânica após duas horas de reação.

Conclusões

As zeólitas ZSM-5 sintetizadas com substituição parcial de alumínio por ferro mostraram-se ativas na transformação do etanol em hidrocarbonetos líquidos, sendo que o melhor desempenho foi o da amostra com 0,5% de ferro.

O procedimento para obtenção da forma ácida da zeólita, com troca por amônio e calcinação, provocou alterações nas espécies de ferro presentes, provavelmente com extração da estrutura, migração e aglomeração das mesmas. Estas alterações foram mais pronunciadas após a calcinação mais severa, o que levou a uma redução drástica na atividade catalítica.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao DQI/UEM pelas análises de FTIR e ao DFI/UEM pelas análises de fotoacústica.

Referências Bibliográficas

1. J. Schulz; F. Bandermann *Chem. Eng. Technol.* **1994**, *17*, 179.
2. A. T. Aguayo; A. G. Gayubo; A. M. Tarrío; A. Atutxa; J. Bilbao *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77*, 211.
3. J. Jia; K. S. Pillai; W. M. H. Sachtler *J. Catal.* **2004**, *221*, 119.
4. J. Pérez-Ramírez; M. S. Kumar; A. Brückner *J. Catal.* **2004**, *223*, 13.
5. L. Brabec; M. Jeschke; R. Klik; J. Nováková; L. Kubelková; J. Meusinger *Appl. Catal. A: General* **1998**, *170*, 105.
6. A. V. Vosmerikov; L. L. Korobitsyna; N. V. Arbuzova *Kinetics and Catalysis*, **2002**, *43*, 275.
7. V. Calsavara; M. A. M. Battistetti; N. R. C. Fernandes Machado in Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, 2003, Vol. 1, 47.
8. A. A. Adesina *Appl. Catal. A: General* **1996**, *138*, 345.
9. Y. L. Lam, Patente brasileira PI 8506248, 1985.
10. V. Calsavara; C. K. C. Yoshida; H. D. P. Cardoso; N. R. C. Fernandes Machado *Acta Scientiarum* **2000**, *22*, 1179.
11. R. Szostak; V. Nair; T. L. Thomas *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 487.
12. S. Bordiga; R. Buzzoni; F. Geobaldo; C. Lamberti; E. Giamello; A. Zecchina; G. Leofanti; G. Petrini; G. Tozzola; G. Vlaic *J. Catal.* **1996**, *158*, 486.
13. G. D. Pirngruber; M. Luechinger; P. K. Roy; A. Cecchetto; P. Smirniotis *J. Catal.* **2004**, *224*, 429.
14. C. W. Ingram; R. J. Lancashire *Catal. Letters* **1995**, *31*, 395.

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

Obtenção do (-)-Isopulegol pela Ciclização do (+)-Citronelal Catalisada por Heteropoliácido

Kelly A. da Silva Rocha [1], Patricia A. Robles-Dutenhefner [2], Edesia M. B. Sousa [2], Elena F. Kozhevnikova [3], Ivan V. Kozhevnikov [3], 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, 30123-970, Belo Horizonte, MG, Brasil*

[3] *Leverhulme Centre for Innovative Catalysis, Department of Chemistry, The University of Liverpool, Liverpool L69 7ZD, UK*

* *Autora para correspôndecia , e-mail: elena@ufmg.br, FAX: 0055-31-499-5700*

Resumo-Abstract

O heteropoliácido suportado em sílica $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW) é um catalisador muito eficiente e ambientalmente favorável para a ciclização do (+)-citronelal (**1**) em fase líquida. Em soluções de cicloexano, a 15-40^{0}C, os principais produtos obtidos foram (-)-isopulegol (**2**) and (+)-neo-isopulegol (**3**) com uma seletividade total de praticamente 100% a uma conversão de 95-100% do substrato. Uma seletividade de 80% para o produto de maior valor comercial **2** foi alcançada. Não foi observada a lixiviação do PW durante a reação, e o catalisador pode ser facilmente recuperado do meio de reação e reutilizado várias vezes sem perda da atividade. O catalisador preparado pelo método sol gel, PW/SiO_2/sol-gel, foi testado na reação, entretanto não apresentou atividade.

Silica-supported heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW) is a very efficient and environmentally benign solid acid catalyst for the liquid-phase cyclization of (+)-citronellal (**1**). The reaction has been performed in cyclohexane solutions at 15-40^{0}C yielding (-)-isopulegol (**2**) and (+)-neo-isopulegol (**3**) as main products in almost 100% total selectivity at 95-100% conversion, with an 80% selectivity to more valuable product **2**. No PW leaching is observed during the reaction, and the catalysts can be easily recovered and reused several times without loss in activity. Sol-gel included PW catalyst have been prepared and tested in the reaction; these showed no activity, however.

Introdução

O isopulegol é um álcool monoterpênico amplamente empregado nas indústrias de perfumaria e flavorizantes. É utilizado também como intermediário na síntese do mentol, ingrediente importante de vários fármacos, cosméticos, pasta de dentes, dentre outros produtos (1,2). O mentol possui oito estereoisômeros dentre os quais, somente o (-)-mentol possui odor característico e efeito fisiológico refrescante. Um dos mais competitivos processos dominantes para a produção do (-)-mentol é o processo Takasago no qual o (-)-mentol é produzido pela hidrogenação do (-)-isopulegol obtido através da ciclização do (+)-citronelal, catalisada por ácido (2). O atual processo industrial da *ene*-ciclização do (+)-citronelal a (-)-isopulegol requer uma grande quantidade de $ZnBr_2$ solúvel. Extrações aquosas desses catalisadores a partir do meio de reação, resultam na formação de um grande volume de água contaminada, acarretando em uma série de problemas ambientais. Como alternativa para minimizar esse problema, catalisadores ácidos heterogêneos vêm sendo estudados como uma nova alternativa para a ciclização do (+)-citronelal .

Devido à presença de dois átomos de carbonos pró-quirais na molécula do citronelal, durante a ciclização do (+)-citronelal (**1**) são gerados centros assimétricos no isopulegol possibilitando a formação de quatro estereoisômeros (**2-5**), representados na Figura 1. Entretanto, é comercialmente mais interessante que a síntese do (-)-isopulegol seja altamente estereoseletiva para o isômero **2**. Vários catalisadores ácidos sólidos têm sido estudados para a ciclização do citronelal (3-12), sendo que os ácidos de Lewis tem mostrado uma melhor performance especialmente em termos de quimio- e estereoseletividades (8-10, 12). A maior parte dos métodos descritos até o momento consistem em

procedimentos envolvendo alta razão catalisador/substrato e/ou altas temperaturas.

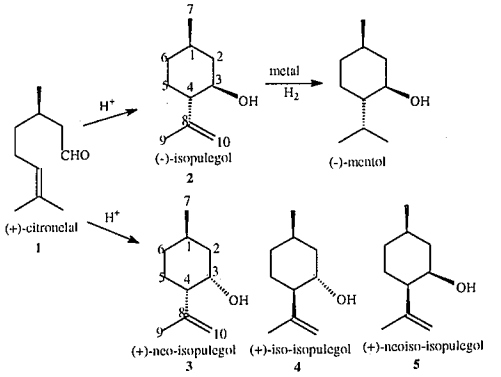


Figura 1. Esquema das possíveis transformações do (+)-citronelal catalisadas por ácidos

Heteropoliácidos (HPAs), especialmente da série de Keggin, são catalisadores ácidos promissores para a síntese de produtos de química fina (13-17). Nas últimas décadas, HPAs têm sido utilizados como catalisadores em várias aplicações industriais (13-15). Geralmente eles exibem atividade catalítica muito maior comparada aos ácidos minerais convencionais, resinas de troca iônica, zeólitas, etc; em ambos sistemas, homogêneo e heterogêneo (15). Os HPAs são bem solúveis tanto em água quanto em solventes orgânicos polares, tais como álcoois, éteres, cetonas, ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, mas insolúveis em hidrocarbonetos. Isso oferece a oportunidade de realizar as reações catalíticas em fase líquida adequada em sistemas heterogêneos utilizando HPA suportado em material sólido sem lixiviação do componente ativo e uma fácil recuperação do catalisador. Recentemente, HPA solúvel e suportado foi empregado com sucesso na hidratação/acetoxilação de monoterpenos como: o limoneno (18), α-pineno (18), β-pineno (18) e canfeno (19), na acilação de Friedel-Crafts (20), em reações de rearranjo de Fries de ésteres arílicos (21-22) bem como em diferentes reações de isomerização (14-16).

Esse trabalho descreve a aplicação do $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW), o mais forte HPA da série de Keggin (15), como catalisador para a ciclização do (+)-citronelal a (-)-isopulegol em fase líquida. Foram estudados, PW suportado em SiO_2 (14-16) e PW/SiO_2 sintetizado via método sol-gel (22-25). De acordo com nosso conhecimento, a aplicação do HPA na ciclização do (+)-citronelal a (-)-isopulegol é inédita.

Experimental

Reagentes

Todos os reagentes foram comprados de fontes comerciais e utilizados sem tratamento, a não ser quando especificado. O ácido fosfotungstico hidratado ($H_3PW_{12}O_{40}.10H_2O$) foi comprado da Aldrich. Foi utilizado o óleo essencial de citronela comercial contendo 87% de (+)-citronelal, extraído de planta brasileira.

Catalisadores

O catalisador suportado, 20 e 40% $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ foi preparado pela impregnação de Aerosil Degussa 300 (S_{BET}, 300 m^2g^{-1}). Quantidade adequada de Aerosil foi misturada a uma solução aquosa contendo $H_3PW_{12}O_{40}.10H_2O$. A mistura foi agitada durante 12,0 horas, seguido da secagem a 130°C sob pressão de 0.2-0.3 Torr por 1,5 horas como descrito na literatura (26). Os catalisadores 25 e 60% $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ foram sintetizados via método sol-gel usando $(EtO)_4Si$ e $H_3PW_{12}O_{40}$ como precursores. Quantidades adequadas das amostras de $(EtO)_4Si$ e $H_3PW_{12}O_{40}$ foram dissolvidas respectivamente em etanol e água. A solução aquosa foi lentamente adicionada à solução alcoólica sob agitação contínua a temperatura ambiente. HCl e HF foram utilizados como catalisadores. A razão molar de $(EtO)_4Si$/álcool/água foi igual a 1/3/10. Os géis úmidos foram obtidos em forma monolítica, secos durante 48 horas a 110°C e tratados por 2 horas a temperatura de 300 °C. O catalisador sol-gel 11% $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$/sol-gel (11% PW/SiO_2/sol-gel) foi preparado pela hidrólise do tetraetilortosilicato em solução aquosa contendo álcool, na presença de heteropoliácido como descrito na literatura (24), com pequenas adaptações. A hidrólise do $(EtO)_4Si$ foi feita utilizando razão molar de $H_2O/(EtO)_4Si$ igual a 5 mol/mol e de EtOH/$(EtO)_4Si$ igual 2,7 mol/mol. O gel resultante foi desidratado a 45°C/ 24 Torr e calcinado a 130°C/0,1-0,5 Torr por 1,5 horas, triturado, lavado com água quente a 80°C por 3 horas ou até a completa remoção do PW presente na superfície do catalisador (23), e, finalmente, calcinado a 130°C/0,1-0,5 Torr por 1,5 horas. O PW presente no catalisador foi quantificado via ICP. A total remoção do PW da superfície do catalisador foi confirmada pela análise de RX.

Técnicas de Caracterização

Os espectros de RMN ^{31}P foram realizados a temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker

DRX-400 Avance utilizando H_3PO_4 85% como referência. As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro RIGAKU, modelo Geigerflex-3034. As características dos poros das amostras foram analisadas usando um equipamento Autosorb-Quantachrome NOVA 1200 ou Micromeritics ASAP 2000, o qual é composto de adsorção automatizada que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção do gás nitrogênio a 77K. O gás nitrogênio foi utilizado em um ciclo de adsorção e dessorção com 20 pontos por ciclo. Tungstênio e Fósforo presentes no catalisador foram medidos via ICP/AES (Espectroscopia de emissão atômica por plasma) em um espectrômetro Spectro Ciros CCD.

Testes Catalíticos

As reações foram realizadas em reatores de vidro com agitação magnética constante a 15-40°C. Uma mistura de citronelal (0,30-0,15 mol L^{-1}), dodecano (0,10 mol L^{-1}), usado como padrão interno, e catalisador PW sólido (0,13-1,00 %p/p) em 4,8 mL de cicloexano foi intensamente agitada sob atmosfera da ar a uma temperatura especificada. Em intervalos de tempo apropriados, a agitação da reação foi interrompida e após a decantação do catalisador alíquotas foram retiradas e analisadas por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatográfo Shimadzu 14B equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M e detector de ionização de chama (FID).

A identificação e caracterização dos produtos foram realizadas por espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa (CG-EM) em um Espectrômetro Hewlett- Packard MSD 5890/Serie II, operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV. Além disso, os produtos **2** e **3** foram isolados por cromatografia em coluna de sílica a pressão ambiente (sílica gel 0,063-0,200 mm, Fluka) utilizando-se hexano/clorofórmio na eluição e posteriormente identificados por RMN (Bruker DRX-400, tetrametilsilano, $CDCl_3$, experimentos: COSY, HMQC, DEPT e NOESY).

Foram realizados os reciclos do catalisador usado. Após uma completa conversão do substrato a mistura de reação foi centrifugada e a solução foi separada do catalisador com auxílio de uma pipeta. O catalisador foi lavado com hexano, e transferido para um reator contendo uma nova quantidade de citronelal. Não houve lixiviação do PW da superfície do catalisador como era de se esperar, uma vez que o $H_3PW_{12}O_{40}$ é insolúvel em solventes apolares. Para verificar isso, nos experimentos 14 e 18, após a reação, o catalisador foi removido do meio de reação por centrifugação e uma nova quantidade de substrato foi adicionada ao sobrenadante. Não sendo observadas conversão do citronelal e formação de produtos, podemos considerar que não houve contribuição do PW solúvel em atividade catalítica nos sistemas estudados.

Dados espectroscópicos dos produtos

(-)-Isopulegol (**2**)- **EM (m/z/rel. int.):** 154/6, 139/8 [M-CH3]$^+$, 136/18 [M-H_2O]$^+$, 121/37, 95/48, 93/52, 84/55, 81/74, 71/83, 69/84, 68/74, 67/100, 56/66, 55/99, 53/44. **^{1}H RMN**, δ_H (J, Hz): 0,92-1,02 (m, 2H, C^2H*H*, C^6H*H*); 0,95 (d, 3H, C^7H_3, $^3J_{7-1}$=6,6); 1,31-1,38 (m, 1H, C^5H*H*); 1,46-1,54 (m, 1H, C^1H); 1,65-1,70 (m, 2H, C^5H*H*, C^6H*H*); 1,71 (d, 3H, C^9H_3, J=1.5); 1,86-1,92 (m, 1H, C^4H); 2,02-2,06 (m, 1H, C^2H*H*); 3,47 (ddt, 1H, C^3H(OH), ^{3}J=1,8; 4,2; 10,3); 4,86 (s, 1H, $C^{10}H$*H*, *trans* ao CH_3); 4,89 (s, 1H, $C^{10}H$*H*, cis ao CH_3). **^{13}C RMN,** δC: 19,27 (C^9); 22,25 (C^7); 29,70 (C^5); 31,49 (C^1); 34,37 (C^6); 42,71 (C^2); 54,19 (C^4); 70,41 (C^3); 112,84 (C^{10}); 146,68 (C^8). Os dados do RMN de ^{1}H estão de acordo com os dados descritos na literatura (5).

(+)-Neo-isopulegol (**3**)- **EM (m/z/rel. int.):** 154/6, 139/13 [M-CH_3]$^+$, 136/13 [M-H_2O]$^+$, 121/41, 111/30, 95/52, 93/43, 84/44, 81/52, 71/86, 69/100, 68/69, 67/96, 56/68, 55/99, 53/48. **^{1}H RMN**, δH (J, Hz): 0,88 (d, 3H, C^7H_3, $^3J_{7-1}$=6,5); 0,93-0,96 (m, 1H, C^6H*H*); 1,09-1,15 (m, 1H, C_2H*H*); 1,44-1,48 (m, 1H, C^5H*H*); 1,72-1,78 (m, 3H, C^1H, C^5H*H*, C^6H*H*); 1,79 (s, 3H, C^9H_3); 1,95-1,99 (m, 2H, C^4H, C^2H*H*); 3,99 (m, 1H, C^3H(OH)); 4,79 (s, 1H, $C^{10}H$*H*); 4,94 (s, 1H, $C^{10}H$*H*).**^{13}C RMN**, δC: 22,49 (C^7); 23,01 (C^9); 24,22 (C^5); 26,07 (C^1); 35,04 (C^6); 41,21 (C^2); 48,69 (C^4); 66,61 (C^3); 111,54 (C^{10}); 147,37 (C^8). Os dados do RMN de ^{1}H estão de acordo com os dados descritos na literatura (5).

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores

A estrutura do PW foi confirmada por RMN de ^{31}P, o qual apresentou um único sinal a aproximadamente 15,0 ppm (em relação ao H_3PO_4 de 85%) característico do $H_3PW_{12}O_{40}$ (15), para todos os catalisadores, suportados e preparado pelo processo sol-gel. De acordo com DRX os catalisadores preparados via impregnação 20 e 40% PW/SiO_2 e os catalisadores preparados via método sol-gel 25 e 60% PW/SiO_2 apresentaram fase cristalina do PW na superfície da sílica mostrando que, para ambos os processos de síntese foram obtidos catalisadores suportados. O catalisador 11% PW/SiO_2/sol-gel em contraste com os demais catalisadores não apresentou fase cristalina (Tabela 1). Todos os catalisadores suportados em sílica são sólidos mesoporosos com área superficial BET de 100-200 m^2g^{-1} e volumes de poros entre 0,39-0,74cm^3g^{-1}. Os dados obtidos na análise textural do catalisador devem ser avaliados levando-se em conta os diferentes métodos de síntese. Assim, podemos verificar uma diminuição no volume dos poros do catalisador a medida em que se aumenta a porcentagem de PW presente na SiO_2, tanto para os catalisadores obtidos via impregnação quanto para os obtidos via método sol gel. O catalisador 11% PW/SiO_2/sol-gel é microporoso com tamanho médio dos poros de 18 Å, área superficial de 196 m^2g^{-1} e uma baixa porosidade 0,09 cm^3g^{-1} (Tabela 1).Os dados obtidos na caraterização dos catalisadores estão de acordo com os dados da literatura (14-16,22-25).

Tabela 1. Caracterização dos Catalisadores

Catalisador	S_{BET} (m^2g^{-1})	Volumes dos Poros (cm^3g^{-1})	Tamanho médio dos poros (Å)	DRX[a]
20%PW/SiO_2	200	0,53	107	(+)
25%PW/SiO_2	198	0,74	150	(+)
40%PW/SiO_2	143	0,39	110	(+)
60%PW/SiO_2	100	0,57	230	(+)
11%PW/SiO_2/sol-gel	196	0,09	18	(-)

[a] Fase cristalina do PW presente (+) ou ausente (-) no catalisador em acordo com os dados de DRX

Ciclização do (+)-citronelal

O (+)-citronelal (**1**) em meio ácido pode levar à formação quatro estereoisômeros do isopulegol como mencionado anteriormente. Os esforços, neste trabalho foram direcionados para atingir uma maior seletividade em relação ao produto de maior interesse, (-)-isopulegol (**2**). Os resultados das transformações do (+)-citronelal na presença dos catalisadores PW sólidos em solução de cicloexano estão apresentados na Tabela 2. A sílica é geralmente utilizada como suporte para o HPA (15).

PW maciço foi estudado na acetoxilação do dihidromirceno e mostrou baixa atividade catalítica (26), o que foi atribuído a pequena área superficial do catalisador (1-5 m^2g^{-1}) e a sua rápida desativação. HPA suportado em sílica possui maior número dos sítios ácidos acessíveis para o substrato e envolvidos na reação do que o HPA maciço. Os sítios ácidos no PW/SiO_2 são mais fracos do que no PW maciço devido a interação com os grupos da superfície da sílica (15) e são menos susceptíveis à desativação.

Podemos verificar, na Tabela 2 que, a maior parte dos catalisadores mostram uma alta seletividade para os produtos da ciclização do (+)-citronelal. De acordo com a espectrometria de massas acoplada a cromatografia gasosa (CG-EM) e RMN de ^{1}H e ^{13}C, constatou-se a formação de dois produtos principais: (-)-isopulegol (**2**) e (+)-neo-isopulegol (**3**) (Figura 1), sendo o produto **2** o isômero predominante. Os outros dois possíveis isômeros: (+)-iso-isopulegol (**4**) e (+)-neoiso-isopulegol (**5**), não foram obtidos em quantidades detectáveis. Na maior parte dos trabalhos descritos até o momento, os dois pricipais estereoisômeros obtidos foram (-)-isopulegol e (+)-neo-isopulegol, respectivamente. Indicando que o (-)-isopulegol é o estereoisômero termodinamicamente mais estável dos quatro estereoisômeros representados na Figura 1.

Em alguns experimentos verificou-se a formação de alguns dímeros C_{20} juntamente com os produtos **2** e **3**. Esses compostos foram identificados por CG/EM. Estes produtos, provavelmente, são éteres do isopulegol/neo-isopulegol, resultantes da desidratação intermolecular desses álcoois catalisada por ácidos, e os dímeros do substrato e dos produtos.

Na ausência de catalisador (Tabela 2- exp 1) ou somente na presença de sílica sem dopante (Tabela 2- exp 2) não foi observada nenhuma conversão do citronelal em 6 horas de reação a uma temperatura de 25°C. Por outro lado, em outro experimento a 25°C, observou-se que somente 0,25% p/p de catalisador 20% PW/SiO_2 promoveu a conversão de praticamente todo o citronelal em apenas 25 minutos de reação, com uma excelente seletividade de 97% para os produtos **2** e **3** (Tabela 2- exp 4). De acordo com os dados da Tabela 2, alcançou-se uma alta estereoseletividade de 80% para o (-)-isopulegol, isômero comercialmente mais atrativo. Essa alta estereoseletividade é um importante parâmetro para essa reação, uma vez que (-)-mentol, produto com valiosa aplicação industrial, é derivado da hidrogenação do (-)-isopulegol. A quimioseletividade para os produtos **2** e **3** obtida nesse estudo é comparável aos melhores resultados relatados até o momento (8,10). Entretanto, na maior parte dos trabalhos publicados, a estereoseletividade para (-)-isopulegol (**2**) está em torno de 70% e nesse trabalho, atingiu-se um valor de 80%.

A 40°C a reação foi 2-3 vezes mais rápida do que a 25°C mantendo-se as altas quimio- e a estereoseletividades (Tabela 2- exp 4 vs. 5, 8 vs.9). O tempo de reação diminui com o aumento da quantidade de catalisador, como era de se esperar (Tabela 2- exp 3, 4 e 6). Entretanto, o uso de uma quantidade de catalisador superior a 0.25% p/p resulta em um considerável decréscimo na quimio- e a estereoseletividades. Isso também acontece com quantidade muito pequena do catalisador (0,13%, exp. 3 e 11) devido a eterificação e dimerização/oligomerização do substrato e dos produtos.

Comparando-se os experimentos 8 e 12, onde a concentração do substrato é aumentada de 0,15 mol L^{-1} para 0,30 mol L^{-1} podemos observar uma diminuição na quimioseletividade de 98% para 75% associada a formação de compostos dímeros C_{20} verificada durante o monitoramento da reação. Esse resultado não é inesperado, uma vez que a dimerização do isopulegol e/ou neo-isopulegol deve acontecer mais rápida quando a concentração desses álcoois no meio de reação aumenta. No experimento 9, a adição do substrato ao meio de

reação foi realizada em porções de 0,15 mol L^{-1} sendo que a nova porção foi adicionada, após a completa conversão da porção anterior. Como resultado deste teste, verificou-se um gradual decréscimo na seletividade de 93% para 56% na quarta adição do substrato. Demostrando-se, novamente que, o aumento da concentração do isopulegol e/ou neo-isopulegol no meio de reação torna mais rápida a formação dos compostos dímeros.

O heteropoliácido é insolúvel em solventes apolares e portanto, não houve nenhuma lixiviação do catalisador. Para verificar isso, nos experimentos 14 e 18, após a reação, o catalisador foi removido do meio de reação por centrifugação e uma nova quantidade de substrato foi adicionada ao sobrenadante. Não foram observadas conversão do citronelal e formação de produtos, indicando que não houve contribuição de PW solúvel em atividade catalítica nos sistemas estudados. No experimento 17, após a reação, o catalisador foi facilmente separado por centrifugação, lavado com hexano e reutilizado repetidamente em seis experimentos sem praticamente nenhuma perda da sua atividade, após cada experimento.

Tabela 2. Ciclização heterogênea do (+)-citronelal catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW) em cicloexano[a]

Exp	Catalisador (%p/p)	T (°C)	Tempo (min)	Conversão[c] (%)	$S_{quimio.}$[d] (%)	$S_{estereo.}$[e] (%)
1	nenhum	25	300	0	-	-
2	SiO_2	25	300	0	-	-
3	20% PW/SiO_2 (0,13)	25	70	95	86	74
4	20% PW/SiO_2 (0,25)	25	25	98	97	80
5	20% PW/SiO_2 (0,25)	40	10	94	96	80
6	20% PW/SiO_2 (0,50)	25	15	95	82	74
7	20% PW/SiO_2 (3,00)[b]	55	10	98	65	72
8	25% PW/SiO_2 (0,25)	25	30	97	98	80
9	25% PW/SiO_2 (0,25)	40	10	95	93	77
			10[f]	98	88	80
			10[f]	97	75	80
			10[f]	95	56	76
10	25% PW/SiO_2 (0,13)[b]	25	120	97	88	80
11	25% PW/SiO_2 (0,13)[b]	40	30	95	83	62
12	25% PW/SiO_2 (0,25)[b]	25	60	99	75	75
13	25% PW/SiO_2 (1,00)[b]	25	15	96	78	74
14	25% PW/SiO_2 (1,00)[b,g]	15	40	95	74	75
15	40% PW/SiO_2 (1,00)[b]	25	15	99	75	75
16	60% PW/SiO_2 (0,50)	25	70	99	98	75
17	60% PW/SiO_2 (1,00)[b,h]	25	25	90	84	78
	Reciclo- 2° uso		25	92	82	74
	Reciclo- 3° uso		25	91	83	77
	Reciclo- 4° uso		25	90	81	76
	Reciclo- 5° uso		25	91	82	79
	Reciclo- 6° uso		25	89	83	76
	Reciclo- 7° uso		25	90	83	78
18	60% PW/SiO_2 (1,00)[g]	40	25	100	98	75
19	11% PW/SiO_2/sol-gel (0,25)	25	300	0	-	-

[a] [Citronelal] = 0,15 mol L^{-1} [b] [Citronelal] = 0,30 mol L^{-1}, [c] Determinada por cromatografia a gás, [d] Seletividade total para **2** + **3**, [e] Seletividade para **2** determinada como [**2**]/[**2**] + [**3**], [f] Foram efetuadas injeções consecutivas de citronelal (0,15 mol L^{-1}), [g] Após a reação, o catalisador foi removido por centrifugação e foi adicionada à solução uma nova quantidade de substrato. Não foram observadas conversão do citronelal e formação de produtos, [h] Após a reação, o catalisador foi removido por centrifugação e reutilizado por seis vezes sem perda da atividade

O catalisador 11% PW/SiO_2/sol-gel, lavado com água quente no processo da sua síntese para remover o PW superficial, conforme descrito na parte experimental, não mostrou atividade na ciclização do (+)-citronelal (experimento 19). Este catalisador foi também praticamente inativo nas reações de rearranjo de Fries de ésteres arílicos, enquanto que o PW/SiO_2 suportado, preparado pela convencional impregnação, efetivamente catalisa esse processo (22). Em contraste com o PW/SiO_2 suportado, o PW/SiO_2/sol-gel é um material microporoso com muito baixa porosidade (Tabela 1). Sua baixa atividade catalítica pode ser explicada pela fraca acidez do heteropoliácido incorporado em matriz da sílica, devido a sua forte interação e também pela dificuldade de acesso aos sítios ácidos (22).

Conclusões

Demonstrou-se que o heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$, o mais forte HPA da série de Keggin, suportado em sílica, é um catalisador muito eficiente e ambientalmente favorável para a ciclização do (+)-citronelal (**1**) em fase líquida. As reações foram realizadas em soluções de cicloexano, a 15-40°C e 0,13-1,00 %p/p de catalisador.

Os principais produtos obtidos foram (-)-isopulegol (**2**) and (+)-neo-isopulegol (**3**) com praticamente 100% de seletividade a uma conversão de 95-100% do substrato. Uma seletividade de 80% para o produto de maior valor comercial **2** foi alcançada. Não ocorreu a lixiviação do PW da superfície da sílica sob as condições estudadas e o catalisador pode ser facilmente recuperado do meio de reação e reutilizado várias vezes sem perda da atividade e seletividade.

Agradecimentos

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo á Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro recebido para a realização desse trabalho.

Referências Bibliográficas

1. K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, W. Gerhertz Ed., WCH, Weinheim, **1988**, vol. A11, p. 141.
2. D.H. Pybus, C.S. Sell, *The Chemistry of Fragrances*, RSC Paperbacks, Cambridge, 1999.
3. Y. Nakatani, K. Kawashima, *Synthesis*, **1978,** 147.
4. M. Fuentes, J. Magraner, C. de Las Pozas, R. Roque-Malherbe, J.P. Pariente, A. Corma, *Appl. Catal.* **1989,** *47*, 367.
5. P.J. Kropp, G.W. Breton, S. L. Craig, S.D. Crawford, W.F. Durland, Jr., J.E. Jones, III, J.S. Raleigh, *J. Org. Chem.* **1995,** *60*, 4146.
6. N. Ravasio, M. Antenori, F. Babudri, M. Gargano *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997,** *108*, 625.
7. G.D. Yadav, J.J. Nair, *Chem. Commun.* **1998,** 2369.
8. C. Milone, C. Gangemi, G. Neri, A. Pistone, S. Galvagno, *Appl. Catal. A* **2000,***199*, 239.
9. G.K. Chuah, S.H. Liu, S. Jaenicke, L.J. Harrison, *J. Catal.* **2001,** *200*, 352.
10. C. Milone, A. Perri, A. Pistone, G. Neri, S. Galvagno, *Appl. Catal. A* **2002,** *233*, 151.
11. D.-L. Shieh, C.-C. Tsai, A.-N. Ko, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003,** *79*, 381.
12. R.G. Jacob, G. Perin, L.N. Loi, C.S. Pinno, E.J. Lenardão, *Tetrahedron Lett.* **2003,** *44*, 3605.
13. Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions,* Kodansha, Tokyo, 1992.
14. T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1996,** *41*, 113.
15. I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998,** *98*, 171.
16. I.V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemicals, Catalysis by Polyoxometalates,* vol. 2, Wiley, Chichester, 2002.
17. M.N Timofeeva, *Appl. Catal.* **2003,** *256*, 19.
18. 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.
19. K.A. da Silva, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* **2003,** *192*, 129.
20. J. Kaur, K. Griffin, B. Harrison, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.* **2002,** *208*, 448.
21. E.F. Kozhevnikova, E.G. Derouane, I.V. Kozhevnikov, *Chem. Commun.* **2002,** 1178.
22. E.F. Kozhevnikova, J. Quartararo, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A* **2003,** *245*, 69.
23. Y. Izumi, M. Ono, M. Kitagawa, M. Yoshida, K. Urabe, *Micropor. Mater.* **1995,** *5*, 255.
24. A. Molnar, C. Keresszegi, B. Torok, *Appl. Catal. A* **1999,** *189*, 217.
25. A. Kukovecz, Zs. Balogi, Z. Konya, M. Toba, P. Lentz, S.-I. Niwa, F. Mizukami, A. Molnar, J.B. Nagy, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A* **2002,** *228*, 83.
26. I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, A.J.A. van der Weerdt, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A* **1997,** *120*, 63.

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

Óxidos Metálicos (Cu, Co, Fe)/HZSM-5 para a Redução Seletiva de NO a N_2 com Propano

Leandro Buosi, Leandro Martins, Ljubomir Dimitrov, Martin Wallau, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez*

*Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís Km 235, CEP 13565-905 – São Carlos – SP – Brasil, *urquieta@power.ufscar.br*

Resumo-Abstract

Hidróxidos metálicos contendo 6 % (m/m) de Cu, Co ou Fe foram precipitados sobre uma zeólita HZSM-5, obtendo-se após calcinação os óxidos suportados dos respectivos metais. Os catalisadores OxMe/HZSM-5 foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), redução com hidrogênio a temperatura programada (RTP-H_2), medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio, espectroscopia no ultra-violeta visível por refletância difusa (ERD-UV_{VIS}) e a atividade através da redução catalítica seletiva de NO a N_2 com propano na presença de O_2. Dentre os óxidos metálicos estudados, o mais ativo foi o óxido de cobre (OxCu/HZSM-5), o qual, juntamente com o óxido de cobalto (OxCo/HZSM-5) mostraram-se altamente ativos na oxidação direta do propano com oxigênio.

Metal hydroxides containing 6 % wt. of Cu, Co and Fe were precipitated over a HZSM-5 zeolite, which after calcination were transformed in their respective metal oxides. The obtained OxMe/HZSM-5 catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), hydrogen temperature programmed reduction (H_2-TPR), nitrogen sorption measurements, ultra-violet diffuse reflectance spectroscopy (DRS-UV_{VIS}) and their activity verified through the selective catalytic reduction of NO with propane in the presence of oxygen. Among the studied metal oxides, the most active was the copper oxide (OxCu/ZSM-5), which, together with the cobalt oxide (OxCo/HZSM-5), were highly active to the direct propane oxidation with oxygen.

Introdução

A reação catalítica de NO com hidrocarbonetos é de grande importância no controle das emissões desse contaminante em gases de exaustão provenientes de fontes veiculares ou estacionárias (indústrias em geral, unidades termoelétricas, indústrias de ácido nítrico, fertilizantes, etc.). No início da década de 90, Iwamoto et al. (1-2) descobriram que zeólitas ZSM-5 trocadas com Cu são catalisadores altamente eficientes na decomposição catalítica de NO a N_2 e O_2. Hoje, este catalisador pode ser considerado um clássico em relação a esse processo de decomposição e, também, em relação ao processo de redução catalítica seletiva de NO com hidrocarbonetos (RCS-HC) (3). Entretanto, zeólitas trocadas com vários outros tipos de íons metálicos são também ativas na redução catalítica de NO na presença de agentes redutores, como CO, H_2 e os já citados hidrocarbonetos, tendo como produtos CO_2, N_2 e H_2O. Dentre os hidrocarbonetos mais utilizados, o metano é o mais recomendado para uso em fontes estacionárias em função do seu baixo custo, já o uso do propano, é atraente por ser representativo dos hidrocarbonetos presentes na mistura de gases de exaustão gerados nos diferentes processos de combustão.

A alta atividade na RCS-HC de zeólitas ZSM-5 trocadas com cobre é atribuída à existência de diferentes espécies catiônicas, principalmente as do tipo Cu^{+2} e $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{+2}$. Entretanto, os catalisadores à base de cátions Cu, trocados em zeólitas, desativam rapidamente em atmosfera contendo vapor de água e/ou óxido de enxofre. Nesse processo, uma série de outros catalisadores à base de metais trocados com a zeólita ZSM-5 vem sendo estudados. Dentre os mais citados encontram-se os contendo cátions de ferro ou cobalto. Estes catalisadores, apesar de apresentar atividades inferiores a aqueles contendo cátions de cobre, vem apresentando a vantagem de serem mais estáveis na presença de vapor de água (4). No obstante, na preparação de catalisadores de cobalto e ferro por troca iônica, mesmo se trabalhando em atmosfera inerte, os sólidos após a calcinação apresentam altos teores de óxido do metal considerado (5), sendo difícil elucidar o papel da sua efetiva participação no processo catalítico de redução de NO em conjunto com a presença do respectivo íon metálico compensador de carga na zeólita. Dentre os poucos trabalhos que tem abordado o estudo da RCS-HC de NO sobre óxidos metálicos suportados na zéolita ZSM-5, os realizados por Chen e Sachtler (6-7) tem apontado para a atividade apresentada por espécies de Fe oxidadas.

Por outro lado, em catalisadores automotivos é muito importante que o catalisador tenha a possibilidade de adsorver o NO durante o ciclo pobre em oxigênio, para que seja reduzido no ciclo subseqüente, rico em oxigênio. Recentemente foi descoberto (8) que catalisadores contendo óxidos de cobalto dispersos sobre alumina são ideais para esse propósito.

No contexto discutido e com o intuito de se obter informações sobre a participação de óxidos metálicos na RCS-HC, no presente trabalho prepararam-se catalisadores contendo óxidos de cobre, cobalto ou ferro suportados em zeólitas ZSM-5. A atividade na redução de NO a N_2 foi avaliada entre 150 e 500 °C na presença de propano e atmosfera oxidante.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Uma zeólita comercial NaZSM-5 com razão Si/Al=22, (ALSI-PENTA Zeolithe GmbH), foi modificada para a forma amoniacal através de trocas iônicas consecutivas com uma solução de NH_4Cl 0,1 mol.L^{-1}.

A forma ácida foi obtida por posterior calcinação da zeólita na forma NH_4ZSM-5 a 550°C sob fluxo de nitrogênio durante 5 horas. A precipitação dos respectivos hidróxidos de Cu, Co ou Fe foi realizada a partir de soluções diluídas contendo as quantidades apropriadas de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, $Co(NO_3)_2.6H_2O$ e $Fe(NO_3)_2.6H_2O$, para se gerar amostras com 6 % (m/m) de metal. Na precipitação dos hidróxidos de Cu ou Fe, a zeólita HZSM-5 (1 g) foi dispersa em 15 ml da solução contendo o respectivo metal e o pH ajustado com NH_4OH (25 %, m/m). Na precipitação do hidróxido de Co, o pH foi ajustado com Na_2CO_3 (3 %, m/m). Ao final do ajuste o pH observado foi entre 8,0 e 8,5 no caso da preparação dos catalisadores contendo Cu ou Fe e de 9,5 para o catalisador contendo Co.

Após a separação dos sólidos da suspensão por filtração, estes foram secos em estufa a 110°C por 12 horas e finalmente calcinados a 450 °C (taxa de aquecimento de 1°C/min) sob fluxo de ar (160 $cm^3.min^{-1}$) durante 8 horas. As amostras foram denominadas como OxMe/HZSM-5, onde Me representa o metal correspondente ao óxido considerado

Caracterização

Os catalisadores preparados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro Rigaku (Miniflex), o qual foi operado com radiação Cu Kα e velocidade do goniômetro de 2° (2θ)/min, sendo os ângulos percorridos no intervalo de 5 a 40°.

Antes dos experimentos de redução com H_2 a temperatura programada (RTP-H_2), as amostras foram submetidas a um pré-tratamento "in situ" a 200°C por 30 min sob fluxo de N_2 (30 mL.min^{-1}). Este pré-tratamento tinha por finalidade a remoção da água adsorvida nas amostras. As análises de RTP-H_2 foram realizadas em um equipamento Micromeritis modelo 2705 com detector de condutividade térmica, utilizando 30 mg de amostra e uma mistura H_2/N_2 (5%, v/v) alimentada com fluxo contínuo (de 30 mL.min^{-1}). Foi usada uma taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}.

As análises por espectroscopia na região do ultravioleta-visível por refletância difusa (ERD-UVvis) foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 5G, com porta amostra de teflon e janela de quartzo, utilizando como referência um padrão de politetrafluoretileno. Calculou-se a função Shuster-Kubelka-Munk (Equação 1), através da qual os resultados foram apresentados. Nessa equação, R é a intensidade de refletância.

$$F(R) = \frac{1}{100} \cdot \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} \qquad \text{(Equação 1)}$$

Para se obter a área superficial específica (BET) e o volume de microporos dos catalisadores preparados (método "t-plot"), foram realizadas medidas de adsorção/dessorção de N_2 num equipamento da Quantachrome modelo NOVA-1200. Antes da análise, as amostras foram pré-tratadas "in situ" a 200 °C por 2 horas para a remoção da água fisicamente adsorvida.

Avaliação Catalítica

A redução catalítica seletiva do NO com propano foi utilizada para avaliar o desempenho dos catalisadores. A reação foi realizada alimentando-se ao reator uma mistura gasosa com composição: NO (0,97 %), C_3H_8 (1%) e O_2 (5%), balanço em He. A mistura efluente do reator foi analisada através de um cromatógrafo SHIMADZU modelo GC-17A. O reator foi operado utilizando uma massa de 50 mg e uma vazão total de gases de 70 mL.min^{-1}, o que resultou numa velocidade espacial GHSV de 42000 h^{-1}. A temperatura da reação foi variada entre 150 e 500 °C. Para evitar a formação de pontos quentes no leito do catalisador, este foi misturado homogeneamente com 150 mg de quartzo.

Resultados e Discussão

Análise Química

A análise química dos catalisadores indicou para estes um teor de metal muito próximo a 6 % (m/m), valor pré-estabelecido na sua preparação. Considerando-se uma dispersão homogênea dos óxidos e valores de área superficial específica (S_{BET}) da zeólita HZSM-5 igual a 350 m^2/g, se estimou a concentração superficial dos átomos metálicos na zeólita como sendo igual a 6,4 átomos/nm^2 para o cobre, 6,9 átomos/nm^2 para o cobalto e 8,6 átomos/nm^2 para o ferro.

Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas apresentados na Figura 1 mostram que os catalisadores preparados apresentam estrutura MFI típica da zeólita ZSM-5. Pode-se observar da Figura 1 que os picos de difração correspondentes aos óxidos dos metais não aparecem nos difratogramas. O ângulo 2θ, onde se encontram os picos mais intensos dos óxidos dos metais em estudo, estão representados na Figura 1 por linhas perpendiculares ao eixo X. Segundo Imai et al (9), a ausência de picos de difração deve estar relacionada à alta dispersão dos óxidos e/ou ao pequeno tamanho de cristalito, características essas que os tornam amorfos à difração de raios-X. Nesse sentido, Batista (5) sustenta que a não identificação dos picos de difração da hematita no difratograma de catalisadores Fe/ZSM-5 foi dificultada devido à baixa intensidade dos picos, resultante do pequeno tamanho de partícula do óxido presente, as que podem ser menores que 3 nm (10).

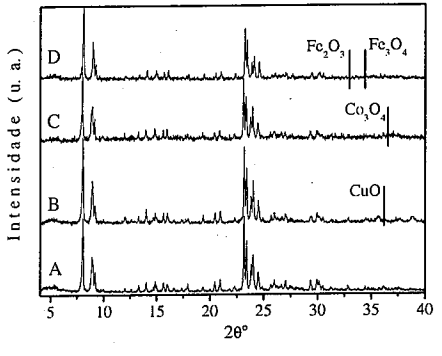


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos catalisadores: (A) HZSM-5; (B) OxCu/HZSM-5; (C) OxCo/HZSM-5 e (D) OxFe/HZSM-5. Na Figura se indica a posição 2θ do pico principal dos óxidos em estudo.

Redução com H_2 a Temperatura Programada (RTP-H_2)

Na Figura 2 mostram-se os perfis de RTP-H_2 dos catalisadores OxFe/HZSM-5, OxCo/HZSM-5 e OxCu/HZSM-5, respectivamente. As temperaturas nas quais são observados os máximos dos picos de redução das espécies de ferro, cobalto e cobre estão indicadas sobre a própria Figura 2. Como pode observar-se dessa Figura, a amostra OxFe/HZSM-5 (perfil A) apresenta três picos de redução, o primeiro entre 240-390 °C, o segundo entre 390-660°C e o terceiro entre 660-730°C. Como observado por vários autores (11-13), o primeiro pico pode ser atribuído à redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 e os dois picos posteriores à redução do Fe_3O_4 a Fe° podendo ocorrer via FeO ($Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe°$). Segundo Chen e Sachtler (7) e Lobree et al (11), a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} em sítios de compensação de carga ocorre em temperaturas próximas aos 400 °C, a sua presença, portanto, sendo descartada na amostra em estudo. De acordo com esses mesmos autores o Fe^{2+} compensando carga na zeólita se reduz a Fe^0 em temperaturas superiores a 1000 °C, a que pode estar acompanhada pela destruição da estrutura zeolítica.

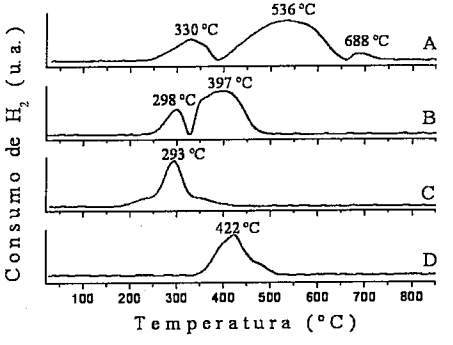


Figura 2. Perfil de RTP-H_2 dos catalisadores: (A) OxFe/HZSM-5; (B) OxCo/HZSM-5; (C) OxCu/HZSM-5 e (D) amostra de referência CuO/NaZSM-5 calcinada (1,6 % m/m Cu).

O perfil de redução do catalisador OxCo/HZSM-5 (Figura 2, perfil B), mostra dois picos, o primeiro em 298 °C pode ser atribuído à redução parcial de Co_2O_3, que é uma das substâncias que compõem o Co_3O_4, a CoO e o segundo, à redução total de Co_3O_4 a Co°, podendo ser via $Co_3O_4 \rightarrow CoO \rightarrow Co°$ (16). Segundo Wang et al. (14), em temperaturas próximas a 290 °C pode estar ocorrendo também a redução do complexo $[Co\text{-}O\text{-}Co]^{2+}$, compensando carga na zeólita, a Co°. A presença de cátions Co^{2+} compensando carga na zeólita é descartada, pois, a sua redução ocorre em temperaturas próximas a 700° C, não observada no termograma B da Figura 2.

O perfil de redução do catalisador OxCu/HZSM-5 (perfil C da Figura 2) apresenta somente um pico com máximo em 293 °C, o qual em um princípio pode ser atribuído à redução de CuO a Cu°. Ao se comparar o perfil de redução da amostra OxCu/HZSM-5 com o de uma amostra preparada por mistura física de CuO (1,6 % m/m de Cu) com uma zeólita NaZSM-5 (perfil D da Figura 2), observa-se, também, um único pico de redução com máximo em 422 °C, o qual, corresponde à redução do CuO a Cu°. A menor temperatura de máximo do pico de redução da amostra OxCu/HZSM-5 pode ser conseqüência da alta dispersão do óxido de cobre na superfície da zeólita e da presença de partículas de menor tamanho, como já foi sugerido quando da análise da difração de raios-X nessa amostra. Alguns autores atribuem a redução da espécie $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$, em temperaturas inferiores a 200 °C, o que permite descartar a sua presença no catalisador OxCu/HZSM-5 em estudo. A ausência de um pico em temperatura superior aos 350 °C no perfil de TPR-H_2 desse catalisador descarta a ocorrência da redução do cátion Cu^+, o qual seria resultante da redução de Cu^{2+} em sítios de intercâmbio.

Medidas de Adsorção/Dessorção de N_2

A área superficial específica e o volume de microporos dos catalisadores estão apresentados na Tabela 1. No caso da zeólita HZSM-5 e do catalisador a base de ferro, essa área foi maior que a área superficial dos catalisadores a base de cobre e cobalto. A diminuição da área superficial nesses catalisadores sugere o "entupimento" dos poros pelos óxidos formados, enquanto que para o catalisador a base de ferro, as partículas do óxido devem estar mais dispersas sobre a superfície zeolítica. A diferença no volume de microporos observada entre as amostras é pequena, não sendo esperado, portanto, influência desta propriedade nos resultados dos testes catalíticos.

Tabela 1. Teor de metal , área superficial específica e volume de microporos da HZSM-5 e dos catalisadores OxMe/HZSM-5.

Amostra	Teor de metal (m/m)	Volume de Microporos ($mL.g^{-1}$)	Área B.E.T. ($m^2.g^{-1}$)
HZSM-5	6	0,115	336
CuO/HZSM-5	6	0,094	274
CoO/HZSM-5	6	0,101	246
FeO/HZSM-5	6	0,106	322

Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível por Refletância Difusa (ERD-UV_{VIS})

Uma vez que os óxidos suportados não foram detectados por DRX, a espectroscopia na região do ultravioleta – visível pode auxiliar na determinação do estado de oxidação das espécies metálicas presentes e se comparar os resultados com os obtidos nos ensaios de RTP-H_2. Na Figura 3 apresentam-se, para os catalisadores preparados, os espectros obtidos por essa técnica via refletância difusa (ERD-UV_{VIS}).

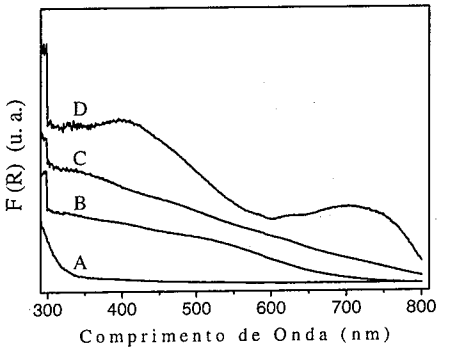


Figura 3. Espectros na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa dos catalisadores: (A) HZSM-5; (B) OxFe/HZSM-5; (C) OxCu/HZSM-5 e (D) OxCo/HZSM-5.

Segundo Ciambelli et al. (15) e Carvalho et al. (16), a banda na faixa de comprimento de onda entre 330 e 650 nm no espectro C da Figura 3, é característica de CuO. Segundo esses autores, espécies Cu^+ apresentam bandas na faixa de 600-1000 nm, e, como já discutido nos resultados de RTP-H_2, não estão presentes na amostra analisada. Para as espécies de ferro, Bordiga et al. (17) apresentam como resultado bandas em 360 nm devido à presença de pequenas partículas de óxido de Fe (FeO) e em 550 nm para Fe_2O_3. Como pode observar-se no espectro B da Figura 3, essa última banda está presente no espectro de ferro, confirmando a presença desse óxido no catalisador OxFe/HZSM-5. Para o catalisador OxCo/HZSM-5, Imai et al. (9) apresentaram resultados semelhantes aos observados no espectro D, correspondente a esse catalisador. Esses autores atribuem a banda existente em 700 nm a Co(II) coordenado tetraédricamente e a banda existente em 400 nm a Co(III) coordenado octaédricamente.

Redução de NO a N_2 com Propano

No processo reacional, a reação de redução de NO a N_2 (Reação 1) ocorre simultaneamente com a oxidação do propano (Reação 2), assim, na Figura 4 está representada a conversão de NO de acordo com a Reação 1 e na Figura 5 mostra-se a conversão total do hidrocarboneto.

$$2NO + C_3H_8 + 4O_2 \rightarrow N_2 + 3CO_2 + 4H_2O \quad \text{(Reação 1)}$$

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O \quad \text{(Reação 2)}$$

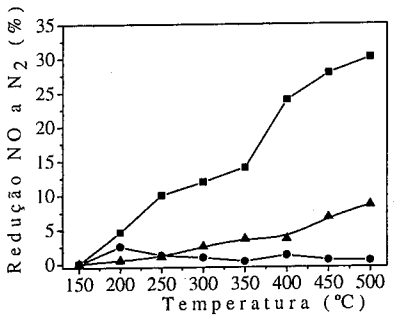


Figura 4. Conversão de NO a N_2 com propano sobre os catalisadores: (■) OxCu/HZSM-5; (●) OxCo/HZSM-5 e (▲) OxFe/HZSM-5.

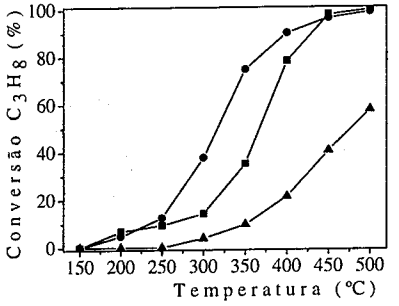


Figura 5. Conversão total do propano para os catalisadores: (■) OxCu/HZSM-5; (●) OxCo/HZSM-5 e (▲) OxFe/HZSM-5.

Como pode ser visto na Figura 4, o catalisador OxCu/HZSM-5 atinge uma conversão de NO a N_2 cercana a 30% em temperatura próxima a 500°C, enquanto que nessa temperatura o catalisador OxFe/HZSM-5 apresenta uma conversão de NO de cerca de 7 % e o catalisador OxCo/HZSM-5 é praticamente inativo em toda a faixa de temperatura estudada.

A alta conversão de propano observada em todos os catalisadores (Figura 5), mostra que eles são altamente ativos na oxidação do hidrocarboneto e, portanto, esse composto é preferencialmente consumido na oxidação direta com oxigênio. Para os catalisadores OxCu/HZSM-5 e OxCo/HZSM-5 a conversão do propano é próxima de 100 % a 470°C e, para catalisador OxFe/HZSM-5, a conversão de propano nessa temperatura é de cerca de 60 %.

Na transformação do propano, a seletividade a CO_2 é uma característica desejada para os catalisadores estudados. Como pode observar-se da Figura 6, esses catalisadores mostram diferentes temperaturas nas quais se inicia a produção de CO_2. A menor temperatura na qual se observa o início da geração de CO_2 foi de 250°C para o catalisador OxCo/HZSM-5, de 300 °C para o catalisador OxCu/HZSM-5 e 350°C para o catalisador OxFe/HZSM-5. Como se observa na Figura 4, a conversão de NO em N_2 utilizando o catalisador OxCu/HZSM-5 é cerca de 12 % a 250 °C e de aproximadamente 2,5% para os catalisadores OxCo/HZSM-5 e OxFe/HZSM-5 na mesma temperatura.

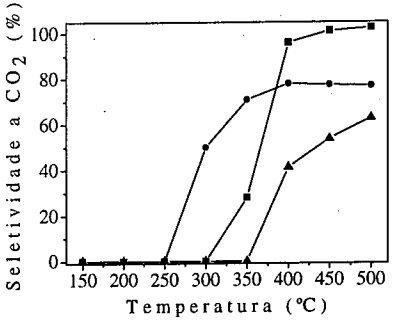


Figura 6. Seletividade a CO_2 em função da temperatura durante a conversão de propano sobre os catalisadores: (■) OxCu/HZSM-5; (●) OxCo/HZSM-5 e (▲) OxFe/HZSM-5.

Da Figura 7, que apresenta a conversão de NO em função da conversão de propano, observa-se que a curva para o catalisador OxCu/HZSM-5 diminui sua inclinação a partir do ponto em que a conversão do propano atinge um valor de cerca de 15 %. Como esse nível de conversão ocorre quando a temperatura é de aproximadamente 275 °C (Figura 5) pode-se concluir que, para esse catalisador a taxa de consumo de propano na reação paralela de oxidação, formando CO_2, aumenta mais significativamente a partir dessa temperatura.

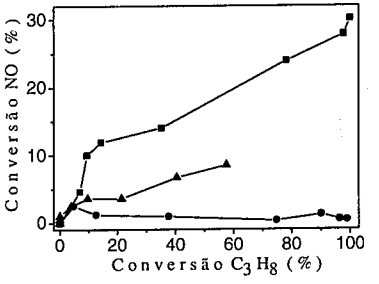


Figura 7. Comparação da conversão de NO em função da conversão do C_3H_8 para os catalisadores preparados (■ OxCu/HZSM-5, ● OxCo/HZSM-5, ▲OxFe/HZSM-5).

Na Figura 8, apresenta-se a atividade específica dos catalisadores na reação de redução de NO a N_2. Essa atividade foi calculada como o número de mols de N_2 formados por mols do metal por hora. Observa-se da Figura 8, que o catalisador OxCu/HZSM-5 é bastante mais ativo que os contendo óxido de Fe ou óxido de Co e, como era de se esperar pelos resultados da Figura 4, a atividade específica do catalisador contendo óxido de cobalto, é nula em toda a faixa de temperatura analisada. Da Figura 8 verifica-se ainda que, para os catalisadores OxCu/HZSM-5 e OxFe/HZSM-5 a atividade específica na redução de NO a N_2 aumenta com o aumento da temperatura, apesar de que com o aumento da temperatura ocorre um aumento da oxidação direta do propano com oxigênio, como discutido acima.

A atividade específica do catalisador contendo óxido de cobre preparado neste trabalho foi menor que a encontrada por Batista (5) num catalisador Cu/ZSM-5 preparado por troca iônica e possuindo um teor de cobre de 4,8 % (m/m). A diferença em atividade pode ser atribuída à presença no catalisador preparado por Batista, de espécies Cu^{2+} compensando carga na estrutura zeolítica, as que segundo esse autor são as espécies ativas na redução de NO a N_2 com propano e na presença de oxigênio.

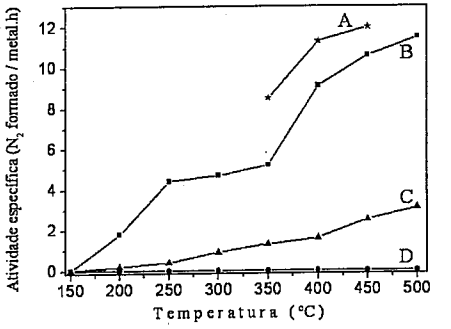


Figura 8. Atividade específica dos catalisadores: (A) Cu (4,8) /ZSM-5 (Si/Al=11), / obtida por troca iônica (5); (B) OxCu/HZSM-5; (C) OxFe/HZSM-5 e (D) OxCo/HZSM-5.

Conclusões

Os resultados apresentados mostram que óxidos de Cu ou Fe suportados sobre a zeólita HZSM-5 são ativos na redução catalítica seletiva de NO a N_2 com propano, com o catalisador contendo óxido de Cu apresentando maior atividade específica. No entanto, a atividade específica do catalisador OxCu/HZSM-5, preparado neste estudo por precipitação, para o qual se verificou por RTP-H_2 e ERD-UV_{VIS} somente a presença de CuO, foi menor que a de um catalisador de cobre preparado por troca iônica (5), no qual as espécies de Cu predominantes foram cátions Cu^{2+} compensando carga na zeólita. Todos os catalisadores estudados mostraram-se altamente ativos na oxidação direta do propano com oxigênio.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo suporte financeiro e pela bolsa de iniciação científica a L.B. (processos 505157/2004-7 e 112940/2004-8, respectivamente).

Referências Bibliográficas

1. M. Iwamoto; H. Yahiro; Y. Torikai; T. Yoshioka; N.Mizuno *Chem. Lett.* **1990**, 1967.
2. M. Iwamoto; H. Hamada *Catal. Today* **1991**, 10, 57.
3. M. Shelef *Chem. Rev.* **1995**, 95, 209.
4. Y. Li; P. J. Battaviao; J. N. Armor *J. Catal.* **1993**,*142*, 561.
5. M. S. Batista, Dissertação de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2002.
6. H.-Y. Chen; W.M.H. Sachtler *Catal. Today* **1998**, *42*, 73.
7. H.-Y. Chen; W.M.H. Sachtler *Catal. Lett.* **1998**, *50*, 125.
8. R. Vijay , R. J. Hendershot, S. M. Rivera-Jime´nez,W. B. Rogers, B. J. Feist, C. M. Snively, J.Lauterbach, *Catalysis Communications 6 (2005) 167.*
9. H. Imai; T. Ogawa; K. Sugimoto; M. Kataoka; Y. Tanaka; T. Ono *Appl. Catal. B: Environ.* **2005**, *55*, 259.
10. Y. Li; P. J. Battaviao; J. N. Armor *J. Catal.* **1993**, *142*, 561.
11. L. J. Lobree; I.-C. Hwang; J. A. Reimer; A. T. Bell *J. Catal.* **2001**, *186*, 242
12. G. Delahay; B. Coq; L. Broussous *Appl. Catal. B* **1997** 12 ,49.
13. R. Joyner; M. Stockenhuber *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5963.
14. X. Wang; H. Chen; W.M.H. Sachtler *Appl. Catal. B: Environ.* **2000**, *26*, L227
15. P. Ciambelli; P. Corbo; F. Migliardini *Catal. Today* **2000**, *59*, 279.
16. M.C.N.A. Carvalho; F. B. Passos; M. Schmal *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *193*, 265.
17. S. Bordiga; R.Ruzzoni; F. Gepbaldo; C. Lamberti; E. Giamello; A. Zeccina; G. Leofanti; G. Petrini; G. Tozzora; G. Vlaic *J. Catal.* **1996**, *158*, 486.

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

Peneiras moleculares de carbono: novas rotas de síntese e estudo espectroscópico

Cléo T. G. V. M. T. Pires[1], Érica C. Oliveira[1] e Heloise O. Pastore[1*]

[1] *Instituto de Química -Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, C.P.6154, 13084-971 Campinas-SP, (Brazil)*
** gpmmm@iqm.unicamp.br*

Resumo-Abstract

A obtenção de peneiras moleculares de carbono a partir de polimerização no interior de peneiras moleculares inorgânicas, replicando suas estruturas, despontou recentemente como uma área de intensa pesquisa. No presente trabalho, utilizou-se o zeólito NaY e o silicato mesoporoso MCM 48 como moldes e acrilonitrila, fenol/paraformaldeído e sacarose como fontes de carbono. A difração de raios X e a espectroscopia de absorção no infravermelho comprovam a remoção do material inorgânico, bem como a existência carbono grafítico no material obtido a partir do zeólito Y com o fenol/formaldeido e a diminuição do grau de simetria da estrutura do carbono mesoporoso em relação à estrutura do MCM 48, indicando um possível efeito deletério da parcial grafitização dos polímeros, também verificados por análises de CHN. A adsorção de N_2 em baixas temperaturas no FF-Y e no S48 revelou áreas superficiais específicas superiores aos materiais precursores. Microscopia eletrônica de varredura revelou que a polimerização ocorreu dentro dos sistemas inorgânicos, replicando suas partículas sem acúmulo de material carbonoso fora dos cristais.

The preparation of carbon molecular sieves from in situ polymerization of inorganic molecular sieves, replicating their structures, appeared recently as an active research area. In the present work, the use of the zeolite NaY and MCM 48 mesoporous silicate as template and acrylonitrile, phenol/paraformaldeyde and sucrose as carbon sources. The X-rays diffraction and the infrared absorption spectroscopy showed the removal of the inorganic material, as well as the existence of graphitic carbon in the material obtained from the zeolite Y with phenol/paraformaldeyde as carbon precursor. The symmetry reduction of the mesoporous carbon, in relation to the parent MCM 48, was also observed, indicating a possible deleterious effect from the partial graphitization of polymers, also verified by CHN analyses. The adsorption of N_2 at low temperatures in the FF-Y and the S48 revealed a superior surface area to the precursory materials. Scanning electron microscopy has revealed that the polymerization occurred inside of the inorganic systems, replicating their particles without accumulation of carbonaceous material outside the crystals.

Introdução

A obtenção de materiais carbonosos a partir da formação de polímeros no interior das peneiras moleculares, replicando-as, despontou recentemente como uma área de intensa pesquisa (1). O interesse nesses materiais se deve às diversas aplicações como: suportes de catalisadores, material para a confecção de eletrodos modificados e sensores moleculares, meio de estocagem de substâncias (gás natural, hidrogênio), eletrodos em baterias recarregáveis de lítio, absorventes (2) e templates para a produção de outros materiais porosos (3,4). A utilização de zeólitos como moldes para a produção de materiais carbonosos porosos com estreita distribuição de poros foi introduzida por Enzel e Bein (5), que utilizaram o zeólito Y como template e acrilonitrila como fonte de carbono. O material carbonoso obtido é uma réplica inversa do template utilizado e sua porosidade, a réplica do esqueleto inorgânico (Figura 1).

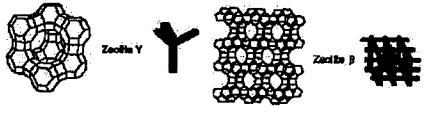


Figura 1. Réplicas carbonosas dos zeólitos Y e β.

Por este método, variadas estruturas de carbono podem ser preparadas dependendo do tipo de matriz inorgânica utilizada.

Foi recentemente mostrado que além de materiais microporosos e zeólitos, também os materiais mesoporosos podem ser replicados em polímeros ou materiais carbonosos. Ryoo e colaboradores sintetizaram o primeiro material carbonoso mesoestruturado (6), denominado CMK-1 (Carbon Molecular sieves from Kaist), a partir da peneira molecular MCM-48 e utilizando sacarose como fonte de carbono. O CMK-1 apresentou área BET de 1380 m^2g^{-1} e diâmetro de poro de 3 nm.

Estudos adicionais de adsorção de nitrogênio no CMK-1 mostraram que, apesar deste material ser predominantemente mesoporoso, apresenta também microporos menores do que 0,9 nm (7).

No presente trabalho desenvolvemos as replicações do zeólito Y (NaY) utilizando acrilonitrila (AN-Y) e fenol/paraformaldeído (FF-Y) como fontes de carbono, bem como a replicação do mesoporoso MCM 48 com sacarose (S48) por um novo método experimental, fazendo pirólise sob vácuo. Estudamos estes materiais e os compósitos intermediários, Y/AN-Y, Y/FF-Y e MCM-48/S48, por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Experimental

Sínteses dos Templates Inorgânicos

O zeólito $Na_{56}Y$, de alta pureza e com composição de cela unitária igual a $Na_{56}(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}.xH_2O$, e com razão Si/Al de 2,56 foi adquirido da Aldrich.

A síntese do mesoporoso MCM 48 foi adaptada da literatura (8). Brevemente, o direcionador CTAOH (16,85 g) foi dissolvido em 100 mL de H_2O destilada. Em seguida, adicionou-se 7,95 g de sílica pirolisada lentamente e sob agitação magnética. O gel, cuja composição é $1SiO_2$: 0,28CTAOH: $42H_2O$, foi envelhecido por 2 h à temperatura ambiente. Após o envelhecimento, a mistura reacional foi transferida para uma autoclave e submetido a tratamento hidrotérmico a 135°C por 24 h. O material obtido foi então lavado exaustivamente com água destilada e seco ao ar. O sólido preparado foi então calcinado a 500° C sob fluxo de oxigênio seco durante 10 h.

Produção dos Materiais Carbonosos

O carbono microporoso foi obtido a partir do zeólito NaY impregnado com a resina fenol/paraformaldeído e, alternativamente, com acrilonitrila.

Para a preparação do FF-Y utilizou-se 1,00g do zeólito Y, que foi desidratado a 250°C por 16 h e então, sob vácuo, sublimou-se 0,40g de fenol PA; esta mistura foi então aquecida a 40°C por 18h. Em seguida, 0,31g de paraformaldeído PA foi adicionado e a mistura reacional adquiriu uma coloração rosa; após isso, ela foi aquecida a 150°C por 5 h.

Partindo da acrilonitrila, utilizou-se 1,00g do zeólito Y desidratado como descrito acima, ao qual foi adicionado 0,4 mL de acrilonitrila desaerada (congelamento e vácuo alternado 4 vezes) e agitou-se por 30 min à temperatura ambiente, então adicionou-se 10 mL de água deionizada com 0,476 mL de $K_2S_2O_8$ 0,01M e 0,225 mL de $NaHSO_3$ 0,025 M previamente desaerados e aqueceu-se a 40°C por 14 h.

Independentemente do monômero, os compósitos obtidos foram pirolisados a 600°C por 14 h sob vácuo. Após isso, a matriz zeolítica foi dissolvida com HF 48% e NaOH 3M em banho de areia a 150°C.

O carbono mesoporoso foi obtido a partir da impregnação de uma solução aquosa de 5,00g de sacarose em 24ml de água destilada em 4,00g de MCM 48 em uma placa de Petri. Após homogeneização, foi adicionado 0,56 mL de H_2SO_4 e a mistura foi seca e polimerizada em uma estufa a 150°C. O sólido obtido foi misturado novamente com uma solução aquosa de 3,00 g de sacarose, 0,32 mL de ácido sulfúrico e 24mL de água, e novamente polimerizada a 150°C. Após cada processo de polimerização, o sólido foi lavado com água destilada (250ml/g de MCM-48 inicial). O material obtido foi pirolizado a 600°C por 14 h sob vácuo, e a matriz inorgânica dissolvida com HF 48% em banho de areia a 150°C.

Difração de Raios X

Os materiais carbonosos foram caracterizados por difração de raios-X no difratômetro Shimadzu XRD 6000, com radiação Cu Kα (λ= 1,5418 Å), à temperatura ambiente, e velocidade de varredura de 2° 2θ/min na faixa de 2θ = 1,4-50°.

Análises Elementares de CHN

As análises elementares de carbono foram obtidas no aparelho CHNS/O Analyzer 2400, Série II da Perkin Elmer.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Os templates inorgânicos e os sólidos carbonosos foram analisados no microscópio JEOL JSM-T300 após recobrimento com uma fina camada de ouro.

Adsorção de Nitrogênio

As medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas em um analisador volumétrico de adsorção ASAP 2010 Micromeritics a 77 K. O pré-tratamento das amostras foi realizado a 298 K até atingir uma pressão residual de 10^{-4} Pa.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de RMN de sólidos de ^{13}C em polarização cruzada (CP/MAS) da amostra S48 foi obtido no equipamento Bruker AC 300/P sob rotação de 4 kHz.

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As amostras foram preparadas em pastilhas a 0,5% (m/m) em KBr (2% para o S48) e analisadas no espectrômetro Bomem Michelson MB-120 com 256 scans e resolução de 4 cm^{-1}.

Resultados e Discussão

Análises de termogravimetria das peneiras moleculares de carbono revelaram um resíduo de 0-4% de material inorgânico após total combustão do material carbonoso, indicando que a dissolução do molde teve sucesso. A difração de raios X das peneiras moleculares microporosas de carbono obtidas, Figura 2, comprovou a

remoção do material inorgânico pela ausência dos picos característicos dos moldes, indicando um material microporoso não cristalino. A Figura 2 mostra também que o carbono mesoporoso tem o perfil característico de materiais nanoestruturados de MCM 48 (9,10), isto é, um sinal intenso em 2θ menor do que o sinal mais intenso no difratograma da estrutura MCM-48, referente ao plano (110), e outro sinal em maior 2θ referente ao plano (211) (9). O aparecimento do sinal do plano (110) deve-se ao abaixamento de simetria da estrutura de carbono com relação à matriz MCM-48 (10,11).

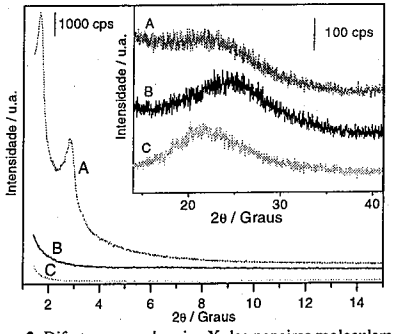


Figura 2. Difratogramas de raios X das peneiras moleculares de carbono: A) S48, B) FF-Y e C) AN-Y.

Verificou-se também pela posição do halo em 25° 2θ, a ocorrência de carbono grafítico do tipo A na amostra FF-Y (12).

A análise textural das amostras de MCM-48 e zeólito Y, utilizadas como moldes, bem como a dos materiais carbonosos S48 e FF-Y, foi realizada a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas (Figuras 3 e 4). A Tabela 1 mostras os parâmetros calculados a partir das isotermas de adsorção.

Tabela 1: Parâmetros da análise textural de MCM-48, zeólito Y, S48 e FF-Y.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro (cm^3/g)
MCM 48	1239	3,4	1,05
Y	747	1,9	0,36
S48	1415	2,5	0,89
FF-Y	911	2,5	0,58

As isotermas obtidas para os materiais MCM-48 e S48 são do tipo IV (13). Os resultados de área superficial, volume e diâmetro de poros apresentam-se muito próximos aos valores encontrados na literatura para estes materiais mesoporosos (8, 14).

O zeólitoY e o FF-Y apresentaram isotermas do tipo I (13, 15) e seus parâmetros texturais de área e diâmetro de poro concordam com valores encontrados por Nam e colaboradores (16).

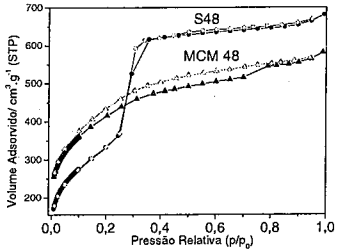


Figura 3. Isotermas de adsorção física de nitrogênio em MCM 48 e em S48.

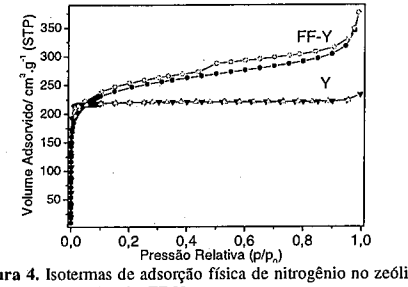


Figura 4. Isotermas de adsorção física de nitrogênio no zeólito Y e na peneira molecular FF-Y.

Os resultados das análises elementares de CHN mostraram uma razão molar carbono/hidrogênio de 1,7 no FF-Y, 1,2 no AN-Y e de 2,8 no S48.

A maior razão C/H foi obtida no S48 e provavelmente é devida a melhor condensação da fase carbonosa a 600°C. Os valores de porcentagem de carbono encontrados estão de acordo com os já determinados para outros sistemas carbonáceos obtidos em diferentes matrizes inorgânicas (17). Os valores da razão molar C/H indicam que aquela do S48 encontra-se mais próxima do valor obtido por grafite completamente cristalino do que os obtidos por fases de carbono não cristalinas cujo valor é de 2,0. Estes resultados mostram que os materiais obtidos a partir de MCM-48 neste trabalho possuem grau de organização maior do que carbonos sintetizados sem molde (17).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 5) mostraram que a morfologia do material inorgânico é semelhante à das peneiras moleculares de carbono derivadas, indicando que provavelmente a polimerização ocorreu no interior dos poros e canais das matrizes e não na superfície externa dos cristais.

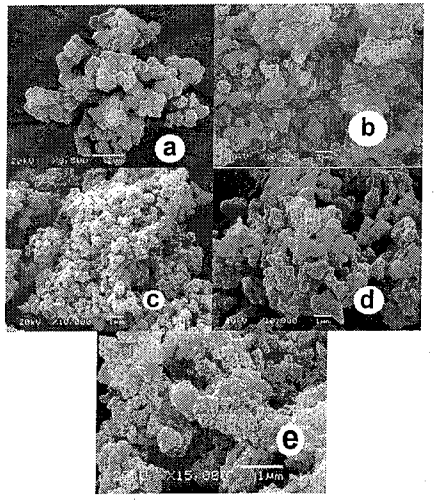


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura: a) Y, b) MCM 48, c) FF-Y, d) S48 e e) AN-Y.

A ressonância magnética nuclear em estado sólido do núcleo ^{13}C com polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (figura 6) apresentou um sinal de deslocamento químico centrado em 128 ppm que pode ser atribuído a átomos de carbono com hibridização sp^2 em anéis aromáticos condensados (18). Bandas laterais de rotação foram observadas neste espectro, no entanto fica claro que os sinais em aproximadamente 21 e 181 ppm têm contribuição de reais picos, que foram atribuídos respectivamente a átomos de carbono alifáticos e a átomos de carbono sp^2 ligados a átomos de oxigênio residuais.

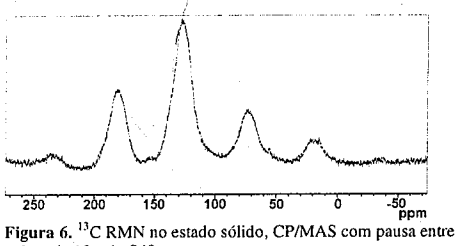


Figura 6. ^{13}C RMN no estado sólido, CP/MAS com pausa entre pulsos de 10 s do S48.

Na espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos precursores inorgânicos Y e MCM 48, de suas misturas com os materiais pirolizados NaY/FF-Y, NaY/AN-Y e MCM 48/S48 e das peneiras moleculares de carbono FF-Y, AN-Y e S48 (Figuras 7, 8 e 9) foram monitorados a formação dos materiais carbonosos e o desaparecimento das absorções características referentes às fases inorgânicas.

Na figura 7B observou-se no compósito Y/FF-Y uma banda fraca em 800 cm^{-1} que pode ser atribuida a deformações C-H fora do plano dos anéis fenólicos 1,2,6-disubstituídos (19). No FF-Y, Figura 7C, aparece uma banda em 898 cm-1 referente às ligações dos grupos C-H da posição 4 dos anéis fenólicos, juntamente com bandas fracas referentes às ligações C-C grafíticas em 1384 cm^{-1} e 1596 cm^{-1} (1,20). Este conjunto de absorções indica uma estrutura de anéis aromáticos múltiplos formados pela carbonização e parcial grafitização do carbono no FF-Y. As bandas localizadas em 1384 cm^{-1} e 1274 cm^{-1} podem ser atribuídas às deformações simétricas das ligações carbono hidrogênio em H-C=C-H (21).

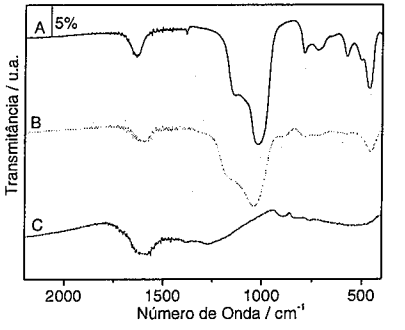


Figura 7. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: A) Y, B) Y/FF-Y e C) FF-Y.

Na figura 8C observa-se o aparecimento da banda em 1596 cm^{-1} no AN-Y que pode ser atribuída a um modo misto referente a estiramentos C=C e deformações N-H, e é portanto mais intensa do que no caso do FF-Y (5). A banda em 1388 cm^{-1} no AN-Y foi atribuída às deformações no plano de C-H ou N-H (5), esta banda aparece deslocada no espectro do Y/AN-Y, Figura 8B, em 1459 cm^{-1} devido ao confinamento no zeólito e conseqüente interação com os grupos silanol. A banda em 1596 cm^{-1} é encoberta pela absorção em 1640 cm^{-1} referente à água que ocorre em maior quantidade no Y/AN-Y. Em 3460 cm^{-1} observamos a banda referente às ligações OH da água adsorvida e em 2916 cm^{-1} e 2844 cm^{-1} referentes a presença de ligações C-H alifáticas (22).

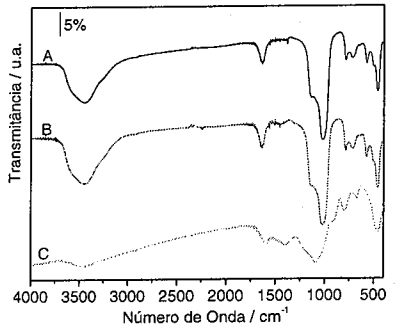


Figura 8. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos:A) Y, B) Y/AN-Y e C) AN-Y.

Na figura 9C pode-se atribuir a banda em 1619 cm^{-1} no S48 a ligações C=C aromáticas e a banda em 671 cm^{-1} no MCM 48/S48 (Fig. 8B) e no S48 (Fig. 8C) à deformação da ligação C-H, decorrentes da desidroxilação da polissacarose e conseqüente formação da estrutura poliaromática (23). Em 3440 cm^{-1} observa-se ainda a banda referente aos grupos OH e o dubleto em 2924 cm^{-1} e 2849 cm^{-1} referentes à presença de ligações C-H alifáticas (22), já verificadas no RMN-MAS de ^{13}C.

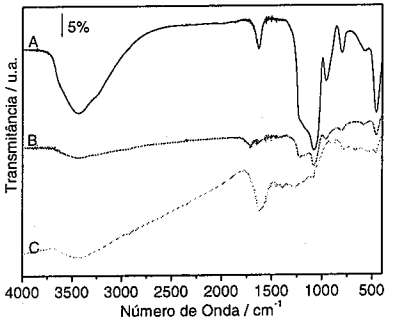


Figura 9. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos:A) MCM 48, B) MCM 48/S48 e C) S48.

Conclusões

A replicação da partícula do zeólito NaY e do mesoporoso MCM 48 foi realizada a partir de três diferentes monômeros. Os materiais foram totalmente carbonizados e parcialmente grafitizados (FF-Y), um maior grau de grafitização deve ser alcançado com uma pirólise a temperaturas mais elevadas, possibilitando aos materiais aplicações em eletrodos e pilhas, por exemplo. As peneiras moleculares de carbono preparadas apresentaram áreas superficiais específicas superiores aos precursores inorgânicos e volumes de poros superiores no caso do zeólito Y como molde e inferiores nos materiais mesoporosos.

O FF-Y apresentou uma estrutura de anéis aromáticos múltiplos e não foi confirmada a presença de grupos funcionais com oxigênio. No AN-Y verificou-se a presença dos grupos funcionais alifáticos, C=C-N e OH ancorados na estrutura carbonosa, predominantemente aromática. No S48 observou-se uma estrutura poliaromática com átomos de oxigênio e de carbono alifáticos ligados em posições terminais de suas cadeias.

No estudo estrutural utilizando a espectroscopia de infravermelho com o uso de acessórios de refletância, bem como a utilização da espectroscopia Raman, possibilitariam um melhor grau de compreensão das estruturas formadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro ao trabalho. C.T.G.V.M.T.P. agradece à CAPES pela bolsa de estudos.

Referências Bibliográficas

1. S. A. Johnson; E. S. Brigham; P. J. Ollivier; T. E. Mallouk *Chem. Mater.***1997,** *9,* 2448.
2. M. Inagaki; K. Kaneko; T. Nishizawa *Carbon.* **2004,** *42,* 1401.
3. J. Roggenbuck; M. Tiemann *J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *4,* 1097.
4. J. Y. Kim; S. B. Yoon; J. S. Yu *Chem. Mater.* **2003,** *15,* 1932.
5. P. Enzel; T. Bein *Chem. Mater.* **1992,** *4,* 819.
6. R. Ryoo; S. H. Joo; S. Jun *J. Phys. Chem. B* **1999,** *103,* 7743.
7. H. Darmstadt; C. Roy; S. Kaliaguine; S. H. Joo; R. Ryoo *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003,** *60,* 139.
8. Y. Xia; R. Mobaya *J. Mater. Chem.* **2003,** *13,* 657.
9. R. Ryoo; S. H. Joo; S. Jun *J. Phys. Chem. B* **1999,** *103,* 7743.
10. J. Y. Kim; S. B. Yoon; J.-S. Yu *Chem. Mater.* **2003,** *15,* 1932.
11. L. A. Solovyov; V. I. Zaikovskii; A. N. Shmakov; O. V. Belousov; R. Ryoo *J. Phys. Chem. B* **2002,** *106,* 12198.
12. A. Oya; H. Marsh *J. Mater. Sci.* **1982,** *17,* 309.
13. S. Brunauer, *Adsorption of Gases and Vapors,* Oxford University Press, London, **1945.**
14. L. Chen; T. Horiuchi; T. Mori; K. Maeda *J. Phys. Chem. B* **1999,** *103,* 1216.
15. S. Brunauer; L. S. Deming; W. S. Deming; E. Teller *J. Am. Chem. Soc.* **1940,** *62,* 1723.
16. S.-S. Nam; H. Kim; G. Kishan; M.-J. Choi; K.-W. Lee *Appl. Catal. A* **1999,** *179,* 155.
17. P. M. Barata-Rodrigues; T. J. Mays; G. D. Moggridge *Carbon.* **2003,** *41,* 2231.
18. Z. Ma; T. Kyotani; Z. Liu; O. Terasaki; A. Tomita *Chem. Mater.* **2001,** *13,* 4413.
19. D. O. Hummel, *Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives: An Atlas,* Willey-Interscience, New York,**1971**; Vol. I, 115-124.
20. W. C. Li; A. H. Lu; S. C. Guo *Carbon.* **2001,** *39,* 1989.
21. E. Fuentes; J. A. Menéndez; M. A. Díez; D. Suarez; M. A. Montes-Morán *J. Phys. Chem. B* **2003,** *107,* 6350.
22. J. W. Peckett; P. Trens; R. D. Gougeon; A. Pöppl; R. K. Harris; M. J. Hudson *Carbon.* **2000,** *38,* 345.
23. N. Wang; M. J. D. Low *Mater. Chem. Phys.***1990,** *26,* 465.

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

Preparação da Zeólita Beta e Troca Iônica com Ferro: caracterização

Rucilana Patrícia Bezerra Cabral[1,*], Cassandra L. Q. Silva[2], Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho[2], Ana Carlota Belizário dos Santos[3], Ramdayal Swarnakar[2]

[1,*]Universidade Federal de Campina Grande, Coordenação do Doutorado em Engenharia de Processos, Bloco CL, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande/PB, CEP: 58108-970 – rucilana_bc@yahoo.com.br
[2]Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de em Engenharia Química, Bloco CM, Bloco BC, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande/PB, CEP: 58108-970.
[3]Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES)/PETROBRAS, Cidade Universitária, Q.07, Ilha do Fundão, 21941-598, Rio de Janeiro/RJ.

Resumo - Abstract

Os catalisadores à base de zeólitas sintéticas são bastante utilizados no refino de petróleo. A zeólita Beta (BEA) é um suporte importante devido à sua estabilidade térmica e ao tratamento ácido, pela sua elevada força ácida e hidrofobicidade. Tem sido usada como catalisador no craqueamento e isomerização de frações de petróleo. Atualmente estão sendo usadas zeólitas como suporte de catalisadores da indústria do petróleo, considerando que estas apresentam acidez mais elevada. Uma possível alternativa para a reduzir o preço do catalisador utilizado na isomerização de parafinas, é obtê-lo com metais a baixo custo, como o Fe. Foram realizadas sínteses do suporte de zeólita Beta com uma razão molar TEA_2O/Al_2O_3=12,5, onde a fonte direcionadora foi o hidróxido de tetraetilamônio. Para a troca iônica do sódio por ferro foram utilizadas inicialmente, três soluções trocadoras de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ com concentrações de 1,0M; 0,1M e 0,01M. Foram realizadas análises de DRX e MEV, as quais confirmaram a cristalinidade e o tamanho de partícula. Foram realizadas análises por fotometria de chama onde se verificou a troca do sódio por ferro na BEA, também foi verificada a acidez dos catalisadores.

The zeolite based synthetic catalysts are very much used in petroleum refining. The Beta zeolite (BEA) is an important support material because of its thermal stability, higher acid strength and hydrophobic nature. It is utilized as a catalyst for cracking and isomerization of petroleum fractions. An alternative way to reduce cost of the catalyst used for the paraffin isomerzation is to obtain it in the supported form by cheaper metal like iron. The Beta zeolite support with a molar ratio of TEA_2O/Al_2O_3=12.5 was synthesized while tetraethylammonium hydroxide was used as a source of structure directing agent. For ion exchange of sodium by iron ion the three concentrations of the $Fe(NO_3)_3$ solutions used were 1,0M; 0,1M e 0,01M. The quantity of the sodium ion exchanged by iron ion was determined by flame photometer. The crystalinity and the particle size of the prepared samples were analyzed by XRD e ESM techniques. The acidity of the synthesized catalysts were also verified.

Introdução

As zeólitas são largamente utilizadas como catalisadores em reações de catálise ácida na produção de petroquímicos e química fina. Sua atividade é atribuída às características ácidas dos sítios de Brönsted e/ou de Lewis. A partir da aplicação pioneira em 1962 em processos de craqueamento de petróleo, as zeólitas assumiram a posição de catalisadores mais importantes na indústria química e atualmente são consideradas os materiais mais promissores na busca da pedra filosofal do químico contemporâneo: o catalisador ideal. O mecanismo desse catalisador onírico funcionaria comouma pinça molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química necessária a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade absoluta (1).

O uso da zeólita Beta vem adquirindo atualmente grande interesse, uma vez que já foi observado (2) que esta zeólita produz mais olefinas na conversão de frações de GLP e um maior rendimento relativo de iso-butano

que as zeólitas convencionais. Foi observado também que, para se obter gasolina com elevada octanagem, a partir do craqueamento de hidrocarbonetos, a relação de zeólita Beta / Faujasita deve ser maior ou igual a 1.

A zeólita Beta é a única com alta relação Si/Al com um sistema tridirecional de canais de poro grande interconectados, é um catalisador importante devido à sua estabilidade térmica e sua elevada força ácida e hidrofobicidade. Tem sido usada como catalisador e suporte de catalisadores no craqueamento e isomerização de frações de petróleo. Em trabalhos recentes, os suportes amorfos vêm sendo substituídos por zeólitas, devido a maior acidez destas, o que facilita a reação de craqueamento. Uma possível alternativa para reduzir o preço do catalisador utilizado na isomerização de parafinas é obtê-lo com metais a baixo custo, como o Fe.

Este trabalho visa a preparação de uma zeólita Beta com relação molar TEA_2O/Al_2O_3=12,5, utilizando-se hidróxido de tetraetilamônio como direcionador e a troca do cátion de compensação, sódio, por ferro, utilizando-se o Nitrato de Ferro como solução trocadora. O objetivo aqui é o de se reduzir o custo do catalisador à base da zeólita Beta, na sua forma ácida, utilizado em reações como a isomerização de parafinas.

Experimental

Preparação dos catalisadores.

Todas as sínteses foram realizadas à temperatura de cristalização constante de 130°C.

Foram realizadas sínteses com relação TEA_2O/Al_2O_3=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 (3).

Foram utilizados os seguintes reagentes: Sílica amorfa aerogel, marca AEROSIL 200 (Degussa); Aluminato de sódio, 54% Al_2O_3, 41% Na_2O em peso, fórmula: $NaAlO_2$ 0,125 Na_2O 0,025H_2O (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 TEA_2O/Al_2O_3 e Na^+/SiO_2 de 12,5 e 3,1, respectivamente.

A composição molar da mistura reacional, utilizada na síntese da zeólita Beta, está representada na seguinte equação:

$$6{,}25Na_2O.\ 12{,}5\ (TEA)_2O.\ Al_2O_3.\ 50SiO_2.\ 1000H_2O$$

O gel reacional foi preparado a partir de quantidades determinadas dos reagentes: 8,47g de H_2O, 1,51g de NaCl, 0,49g de $NaAlO_2$, 47,74g de TEAOH, 7,78 de SiO_2, 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. 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 66g de gel. Este gel foi colocado em duas autoclaves que, em seguida, foram colocadas em estufa, pré-aquecida a 130°C, para a cristalização.

Ao término do tempo pré-estabelecido, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas em água corrente. As amostras foram colocadas em cubetas para serem centrifugadas e foi adicionada solução saturada de $NaNO_3$ quente 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 ocluído em seus poros.

Troca iônica

Para a troca iônica do sódio por ferro, utilizaram-se as amostras na forma sódica e não calcinadas (com o direcionador ocluído em seus poros). Foi adicionado à 2g da zeólita Beta, 20mL de soluções de Nitrato de Ferro [$Fe(NO_3)_3$ * $9H_2O$] a 0,1; 1,0M e a 0,01M e, sob agitação constante, foram realizadas trocas a 25°C por um período de 4 horas, conforme procedimento adotado por RIBEIRO (4).

Depois de efetuada as trocas de cada material, estes foram centrifugados, lavados com água destilada e novamente centrifugados, e os materiais resultantes foram acondicionados para análise.

Caracterização dos catalisadores

Difração de raios-X (DRX)

O equipamento utilizado para as análises quantitativas foi o difratômetro RIGAKU – Rotaflex RU – 200 B, com radiação CuKα (λ= 1,5418nm) gerada a 40KV e 40mA.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura – PHILIPS, modelo XL. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador, para garantir uma condutividade elétrica uniforme sobre a superfície da amostra.

Espectroscopia de Absorção Atômica

Foi utilizado o espectrofotômetro GEMINI INTRALAB modelo H12/1475 que operou nas seguintes condições: corrente da lâmpada 5mA, comprimento de onda 589,6nm, combustível propano e faixa de operação entre 0,5–2,0ppm.

Análise química por fotometria de chama

Com o intuito de deixar os constituintes da zeólita em solução procedeu-se a abertura da amostra. A massa seca foi dispersa em 2mL de água destilada, adicionando-se 2mL de ácido fluorídrico 40% (HF) e posteriormente, 2 a 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e em seguida esta mistura foi colocada em um banho de areia por 24 horas a 90°C. Após evaporação total da água e de todo o ácido empregado na abertura (~24h), efetuou-se a transferência dos constituintes para um balão de 25mL, com auxilio de água deionizada. Com esta solução foi realizada a análise de Na.

Para a análise foi utilizado um fotômetro de chama que operou com comprimento de onda de 589,6nm, com pressão entre 12,5-13,0lb/pol^2, usando Butano como combustível e como oxidante o ar.

Acidez por TPD de n-propilamina

Para a adsorção de n-propilamina, tratou-se cerca de 50mg da amostra de zeólita, em reator de quartzo, na fornalha do equipamento onde é feita a adsorção. A amostra foi tratada a 500°C/1h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em fluxo de hélio de 60cm^3/min. Em seguida, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente e sujeita a pulsos de hélio saturado com n-propilamina. Depois de saturada, a amostra foi mantida a temperatura ambiente por 1/2 hora em fluxo de hélio (60cm^3/min). Elevou-se a temperatura da fornalha para 100°C com taxa de 5°C/min. De modo a garantir o arraste do excesso de n-propilamina fisissorvida, o sistema foi mantido nesta temperatura por 2 horas. Finalmente, a amostra foi sujeita a rampa de aquecimento de 5°C/min até 500°C. Durante o aumento da temperatura os produtos da dessorção foram analisados em um espectrômetro de massas modelo OmniStar 422 da Pfeiffer onde foram devidamente quantificados

Resultados e Discussão

Zeólita Beta (BEA)

Difração de raios-X (DRX)

A partir dos difratogramas da Figura 1 observa-se que todos os materiais apresentam uma única fase cristalina, corresponde a zeólita Beta.

Foram realizadas análises de DRX antes e após as trocas iônicas, observou-se que não houve alteração na cristalinidade após a troca iônica, bem como não se observou a presença de outra fase cristalina diferente da zeólita Beta. Isto sugere que, provavelmente, todo o ferro trocado está compensando a carga deixada pelo sódio. Resultados equivalentes foram encontrados por SILVA et al., (5).

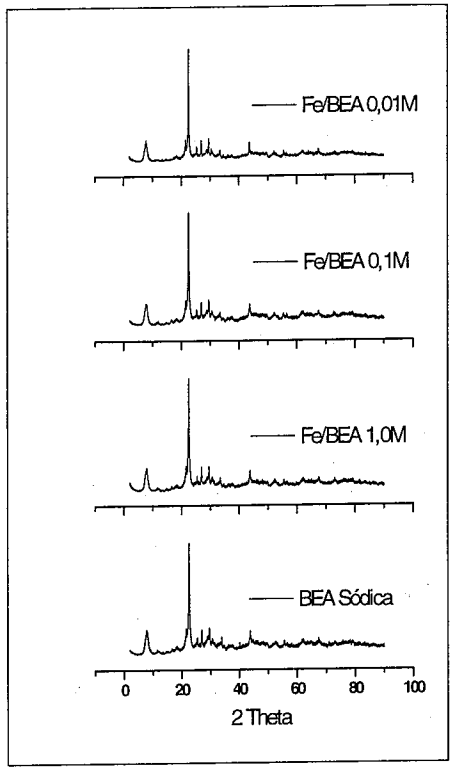


Figura 1. Difratogramas de raios-X da zeólita Beta sódica e das amostras trocadas.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das micrografias das zeólitas Beta (BEA) original sódica (Figura 2) e trocadas com Fe (Figuras 3, 4, 5 e 6), obtidas a partir da análise de MEV, foi observado que esta zeólita é formada por partículas, com tamanhos médios da ordem de 0,6μm aproximadamente. Observou-se também que não houve alteração no tamanho das partículas, após o processo de troca iônica.

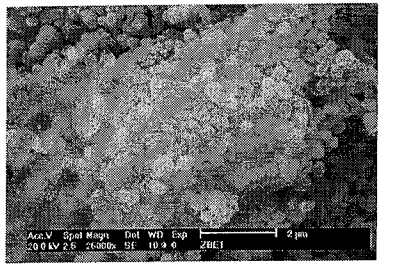


Figura 3. MEV da BEA original

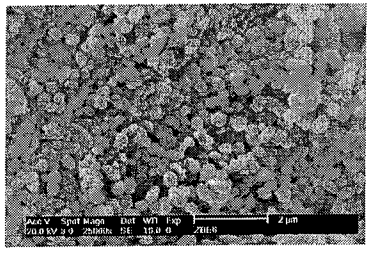


Figura 4. MEV da BEA trocada a 1,0M

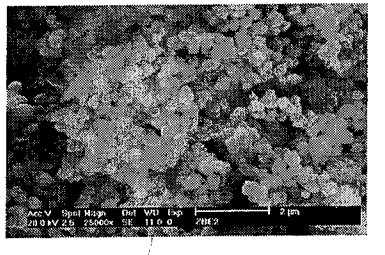


Figura 5. MEV da BEA trocada a 0,1M

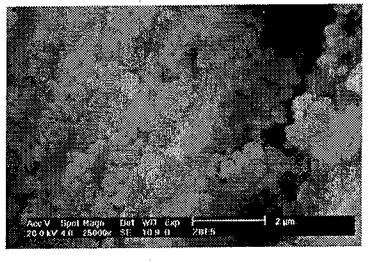


Figura 6. MEV da BEA trocada a 0,01M

Análise química por fotometria de chama

Foram realizadas análises por fotometria de chama com o objetivo de se verificar a eficiência de troca do sódio por ferro na zeólita. Na Tabela 1 é possível observar que, a quantidade de sódio que se encontrava na amostra original foi acentuadamente reduzida, quando comparada com as quantidades presentes nas amostras que foram trocadas com as soluções de nitrato de ferro. O sódio antes presente na amostra original, provavelmente migrou para a solução sobrenadante.

Tabela 1. Eficiência de troca iônica em função da concentração utilizando-se solução de nitrato de ferro.

Zeólita Beta	Amostra sódica	Amostra trocada com 1,0M nitrato de ferro.	Amostra trocada com 0,1M nitrato de ferro.	Amostra trocada com 0,01M nitrato de ferro.
Concentrado de Sódio (meq-g)	6,6	0,69	0,52	0,31

Espectroscopia de Absorção Atômica

Foi determinada a composição química da amostra de zeólita Beta através de análises químicas por espectroscopia de absorção atômica cujo percentual obtido encontra-se na Tabela II.

Observou-se que para as trocas a 1,0M e 0,1M ocorreram remoção do teor de sódio de 95% e 94% respectivamente, conforme Tabela 2. Esta eficiência na remoção de sódio poderá ser atribuída ao teor de ferro incorporado, evidenciando, desta forma, que houve troca do sódio por ferro. De acordo com Cordero (6), é mais viável trabalhar com concentrações baixas, para evitar a hidrólise dos íons do metal, causada por um pH básico da suspensão aquosa da zeólita, preferindo-se trabalhar com soluções muito diluídas (<0,05M).

Tabela 2. Resultado das análises por espectroscopia de absorção atômica das amostras sintetizada e trocada.

Componentes	Na_2O (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)
BEA sódica	1	92,7	6,3	-
Fe/BEA 1,0M	0,05	93,0	6,0	0,95
Fe/BEA 0,1M	0,06	92,9	6,3	0,92

Acidez por TPD de n-propilamina

Na Tabela 3 são apresentados os valores de micromoles de amônia por grama de amostra seca, resultantes da quebra da n-propilamina adsorvida nos sítios de Brönsted.

A quantidade de amônia gerada pode ser tomada como uma boa referência para a quantificação dos sítios de Brönsted.

Tabela 3. Valores de micromoles de amônia por grama de amostra seca

Amostra	Amostra	NH_3 (µmol/g)
BEA 01	BEA ORIGINAL	1159
BEA 02	Fe-BEA 1,0M	2164
BEA 03	Fe-BEA 0,1M	1561
BEA 04	Fe-BEA 0,01M	2123

A técnica de TPD de n-propilamina apresenta como vantagem, em relação a outras técnicas de medidas de acidez, o fato de proporcionar uma medida quantitativa do número de centros ácidos totais, Lewis e Brönsted, e na quantificação da amônia gerada pela decomposição desta amina nos sitos de Brönsted, tem-se uma boa análise restrita a estes sítios ácidos. É importante salientar que a TPD de n-propilamina é mais sensível que a técnica de infra-vermelho (IV), pois é capaz de dosar sítios de Brönsted mesmo em sólidos que apresentam ao IV, baixa ou nenhuma acidez desta natureza (7).

Iniciada a dessorção, a amina fisissorvida começa a ser liberada a uma temperatura relativamente baixa em torno de 150°C (Figura 6?), e atinge o máximo de dessorção a aproximadamente 250°C. No pico de maior intensidade a 450°C ocorreu à decomposição da propilamina. A quantidade de amina decomposta pode ser diretamente relacionada ao número de átomos de alumínio tetraédricos da estrutura, ou melhor, à concentração de sítios ácidos de Brönsted.

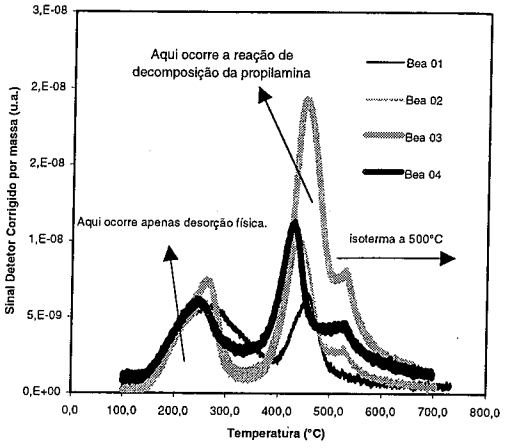


Figura 7?. Perfis de acidez por TPD de n-propilamina

Conclusões

As amostras sintetizadas em laboratório apresentaram uma única fase cristalina correspondente a zeólita Beta. Não houve alteração na cristalinidade da amostra após a troca do sódio por ferro, bem como não se verificou a presença de outra fase cristalina diferente da zeólita Beta. Isto indica que todo o ferro trocado está compensando a carga deixada pelo sódio.

Pode-se constatar por MEV, que a morfologia das partículas da zeólita Beta apresentou-se de forma ovalada e uniforme, com partículas de tamanho médio de 0,6µm.

Nas análises por fotometria de chama foi possível verificar que, a quantidade de sódio que se encontrava na amostra original foi consideravelmente reduzida depois que as amostras foram submetidas à troca iônica com as soluções de nitrato de ferro (1,0M; 0,1M e 0,01M). O sódio, antes presente na amostra original, provavelmente migrou para a solução sobrenadante. Isso foi confirmado também nas análises por espectroscopia de absorção atômica (1,0M e 0,1M), onde foi determinada a composição química da zeólita Beta original e das trocadas com Fe.

Através do TPD de n-propilamina foi possível identificar as temperaturas onde ocorrem dessorção física e decomposição da n-propilamina e ainda quantificar os sítios ácidos de Brönsted.

Agradecimentos

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro, ao PRH-25, a CTPETRO, ao CT Brasil, a FINEP, ao CENPES/PETROBRAS, a Coordenação do Doutorado em Engenharia de Processos (CDEP)/UFCG.

Referências Bibliográficas

1. F. J. Luna, e U. Schuchardt, Química Nova, **2001**, 24, 885 – 892.
2. A. Corma, V. Fornés, J. B Montón e A. V Orchillés, Journal of Catalysis, **1987**, 107, 288– 295.
3. M. W. N. C. Carvalho, Tese de doutorado, Universidade de São Carlos, 1996.
4. M. B, Ribeiro, M. W. N. C., Carvalho, D., Cardoso, Relatório Final do PIBIC, Universidade Federal de Campina Grande, 1999.
5. M. A. Silva, F. Passos e M. Schmal, in Anais do 11° Congresso Brasileiro de Catálise & 1° Congresso de Catálise do Mercosul – A Catálise no Novo Milênio, 2001, 1. 911 - 915.
6. R. L. Cordero in Anais do 2° Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, 1995, 1, 91- 95.
7. C. L. T. Silva, D. O. Rosas, V. L. L. Camorin, J. L. Zotin in Anais do 12° Congresso Brasileiro de Catálise, 2003, 1, 19-20.

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

Preparação e caracterização de catalisadores de molibdênio suportado em peneiras moleculares do tipo Al-SBA-15.

Miriam Sanae Tokumoto[1,+] e Ricardo Reis Soares[2,*]

1Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, C.P. 676, CEP 13565-905, São Carlos-SP. 2Universidade Federal de Uberlândia, Departamento de Engenharia Química, Av. João Naves de Ávila 2160, Bloco K, Uberlândia-MG, CEP 38408-100, Fax: (34) 3239-4188, e-mail: rrsoares@ufu.br

Resumo-Abstract

RESUMO

Catalisadores de Mo/HZSM-5 têm mostrado ser eficientes na reação de conversão direta do metano a benzeno. Entretanto, com objetivo de buscarmos catalisadores mais eficientes e/ou seletivos a outros produtos, catalisadores de molibdênio suportado em materiais mesoporosos, do tipo Al-SBA-15, foram preparados e caracterizados por diversas técnicas : S_{BET}, DRX, UV-Vis (DRS), RTP e CTP. Foi observado que a adição de molibdênio e alumínio ao sistema SBA-15 não causam nenhuma modificação na estrutura hexagonal desta, embora haja uma perda de área superficial BET máxima de 1000 para 600-700 m^2/g. As análises de RTP e UV-Vis (DRS) revelaram que o molibdênio se encontra preferencialmente ligado tetraedricamente ao suporte. Além disso, os perfis de RTP mostraram que quanto maior o teor de Mo, mais baixa seria a temperatura de redução. Por CTP foi observado que a formação do carbeto de molibdênio ocorre em duas etapas, a primeira com a redução do MoO_3 para MoO_2 e H_2O. A segunda etapa, o MoO_2 é reduzido e carburado gerando H_2O e CO.

ABSTRACT

Mo/HZSM-5 catalysts can efficiently convert methane into benzene. However, it's necessary to develop more stable and/or selective catalysts towards other products. Then, the main goal of this work was preparing and characterizing mesoporous Al-SBA-15-supported molybdenum catalysts by several techniques: S_{BET}, XRD, UV-Vis (DRS), TPR, and TPC. It was observed that the Mo and Al addition to the SBA-15 system did not cause any change to the hexagonal structure of the SBA-15, despite having a loss of surface area from 1000 to 600-700 m^2/g (maximum). The TPR and UV-Vis (DRS) analyses revealed that the molybdenum is preferentially bonded tetrahedrically to the support. Moreover, the TPR profiles showed that the reduction temperature decreases as the Mo loading increases. For CTP it was observed that the formation of the molybdenum carbide occur in two stages, the first with the reduction of MoO_3 to MoO_2 and H_2O. The second stage, MoO_2 is reduced and carbureted generating H_2O and CO.

Introdução

Recentemente, a reação de desidro-aromatização do metano tem sido foco de muita atenção devido à possibilidade de transformar o metano diretamente a hidrocarbonetos, sem a necessidade prévia da formação de gás de síntese, etapa altamente dispendiosa (1, 2). Para a reação de desidro-aromatização do metano, encontra-se o Mo/HZSM-5 como o melhor catalisador, pois este catalisador possui as propriedades catalíticas bifuncionais melhor equilibradas: a espécie Mo possibilita a formação de Mo_2C ou MoO_xC_y, que são responsáveis na ativação do metano, e os sítios ácidos de Bronsted nos canais das zeólitas são responsáveis pela formação de etileno e aromáticos (1, 2).

Além disso, o tamanho de poros e a estrutura dos canais das zeólitas também são importantes no aumento da atividade e no controle da distribuição dos produtos da reação (3). Verificou-se que as zeólitas que apresentavam uma estrutura bi-dimensional e diâmetro de poros próximo ao diâmetro dinâmico do benzeno tiveram maior conversão. Porém, ainda se verifica grande formação de coque e uma baixa seletividade a outros produtos de interesse comercial.

Na literatura há vários métodos de preparação dos materiais mesoporosos, com alta área superficial e poros grandes ordenados, que oferecem possibilidades de obter diferentes tipos de acidez, alta dispersão do metal ou dos óxidos metálicos no catalisador (4, 5).

Portanto, o objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar catalisadores de molibdênio suportados em materiais mesoporosos do tipo aluminosilicatos (Al-SBA-15).

Experimental

Preparação e caracterização.

Para a preparação de aluminosilicato mesoporoso do tipo SBA-15 (6), foram dissolvidos o Pluronic P123 (Adrich) em uma mistura de H_2O e HCl, em seguida foi adicionado $AlCl_3$ e tetraetil ortosilicato (TEOS). Esta solução foi envelhecida a 40°C durante 24h, e a 100°C por 48h. O produto final foi filtrado, seco em ar e calcinado a 500°C por 10h. Variou-se o SAR de 15, 25, 40 e 100 (razão molar SiO_2/Al_2O_3). A estes suportes foram adicionados 1, 2, 4 e 10% de Mo por impregnação seca utilizado-se o $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$. As amostras impregnadas foram calcinadas a 500°C (3°C/min) por 12h sob fluxo de ar (50mL/min).

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS-UV-Vis), redução à temperatura programada (RTP), carburação a temperatura programada (CTP) e área superficial BET.

Os difratogramas de raios X foram coletados no laboratório do NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando a radiação Cu-Kα (30kV, 15mA, l=1.54Å). Os difratogramas foram coletados variando-se o 2θ entre 0,95° a 3,0°, com um passo de 0,02° e tempo de contagem de 10 segundos por passo, para ângulos baixos.

Os espectros de reflectância difusa (DRS) na região do UV-visível dos catalisadores foram coletados no laboratório do NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ em um espectrofotômetro da Varian Cary 5 (Harrick Scientific) com um acessório de reflectância difusa, com a geometria "playing mantis" e uma janela de óxido de silício. As amostras foram ajustadas para ter uma espessura de 2mm, e os respectivos suportes de aluminosilicatos foram utilizados como compostos de referência.

Os perfis de redução à temperatura programada (RTP) foram obtidos num espectrômetro de massas da Balzers Instruments, Omnistar. Primeiramente o catalisador a ser analisado passou por uma secagem com He (50mL/min) a 200°C (10°C/min) por 1h. A amostra foi resfriada até a temperatura ambiente sob o fluxo de He, e em seguida foi reduzida a temperatura programada, utilizando uma mistura contendo 1,98% H_2 em argônio, a uma vazão de 30mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min até atingir 1000°C, permanecendo nesta temperatura até o final da redução, monitorando-se pelo consumo de hidrogênio.

Os perfis da carburação a temperatura programada (CTP) foram obtidos com um espectrômetro de massas, equipamento citado acima para RTP. Como para a RTP as amostras foram secas em fluxo de He (50mL/min) a 200°C (10°C/min) por 1h. Após resfriamento da amostra até a temperatura ambiente, iniciou-se a carburação a temperatura programada, utilizando-se uma mistura gasosa com 20% de metano em hidrogênio (V/V) a uma vazão de 40mL/min, e a taxa de aquecimento foi de 10°C/min até 1000°C, permanecendo até o final da carburação, monitorado pela produção de CO e H_2O.

As áreas superficiais dos catalisadores foram calculadas pelo método BET em um sorsômetro de nitrogênio, em um equipamento Quantasorb Jr dotado com um detector de condutividade térmica, sendo as medidas realizadas em sistema dinâmico. As amostras antes de serem analisadas, foram previamente tratadas a uma temperatura de 130°C com fluxo de hélio (50mL/min) durante 12h. As massas utilizadas nas análises foram de aproximadamente 0,5g.

Resultados e Discussão

Após a síntese e calcinação das amostras, foram realizadas primeiramente análises de área superficial pelo modelo de BET (S_{BET}). A Tabela I mostra os valores obtidos da área superficial para as amostras em diferentes razões de SiO_2/Al_2O_3 e em diferentes quantidades de molibdênio impregnadas.

Observa-se com o aumento da razão SiO_2/Al_2O_3 (menor quantidade de alumínio) a diminuição da área superficial de 919 para 798 m^2g^{-1}, enquanto que a amostra de silício puro é de 1038 m^2g^{-1}. Do mesmo modo, foi observado que com a adição de molibdênio este valor da área superficial diminui com o aumento da quantidade de molibdênio adicionado de 765 para 433 m^2g^{-1}. Tal resultado indica que parte do molibdênio, principalmente quando em maiores quantidades, migra e aglomera-se na superfície externa do poro.

A Figura 1(a) apresentam os difratogramas de raios X das amostras contendo diferentes quantidades de Mo suportados em Al-SBA15 SAR=40, a Figura 1(b) Al-SBA15 com diferentes SAR e Figura 1(c) mostra os difratogramas dos suportes Al-SBA15 SAR=15, 25, 40 e 100 e com 2% de Mo.

Observou-se para todas as amostras o perfil típico de amostras hexagonais mesoestruturadas, com o aparecimento de 3 picos, nas reflexões da rede hexagonal (100), (110) e (200), significando que as estruturas porosas dos pós são ordenadas a longa distância. A periodicidade entre os centros dos dois poros adjacentes, ou seja, à distância de correlação foram calculados a partir do primeiro pico com reflexão (100) para estas

amostras e estão resumidos na Tabela I. Em algumas amostras não foi possível observar por inteiro o primeiro pico (100) por estar localizado a ângulos mais baixos do que o limite angular do difratômetro utilizado. Onde não foi possível observar grande variação na distância de correlação em relação às amostras de SiO_2 puro ou contendo diferentes quantidades de alumínio ou com a impregnação com Mo.

Tabela I. Valores obtidos da área superficial e da distância de correlação calculada a partir dos difratogramas de RX.

SAR	Mo (%)	S_{BET} (m^2/g)	$d_{correlação}$ (Å)
15	-	919	91
15	2	662	87
25	-	828	84
25	2	595	87
40	-	765	>93
40	1	686	>93
40	2	601	>93
40	4	534	>93
40	10	433	89
100	-	798	81
100	2	536	81
SiO_2	-	1038	>93

Nas amostras com SAR 40 à distância de correlação é um pouco maior que as outras amostras, isto pode ser devido ao crescimento do tamanho de poros e/ou o aumento na espessura das paredes dos poros. Enquanto que nas amostras de SAR 100 houve a diminuição desta distância. Portanto, podemos observar que mesmo com a adição de Al durante a síntese como a impregnação de Mo, a estrutura hexagonal não foi afetada em nenhum dos casos estudados.

O comportamento óptico das amostras foi analisado por espectroscopia de reflectância difusa no UV-visível (DRS-UVvis). A Figura II(a) apresentam a evolução do espectro de reflectância difusa no UV-vis para as amostras contendo diferentes quantidades de Mo suportados em Al-SBA15 SAR=40 e a Figura II(b) com 2%Mo suportados em Al-SBA15 SAR=25 e 40.

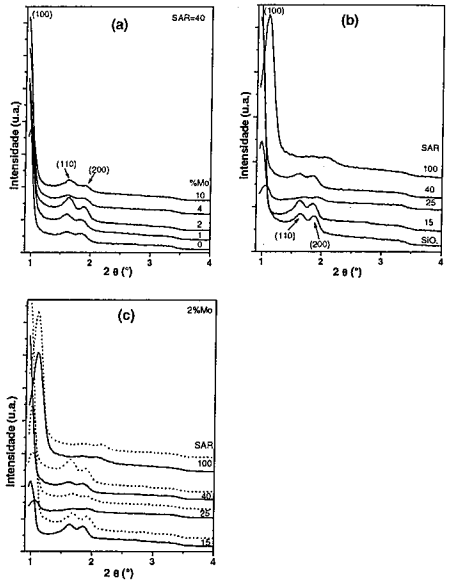


Figura I – Evolução dos difratogramas de raios X de (a) diferentes teores de Mo suportados em Al-SBA15 SAR=40; (b) Al-SBA15 com diferentes SAR; (c) difratogramas dos suportes Al-SBA15 SAR=15, 25, 40 e 100 e com 2% de Mo.

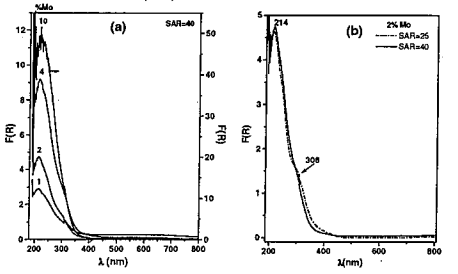


Figura II – Evolução dos espectros da reflectância difusa no UV-vis para as amostras impregnadas com (a) diferentes teores de Mo no suporte Si/Al=40; (b) 2% de Mo suportados em diferentes SAR.

Foi observado para todas as amostras um máximo da banda de absorção em 214nm e a borda de absorção em aproximadamente 340nm, que corresponde ao íon Mo(VI) com uma configuração eletrônica de d^0, onde esta banda é atribuída à transferência de carga ligante-metal ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$), dando uma informação da coordenação do Mo^{6+}. Os íons Mo^{6+} com coordenação tetraédrica absorve num comprimento de onda entre 250-280nm e íons com coordenação octaédrica entre 290-330nm (7, 8). Mas os tipos das espécies Mo mudam com

a composição do suporte, quando o suporte contém alumínio é observado um deslocamento no azul da borda de absorção, este deslocamento pode ser devido ao aumento na proporção das espécies Mo tetraédrico, resultando na formação de $Al_2(MoO_4)_3$, e/ou a diminuição dos tamanhos dos clusters de MoO_3 tendo uma coordenação octaédrico do Mo (9). Observa-se ainda com o aumento da quantidade de molibdênio na amostra, aumenta a intensidade de F(R), onde isto é um resultado de um efeito de reflexão múltipla entre a luz e as espécies dispersas.

A Figura III(a) apresentam os perfis do consumo de hidrogênio, acompanhados pela variação do sinal m/e=2, durante a de redução à temperatura programada para os catalisadores 1 e 2% Mo suportados em Al-SBA15 SAR=40 (Si/Al) e a Figura III(b) os catalisadores 4 e 10% Mo suportados em Al-SBA15 SAR=40.

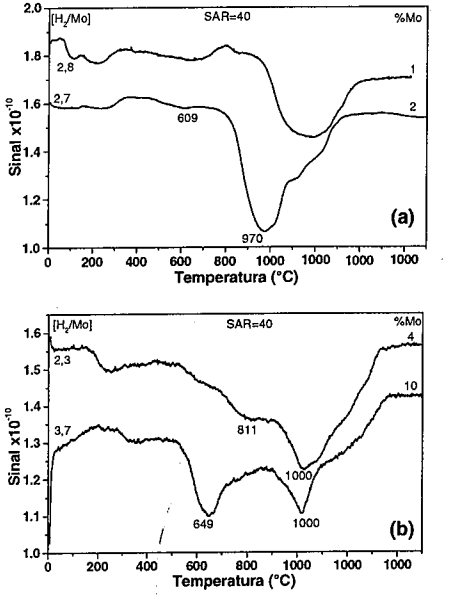


Figura III – Perfis de consumo de hidrogênio durante a redução a temperatura programada para (a) os catalisadores 1 e 2% Mo suportados em Si/Al=40; (b) os catalisadores 4 e 10% Mo suportados em Si/Al=40.

A Figura IV apresentam os perfis do consumo de hidrogênio da RTP dos catalisadores 2% Mo suportados em Al-SBA15 em diferentes SAR.

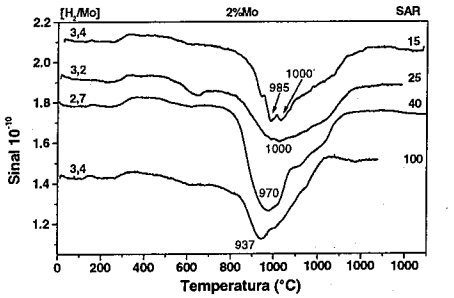


Figura IV – Perfis do consumo de hidrogênio durante a redução a temperatura programada para 2% Mo suportados em diferentes razões de Si/Al.

Pode-se observar nos perfis do consumo de hidrogênio que para todos os catalisadores analisados a redução ocorre a altas temperaturas (≅ 1000°C). De acordo com a literatura (9) catalisadores de Mo/MCM-41 apresenta dois picos principais de redução a 500°C e entre 600-700°C correspondendo à redução em duas etapas da espécie Mo octaédrico do tipo MoO_3. Quando o suporte é Al-MCM-41 o pico a 700°C torna-se mais definido com o aumento da quantidade de Al. Este pico a alta temperatura corresponde à redução das espécies de Mo tetraédrico, do tipo $Al_2(MoO_4)_3$.

Nas Figuras III e IV, observa-se que o pico acima de 700°C se apresentou muito mais pronunciado, o que pode corresponder à espécie tetraédrica de difícil redução. Pode-se confirmar também que quanto maior a quantidade de Al no suporte, maior é a temperatura de redução do Mo. Por outro lado, nas amostras com SAR fixo em 40 e com diferentes teores de Mo, observa-se que quanto maior a quantidade de Mo menor é a temperatura de redução. Isto pode ser explicado pelo fato de haver muito metais, que além de penetrarem nos poros do suporte, migram e aglomeram na superfície das partículas, sendo assim mais facilmente de serem reduzidas do que os que estão nos interiores dos poros.

A Tabela III mostra os valores das razões das concentrações de H_2/Mo e o número de moles de H_2 total consumido por grama de Mo, para as amostras contendo diferentes quantidades de Mo e diferentes SAR, calculados de acordo com a estequiometria da reação de redução:

$MoO_3 + 3H_2 \rightarrow Mo + 3H_2O$

Pode-se observar para as amostras com SAR 40 que o consumo total de H_2 diminui com o aumento da quantidade de Mo, com exceção do catalisador com 10% de Mo, onde o consumo foi bem maior. Enquanto que, para as amostras com 2%Mo em diferentes SAR, o consumo total de H_2 foi muito próximos, não havendo diferença quanto à variação do SAR.

Tabela III – A tabela mostram os valores das razões das concentrações de H_2/Mo e o número de moles de H_2 total consumido por grama de Mo, para as amostras contendo diferentes quantidades de Mo e diferentes SAR.

%Mo	SAR	[H_2/Mo]	Consumo total de H_2 (10^{-3}moles H_2/gMo)
1	40	2.8	29.21
2	40	2.7	28.08
4	40	2.3	23.79
10	40	3.7	38.87
2	15	3.4	35.04
2	25	3.2	33.88
2	100	3.4	35.38

As Figuras V e VI mostram os perfis da formação de CO (m/e=28) e H_2O (m/e=18), respectivamente, durante a carburação a temperatura programada, utilizando-se uma mistura gasosa com 20%CH_4/H_2 (em volume). As Figuras V(a) e VI(a) são as amostras com diferentes quantidades de Mo suportados em SAR=40 e as Figuras V(b) e VI(b) são as amostras com 2%Mo suportados em diferentes SAR.

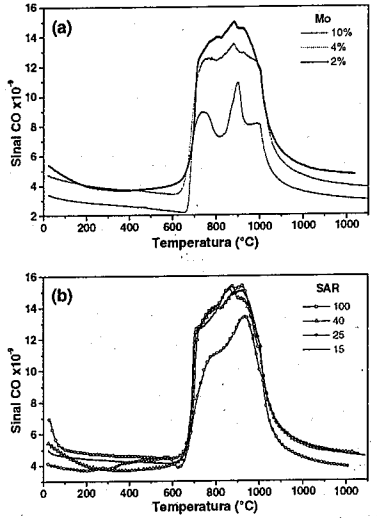


Figura V – Perfis da formação de CO do íon m/e=28 durante a carburação a temperatura programada para (a) diferentes teores de Mo suportadas em SAR=40; (b) 2% Mo suportados em diferentes razões de SAR.

Os perfis de formação de H_2O (Figura VI) apresentam dois picos em 380 e 680°C. Por outro lado os perfis de formação da razão m/e=28 (CO) da carburação apresentam somente um pico largo iniciando em torno de 600°C.

Os mesmos perfis de formação de H_2O foi observado por Rodrigues et al (10) para a amostra 2% Mo-HZSM-5, onde os autores atribuíram o primeiro pico de formação de H_2O à redução do MoO_3 inicialmente presente (MoO_3 + H_2 → MoO_2 + H_2O). Na região de temperatura do segundo pico de H_2O, os autores ressaltaram também a formação de CO, como mostra as Figuras V(a) e (b), indicando o início da etapa de carburação. Nesta segunda etapa, o MoO_2 é reduzido e carburado gerando H_2O e CO respectivamente.

De acordo com a reação citada acima, a previsão de formação de CO aumentasse com o aumento do teor de Mo, como no caso de H_2O, onde as massas de catalisador utilizado foi a mesma quantidade. Este resultado não foi esperado e até o momento não se tem uma boa justificativa para este comportamento.

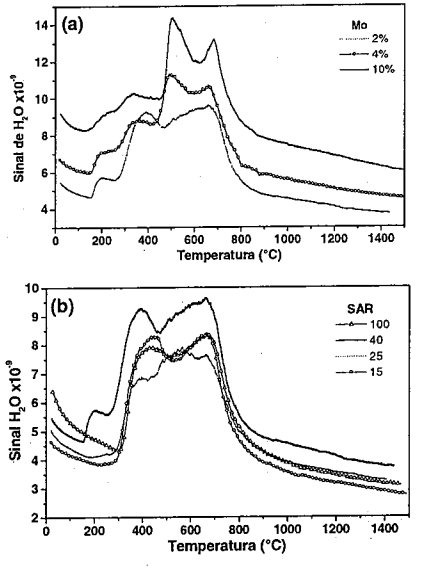


Figura VI – Perfis da formação de H_2O do íon m/e=18 durante a carburação a temperatura programada para (a) diferentes teores de Mo suportadas em SAR=40; (b) 2% Mo suportados em diferentes razões de SAR.

Figura VII mostram os perfis da formação de CO (m/e=28) e H_2O (m/e=18), respectivamente, durante a carburação a temperatura programada, utilizando-se um fluxo da mistura gasosa de 20%CH_4 em H_2 (em volume) das amostras com 2% de Mo suportadas em Al-SBA-15 (SAR=40) e HZSM-5. Esta figura é uma comparação entre os suportes de Al-SBA-15 com HZSM-5 impregnadas com 2% de Mo.

Foi observado na Figura VII(b) nos perfis da formação de H_2O dois picos como descritos por Rodrigues et al (10) para a amostra 2% Mo-HZSM-5, e o perfil da formação de CO (Fig. VII(a)) foi observado um pico mais estreito iniciando em torno de 600°C e não foi observado o retorno à linha de base mesmo com a temperatura em torno de 1000°C.

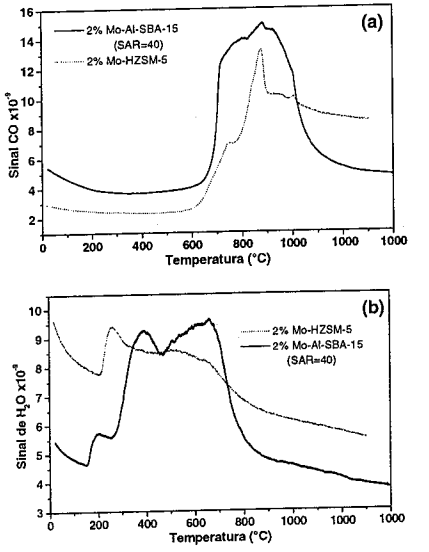


Figura VII – Comparação dos perfis da formação de (a) CO do íon m/e=28 e (b) H_2O m/e=18 durante a carburação a temperatura programada para 2%Mo suportados em Al-SBA-15 e 2% Mo suportado em HZSM-5.

Verifica-se que no catalisador suportado em SBA-15 forma-se mais carbeto de molibdênio do que naquele suportado em HZSM-5. Logo, é provável que este último apresente uma maior quantidade de oxi-carbetos, ou até mesmo óxidos de molibdênio não carburados, e de partículas de carbetos de molibdênio mais dispersas. Uma vez que tais diferenças podem ocasionar aspectos positivos e negativos no sentido do comportamento catalítico, nada se pode prever se um efeito será mais benéfico do que o outro ou se compensará um efeito negativo.

Conclusões

➢ Pelas análises de S_{BET} observamos que podemos preparar catalisadores de Mo suportados em Al-SBA-15 com alta área superficial.

➢ Nos difratogramas de DRX foi observado que tanto adição de Al durante a síntese como a impregnação de Mo não alteraram significativamente a estrutura hexagonal da peneira molecular.

➢ A partir dos resultados da RTP, foi observado que para ter condições de reações viáveis é necessário aumentar a quantidade de Mo para buscar uma menor temperatura de redução.

➢ Tanto nas análises de DRS e RTP, levam a supor que as espécies de Mo estão tetraédricamente coordenado com o suporte, do tipo $Al_2(MoO_4)_3$.

➢ Por CTP foi observado que a formação do carbeto de molibdênio ocorre em duas etapas, a primeira com a redução do MoO_3 para MoO_2 e H_2O. A segunda etapa, o MoO_2 é reduzido e carburado gerando H_2O e CO.

Agradecimentos

☞CTPetro / FINEP / PETROBRAS (processo 21.01.0328.00).

☞CNPq (Processo n° 360203/03-5) pela bolsa DTI-D condedida

☞NUCat/COPPE pelas análises de DRS e DRX.

Referências Bibliográficas

1. Xu,Y., Lin, L., Applied Catalysis A: General, 188, p. 53-67, 1999.
2. Liu, H., Su, L., Wang, H., Shen, W., Bao, X., Xu, Y., Applied Catalysis A: General, 236, p. 263-280, 2002.
3. Zhang, C.L., Li, S., Yuan, Y., Zhang, W.X., Wu, T.H., Lin, L.W., Catalysis Letters,56, p.207, 1998.
4. Sayari, A., Liu, P., Microporous Materials, 12, p.149-177, 1997.
5. Ziolek, M., Nowak, I., Kilos, B., Sobczak, I., Decyk, P., Trejda, M., Volta, J.C., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, in press.
6. Khodakov, A.Y., Constant, A.G., Bechara, R., Zholobenko, V.L., Journal of Catalysis, 206, p. 230-241, 2002.
7. Z. Li, L.Gao, S. Zheng, Applied Catalysis A: General 236 (2002) 163-171.
8. E. Garbowski, H. Praliaud, Electronic Spectroscopy, chapiter 4, 61-89.
9. T. Klimova, M. Calderón, J. Ramirez, Applied Catalysis 240 (2003) 29-40.
10. E.L. Rodrigues, M.I. Souza, J.L.F. Monteiro, L.D. Fernandes, F.B. Noronha, V.T. da Silva, Anais do 12° Congresso Brasileiro de Catálise, pag. 621-626.
11. Cheng, M., Kumata, F., Saito, T., Komatsu, T., Yashima, T., Applied Catalysis A: General, 183, p. 199-208, 1999.Para artigos em revistas: R. Ling; M. Yoshida; P.S. Mariano *J. Org. Chem.* **1996,** *61,* 4439.

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

Preparação e Caracterização de um Adsorvente Zeolítico Para Remoção de H_2S do Gás Natural

Andressa M. Costa[1*], Gustavo H. A. C. Bezerra[2], Celmy M. B. M. Barbosa[1], Dulce M. A. Melo[2], Eduardo F. Sousa-Aguiar[3]

[1] Universidade Federal de Pernambuco – Campus Universitário, Recife – PE, 50740-521, andressagatis@yahoo.com.br*
[2] Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Campus Universitário, Natal – RN, 59078-970
[3] CENPES – Petrobras, UFRJ

Resumo-Abstract

O gás natural pode conter alguns contaminantes, dentre eles o enxofre sob a forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S), crítico no que se refere à poluição ambiental e à corrosão. Através da queima de GN, o enxofre é lançado na atmosfera na sua forma oxidada SO_2, sendo que este pode ser novamente oxidado a SO_3, que na presença de umidade forma ácido sulfúrico e precipita como chuva ácida. No Brasil, o uso de gás natural tem aumentado gradativamente, pois é um produto que pode substituir a gasolina e o diesel, podendo ainda ser usado na geração de energia elétrica. Visando atender às especificações de mercado, segurança, transporte e processamento posterior, o enxofre presente no gás natural deve ser total ou parcialmente removido de acordo com as exigências da Portaria nº 104 da Agência Nacional do Petróleo – ANP – de 08/07/2002. Sendo assim, o estudo e desenvolvimento de novos materiais que tenham capacidade de retirar impurezas de enxofre das correntes gasosas torna-se interessante. Neste trabalho, um adsorvente zeolítico Zn (5%)/NaY foi preparado e caracterizado. Também foi testada a sua capacidade de remoção de H_2S em leito fixo com condições estabelecidas de temperatura e pressão.

Palavras chave: Adsorção, Zeólita, Gás Natural, H_2S.

The natural gas can contain some contaminants, among them there is the sulphur as hydrogen sulfite (H_2S), critic if it relates to the atmosphere pollution and corrosion. Through the natural gas burning, the sulphur is launched into atmosphere in its oxidized form SO_2, and this can also be oxidized to SO_3 which in the presence of humidity forms sulfuric acid and precipitates as acid rain. In Brazil, the use of natural gas has increased gradually; therefore it is a product that can substitute the gasoline and diesel, and it can be used in the generation of electricity too. In order to attempt to the specifications of market, security, transport and posterior processing, the sulphur present in the natural gas must be total or partially removed in accordance with the requirements of Regulation nº 104 of the National Agency of Oil - ANP - of 08/07/2002. Being thus, the study and development of new materials that have capacity to remove sulphur impurities of gaseous streams becomes interesting. In this work, the zeolitic adsorbent Zn(5%)/NaY was prepared and characterized. Also its capacity of H_2S removal was tested in fixed bed reactor with established conditions of temperature and pressure.

Word key: Adsorption, Zeolite, Natural Gas, H_2S.

Introdução

O gás natural, composto principalmente por metano, pode conter alguns contaminantes, dentre os quais se destaca o enxofre que pode se apresentar sob a forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S), considerado crítico no que se refere à poluição ambiental e à corrosão. Através da queima de combustíveis, o enxofre é lançado na atmosfera na sua forma oxidada SO_2, sendo que este pode ser novamente oxidado a SO_3, que na presença de umidade forma ácido sulfúrico e precipita como chuva ácida. A magnitude dos problemas ocasionados pela chuva ácida pode ser vista em lagos sem peixes, árvores mortas, construções e obras de arte feitas a partir de rochas destruídas irreversivelmente.

O H_2S é um gás incolor, mais pesado que o ar, com odor desagradável. Ele pode ser usado na produção de sulfetos inorgânicos, ácido sulfúrico, compostos orgânicos sulfurosos, enxofre elementar dentre outros. É um gás altamente tóxico e irritante que atua sobre o sistema nervoso, olhos e vias respiratórias (1).

O teor de H_2S encontrado em diferentes reservatórios de gás é função da idade e da composição da rocha presente no mesmo. A presença de rochas contendo $CaSO_4$ ou FeS nos reservatórios causam aumento na quantidade de H_2S no gás natural. Essa quantidade pode variar de traços a 50% em volume, sendo em geral menor que 1% em volume (1).

A tendência mundial é trocar o óleo por gás natural. Já no Brasil, o uso de gás natural tem aumentado gradativamente, pois é um produto que pode substituir totalmente a gasolina e o diesel, podendo também ser usado na geração de energia elétrica (2).

O monitoramento da qualidade desse combustível se torna importante devido à exigência da Portaria nº 104 da Agência Nacional do Petróleo – ANP – de 08/07/2002 (3). A mesma estabelece que o teor de H_2S seja de no máximo 10 – 15 mg/m³ para o gás natural de origem nacional ou importado a ser comercializado em todo o território nacional.

Entende-se por adsorventes materiais sólidos que possuem superfície capaz de interagir seletivamente com compostos em fase fluida. Para que seja comercializado, o adsorvente deve possuir características como baixo custo, alta capacidade de adsorção, seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica, inércia química e reprodutibilidade (4).

Os adsorventes inorgânicos são bastante variados destacando-se a alumina ativada, sílica gel, argilas e as zeólitas.

Zeólitas são definidas como sólidos cristalinos microporosos com estrutura bem definida, constituídas de aluminosilicatos alcalinos e alcalinos-terrosos hidratados, podendo ocorrer naturalmente como minerais ou de forma sintética (5, 6). Possuem uma variedade de aplicações como na agricultura (fertilizantes), nutrição animal, catálise e refino de petróleo, tratamento de efluentes, purificação de gás natural, dentre outros (6).

O uso de zeólitas naturais como adsorventes para remoção de CO_2, SO_2 e H_2S de gás natural tem sido avaliado nos últimos anos (6). Pesquisas relatam a remoção de sulfeto de hidrogênio em mistura com gás hélio utilizando clinoptilolita em reator de leito fixo, com resultados satisfatórios para temperaturas menores que 600°C (7).

As argilas paligorsquita e dolomita também apresentam estudos que mostram suas capacidades de remoção de H_2S em gás natural. (8, 9).

Diversos são os estudos feitos com zeólitas sintéticas para remoção de compostos de enxofre em correntes gasosas, destacando-se as zeólitas 5A (10) e 13X (11).

Por tudo isso, torna-se interessante o estudo e desenvolvimento de novos materiais que tenham capacidade de retirar das correntes gasosas impurezas compostas de enxofre.

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar um adsorvente zeolítico Zn(5%)/NaY e testar a capacidade de remoção de H_2S em leito fixo com condições estabelecidas de temperatura e pressão.

Experimental

Adsorvente

O material de partida foi a zeólita NaY cedida pelo CENPES-PETROBRAS com razão Si/Al 5,6. A fim de confirmar a presença do teor de zinco no adsorvente, detectar a presença de contaminantes e conhecer a composição química, o adsorvente foi caracterizado depois de sua preparação, através das seguintes análises: espectrometria de absorção atômica, difração de raios-X (DRX) e adsorção de nitrogênio (caracterização textural – BET).

Preparação do Adsorvente Zeolítico

A zeólita, inicialmente foi seca em estufa a 120°C, durante 12 horas e em seguida, foi realizada a etapa de granulometria tendo sido separado material na faixa de 150-200 mesh, para utilização na preparação do adsorvente.

O processo de troca iônica foi realizado utilizando-se 50 g do adsorvente NaY e uma solução aquosa contendo 11,37 g/L de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ para obtenção da forma Zn(5%)/NaY. As condições da troca estão especificadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de realização da troca iônica com zinco.

Zn (%)	T (°C)	pH	Duração (min)
5,0	100	4,5	150

pH ajustado com solução de HNO_3 a 6%

Terminado o tempo de troca iônica foram efetuadas as etapas de filtração a vácuo, lavagem e secagem em estufa a 120°C por um período de aproximadamente 12 h.

A calcinação foi efetuada para obtenção da forma ZnO/NaY, em mufla a 550°C por 2 horas, utilizando-se uma taxa de 2°C/min. Após esta etapa deixou-se atingir a temperatura ambiente e armazenou-se o adsorvente em recipiente de vidro.

Teste de Adsorção

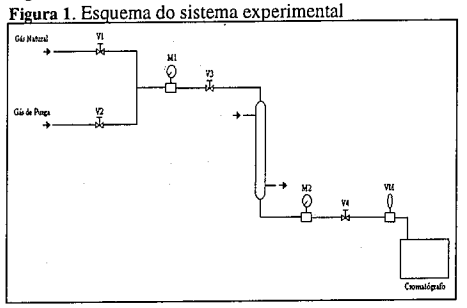
Os experimentos para remoção de H_2S presente no gás natural, feitos na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, foram realizados em uma coluna de adsorção

(nipple) medindo 7,0 mm de diâmetro e 35,7 mm de comprimento, construída com aço inoxidável 319 (Swagelok), pois gases com compostos sulfurosos apresentam propriedades corrosivas bem acentuadas. A linha de transmissão de carga é de PTFE, material que facilita a limpeza caso ocorra uma possível incrustação.

A massa de adsorvente utilizada no leito fixo foi de 500 mg sob a forma de pó.

O sistema em questão foi montado de acordo com a Figura 1.

Figura 1. Esquema do sistema experimental



A alimentação era proveniente de um cilindro de gás natural não tratado (mistura sintética de CH_4/H_2S na concentração de 100 ppm) fornecido pela White Martins, que possuía uma válvula reguladora de pressão (Vitor) a fim de evitar problemas com a corrosão e controlar as pressões de alimentação; a vazão de saída era controlada através de uma válvula micrométrica (Hooke). A temperatura da coluna foi mantida constante através de banho termostático da Automatic Systems Laboratories. O fluxo de gás admitido à coluna era monitorado com um medidor de fluxo digital ADM 1000 da Humonics, sendo esse de 30 mL/min, na pressão de 5,0 kgf/cm^2 e na temperatura de 23-24°C.

Para determinar a concentração de H_2S na saída do sistema, foi utilizado um cromatógrafo CG, modelo Varian CP-3800, com um detector PFPD (Pulsed Flame Photometric Detector) e uma coluna cromatográfica para a separação de compostos sulforosos presentes no gás natural do tipo CP Sil 5 CB Varian.

Resultados e Discussão

Análise Química

A quantidade de zinco incorporada (4,44%) foi bastante satisfatória.

Estudos de troca iônica de metais em zeólita Y indicam que íons de metal de transição estão na forma hidratada dentro das supercavidades da zeólita. Durante a calcinação, os íons migram para vários sítios de troca iônica (12). A baixa energia de hidratação do Zn^{2+} permite remoção de moléculas de água de hidratação facilitando o processo de troca. Este fato pode justificar a eficiência da incorporação do Zn^{2+} na zeólita NaY.

Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas obtidos após a análise de difração de raios-X estão apresentados nas Figuras 2 e 3. As análises foram realizadas em um intervalo de 2 a 100 graus com um tempo de varredura de 1 segundo.

Na Figura 2 observam-se picos típicos da zeólita NaY que servem como comparação para o adsorvente preparado.

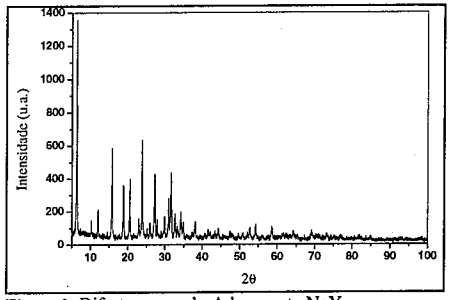


Figura 2. Difratograma do Adsorvente NaY

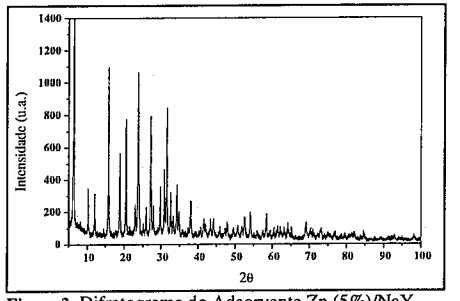


Figura 3. Difratograma do Adsorvente Zn (5%)/NaY

Com relação à presença de zinco no adsorvente preparado, identificou-se a presença de óxidos de zinco nos ângulos de 2θ de 30,5° a 70°, para a Figura 3.

Caracterização Textural

A realização das análises de adsorção de N_2 por BET no suporte e no adsorvente zeolítico preparado forneceu os resultados mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Área de BET do adsorvente zeolítico com zinco e da zeólita NaY.

Adsorvente	Área Superficial BET (m^2/g)
Zn(5%)/NaY	606,95
NaY	531,57

Analisando os resultados da Tabela 2 observa-se que houve um aumento na área de BET para o adsorvente Zn(5%)/NaY em relação à zeólita NaY, o que pode ter ocorrido provavelmente devido à desaluminização da zeólita, ou até mesmo à retirada de silicatos pelo zinco, presentes em grande quantidade (13).

Teste de Adsorção

Na curva de ruptura mostrada na Figura 4, observa-se que o tempo de ruptura para a zeólita Zn(5%)/NaY é de 120 minutos, quando começa a saturação do leito sendo os minutos seguintes marcados por um aumento da concentração na saída do leito até atingir o limite de saturação, próximo de 900 min com percentagem de remoção de enxofre de 95%. Os dados fornecidos por essa curva mostram ainda que nos primeiros 150 minutos de corrida a concentracao de H_2S na saida era de apenas 5 ppm.

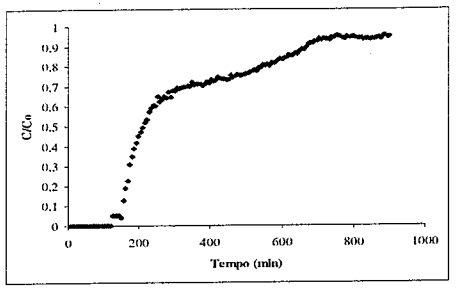


Figura 4. Curva de ruptura para o adsorvente Zn(5%)/NaY

Resultados reportados na literatura (8), obtidos em experimentos realizados nas mesmas condições de vazão do gás e temperatura (30 mL/min e 23– 24°C) utilizando-se dolomita tratada com di-isopropil-amina como adsorvente, mostraram que o tempo de ruptura obtido foi de aproximadamente 10 minutos, o tempo de saturação de 180 minutos e a percentagem de remoção de H_2S de 100%. Verifica-se então que o adsorvente Zn(5%)/NaY apresentou melhor desempenho em relação à dolomita tratada.

Conclusões

Diante da necessidade de remoção de H_2S presente no gás natural, a adsorção surge como alternativa para atingir os níveis mínimos de concentração exigidos desta substância, pela Agência Nacional de Petróleo.

No presente trabalho, foi preparado e caracterizado um adsorvente zeolítico com teor de zinco de 5% e comparado com outro adsorvente, com a finalidade de avaliar a sua capacidade de remoção do enxofre.

Algumas conclusões podem ser tiradas a partir dos resultados obtidos: a troca iônica realizada foi eficiente, visto que se obteve êxito com relação à quantidade de zinco incorporada; a difração de raios-X mostrou que não houve alterações na cristalinidade do material uma vez que a incorporação de zinco não gerou modificações estruturais no adsorvente zeolítico; a caracterização textural mostrou que o zinco incorporado ao suporte zeolítico gerou um aumento na área de BET provavelmente devido à desaluminização da zeólita, ou até mesmo à retirada de silicatos pelo zinco presentes em grande quantidade; o adsorvente zeolítico Zn(5%)/NaY apresentou um alto poder de remoção de H_2S, pois a concentração era de apenas 5 ppm nos primeiros 150 minutos, com tempo de saturação de 900 minutos e percentagem de remoção de H_2S de 95%.

O estudo da possibilidade de regeneração do material utilizado neste trabalho será feito utilizando HCl diluído que deslocará o H_2S permitindo que este saia por fluxo de dessorção.

Agradecimentos

ANP, CENPES-PETROBRAS, Laboratório de Combustíveis do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Física da UFPE, UFRN.

Referências Bibliográficas

1. Relatório Trimestral da Rede de Catalise Recat-11. *Argilas Paligorsquita e Dolomita Para Remoção de Metais Pesados e H_2S em Gás Natural.* Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2004.

2. C. C Reis. *Revista Rumos: Economia & Desenvolvimento Para os Novos Tempos.* Petróleo: Ele move o mundo, mas não é eterno. [Editorial]. Ano 28. N° 212. p. 30. Nov/Dez., 2003.

3. Regulamento Técnico ANP nº 3/2002. Portaria 104 ANP. Disponível em: http://www.anp.gov.br/../doc/petroleo/P104_2002.pdf - Data de acesso: 17/09/2004

4. A. L. M. Barros, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2002.

5. C. Gerry. *Zeolites Review. Industrial Minerals.* N° 149. February. 1980.

6. D. A. Holmes. *Zeolites. Industrial Minerals and Rocks*, 6th Edition, Society for Mining, Metalurgy and Exploration. Isac Litteton, Colorado, 1994.

7. Y. Sena *et al. Chemical Engineering and Processing.* 2002, 41, 785-792.

8. V. R. Silveira *et al.* in Anais do 5° Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Natal, 2004, 132-133.

9. G. H. A. C. Bezerra *et al.* in Anais do 5° Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Natal, 2004, 162-163.

10. G. Arun; G. Vivekanand; V. Nishith. *Chemical Engineering and Processing*. 2004, 43, 9-22.

11. J. R. Souza, Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002.

12. S Velu; X Ma; C Song, Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 5293.

13. A. L. M. Barros *et al.* in Anais do 2° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, 2002

13 º Congresso Brasileiro de Catálise

3º Congresso de Catálise do Mercosul

Preparação, caracterização e estudo da atividade catalítica de catalisadores de cobalto e níquel suportados na zeólita HZSM-12 na isomerização de n-hexano.

Anne M. Garrido Pedrosa[1,*], Marcelo J. B. Souza[2], Antonio O. S. Silva[3], Dulce M. A. Melo[1], Antonio S. Araujo[1].

[1]*Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, CP 1662, 59078-970, Natal, RN. *E-mail: annemgp@yahoo.com*

[2]*Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, 59078-970, Natal, RN.*

[3]*Universidade Salvador, UNIFACS, Departamento de Engenharia Química, Salvador, BA.*

Resumo-Abstract

Catalisadores bifuncionais de cobalto e níquel suportados na zeólita HZSM-12 foram preparados via impregnação por excesso de solvente a partir da zeólita ácida e de sais precursores dos metais. Todas as amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR, TG/DTA, adsorção de nitrogênio e determinação da densidade de sítios ácidos. Os perfis de redução dos metais na zeólita foram determinados por RTP. A atividade catalítica dos catalisadores bifuncionais foi avaliada através da reação modelo de isomerização do n-hexano. Os difratogramas de raios-X e os espectros infravermelhos indicaram que o processo de impregnação dos metais não mudou a estrutura da zeólita ZSM-12. A impregnação dos metais na zeólita ácida ocasionou um decréscimo na área microporosa devido a redução a acessibilidade aos microporos. Os perfis de redução dos metais indicaram que estes são reduzidos a aproximadamente 379 (Co) e 469 °C (Ni). Os ensaios para determinação da densidade de sítios ácidos indicaram a presença de n-butilamina adsorvida em sítios ácidos fracos, médios e fortes. Estes catalisadores foram ativos para isomerização do n-hexano com uma média seletividade a hidrocarbonetos ramificados.

Bifunctional catalysts of the cobalt and nickel supported on HZSM-12 zeolite were prepared by excess solvent impregnation from acid zeolite and salts precursor of metals. All the sample were characterized by DRX, FTIR, TG/DTA, nitrogen adsorption and determination of the acid sites densities. The profile of metals reduction in the zeolite were determined by TPR. The catalytic activity of bifunctional catalysts were study by model reaction of n-hexane isomerization. X-ray diffractogram and infrared spectra indicated that the impregnation process of metals not change the structure of the ZSM-12 zeolite. The impregnation of metals in the zeolite occasioned a decreased in the micropore area due to the reduction in the accessibility to micropores. Metal reduction profile indicated that are reducted at approximately 379 (Co) and 469 (Ni) °C. The teste for determination of acid sites densities indicated the presence of n-butylamine adsorbed on the weak, medium and strong acid sites. This catalysts were actives in the n-hexane isomerization with a medium selectivity to branched hydrocarbons.

Introdução

Catalisadores bifuncionais contendo metais ativos como platina, níquel ou cobalto suportado em zeólitas podem ser usados em diversas reações de interesse para a indústria do refino do petróleo e petroquímica (1). Em geral, a atividade e seletividade destes catalisadores bifuncionais dependem das propriedades ácidas, do sistema de poros do suporte, como também do poder desidrogenate do metal (2-4). Platina suportada em zeólitas do tipo ZSM-12 tem sido estudada em processos de isomerização de n-parafinas (4). Entretanto, dados sobre níquel ou cobalto suportado nesta zeólita ainda são raros. A zeólita ZSM-12 (Figura 1) é uma peneira molecular sintética que possui poros unidimensionais de abertura elíptica formados por 12 tetraedros TO_4, com

diâmetro de 5,7 x 6,1 Å (5). Essa zeólita tem se mostrado bastante vantajosa como componente do catalisador bifuncional em reações de isomerização. Estudos realizados por Gopal e colaboradores (4) sobre a isomerização do ciclopentano utilizando-se diferentes estruturas zeolíticas mostraram uma extensa desativação por coque em zeólitas tridimensionais bastante ácidas (do tipo Y) enquanto que zeólitas unidirecionais (do tipo ZSM-12) mostraram uma baixíssima taxa de desativação por coque.

As propriedades ácidas de catalisadores bifuncionais têm sido estudadas na literatura por diversas técnicas tais como TPD, TG e FTIR. A análise térmica tem sido aplicada para estudar as propriedades ácidas de catalisadores zeolíticos através da termodesorção de bases adsorvidas (6). Neste caso, a n-butilamina tem sido amplamente utilizada como molécula sonda na caracterização do caráter acido de catalisadores (6-7). O estudo da redutibilidade dos metais depositados no suporte tem sido realizado por redução por temperatura programada (TPR) (8).

Neste trabalho temos sintetizado os catalisadores HZSM-12, Co*/HZSM-12 e Ni*/HZSM-12 (M* = óxido metálico) e estudamos suas propriedades ácidas por termodessorção de n-butilamina via termogravimetria e a redutibilidade do cobalto e níquel via TPR. As técnicas de XRD e de FTIR foram usadas para investigar as propriedades estruturais dos catalisadores. As propriedades catalíticas dos catalisadores Co*/HZSM-12 e Ni*/HZSM-12 foram avaliadas através da reação modelo de isomerização do n-hexano.

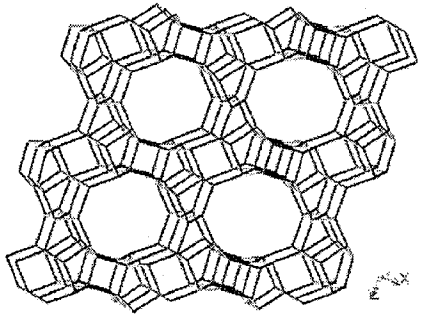


Figura 1. Estrutura da zeólita ZSM-12 mostrando os anéis de doze membros (12MR).

Experimental

Preparação e caracterização dos catalisadores

A zeólita HZSM-12 foi obtida por troca iônica a partir da zeólita sódica previamente sintetizada (9). A zeólita NaZSM-12 foi submetida a uma troca iônica com uma solução 1M de cloreto de amônio (3 refluxos de 250 mL de solução) a 70 °C por 1 hora. O material obtido foi filtrado, lavado, seco e calcinado a 500 °C por 2 horas sob fluxo de N_2 para remoção dos íons amônio e geração da zeólita HZSM-12. Os catalisadores Co*/HZSM-12 e Ni*/HZSM-12 foram preparados via impregnação por excesso de solvente usando 1 % de metal. Soluções de nitrato de cobalto e nitrato de níquel foram preparadas a partir dos respectivos sais utilizando álcool iso-propílico como solvente. Os sais precursores apresentaram boa solubilidade em álcool iso-propílico, que também foi escolhido devido a pouca polaridade, induzindo uma melhor adsorção dos íons de cobalto e níquel sobre a superfície dos suportes zeolíticos. Esses sistemas foram mantidos a 70 °C por 1 hora e em seguida as amostras foram submetidas a calcinação sob fluxo de ar 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} por 1 hora. As amostras HZSM-12 e M*/HZSM-12 (M = Co ou Ni) foram caracterizadas por DRX (Shimadzu XRD-6000), FTIR (ABB Bomem MB104), AA (Varian AA-175), TG/DTA (Perkin-Elmer TGA-7 e DTA-1700) e adsorção de nitrogênio (Quanta Chrome NOVA 2000). As propriedades ácidas das amostras foram investigadas por dessorção de n-butilamina. O catalisador bifuncional foi caracterizado por redução por temperatura programada. Os experimentos foram realizados em um reator de quartzo, utilizando-se uma mistura de H_2-Ar (1,55 % de H_2) como gás redutor e faixa de temperatura de 30 a 550 °C.

Atividade catalítica dos catalisadores bifuncionais

A ativação dos catalisadores contendo os metais cobalto e níquel foram realizadas "in situ". Antes da reação estes foram submetidos a um processo de redução em atmosfera de H_2 com fluxo de 30 mL min^{-1} a 450 °C por 5 horas. Os testes catalíticos foram realizados em um micro-reator de leito fixo sob fluxo continuo. O hidrocarboneto utilizado para exemplificar a carga de isomerização foi o n-hexano. A alimentação da carga no reator foi realizada borbulhando o n-hexano contido num saturador a 30 °C com uma mistura de H_2/N_2 (5% de H_2) a 30 mL min^{-1}. Em seguida a carga obtida foi direcionada ao reator através de uma linha aquecida a 100 °C. A isomerização do n-hexano foi realizada na faixa de temperatura de 300 a 380 °C em um leito com cerca de 200 mg de catalisador, sob pressão atmosférica. Os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo a gás CG17A acoplado a um espectrômetro de massas QP-5000 da Shimadzu.

Resultados e Discussão

Na Figura 2 podem ser vistos os difratogramas de raios-X das amostras HZSM-12, Co*/HZSM-12 e Ni*/HZSM-12 (Co* ou Ni* = óxidos de cobalto ou de níquel). Estes difratogramas apresentam uma intensa reflexão a 2θ = 20,94° relativo ao plano (310) da ZSM-12. Outras duas principais reflexões também foram observadas com 2θ e respectivos índices de Miller a 7,55° (101) e 8,95° (201). Na verdade, essa linha de difração em 2θ a 7,55° é fortemente resolvida em um dublete, o que é característico para zeólitas com estrutura do tipo ZSM-12 (10-11). Todos os picos foram indexados como uma célula unitária monoclínica, grupo C2/c e com uma estrutura do tipo Mobil twelve (MTW) (12-13). Em geral, pode-se observar que após a impregnação dos metais o número de picos de difração não mudaram, o que indica que nenhuma transformação cristalina ocorre. Embora a impregnação dos metais não tenha provocado mudanças na estrutura da zeólita, após esses tratamentos pode ter ocorrido pequenas mudanças nos parâmetros de rede. A presença das fases dos óxidos de cobalto e níquel não foram observadas devido a pequenas concentrações desses metais no suporte. De acordo com a análise química, foram obtidos catalisadores bifuncionais com teores de 1,3 % de cobalto para Co*/HZSM-12 e 1,2 % de níquel para Ni*/HZSM-12.

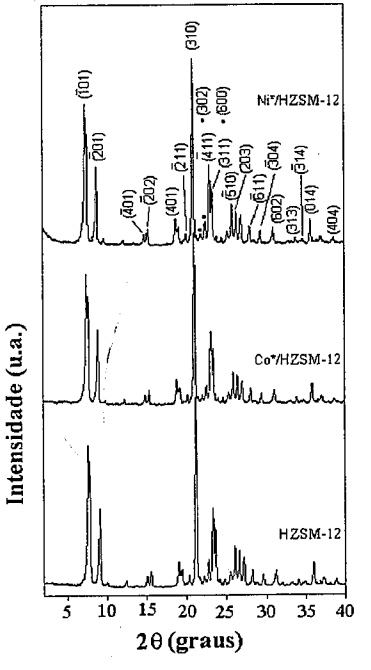


Figura 2. DRX para os catalisadores ZSM-12.

Na Figura 3 podem ser vistos os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras ZSM-12. As bandas referentes às vibrações internas dos tetraedros TO_4 e as referentes às ligações entre os tetraedros foram observadas nas zeólitas estudadas. A vibração em 1223-1085 cm^{-1} observada em todos os espectros das zeólitas ZSM-12 pode ser atribuída a estiramento assimétrico dos tetraedros TO_4 (T = Si, Al). As vibrações a 820-650, 600-560 e 542-470 cm^{-1} são atribuídas as ligações T-O. Os espectros das zeólitas HZSM-12, Co*/HZSM-12 e Ni*/HZSM-12 são muito similares, o que indica que durante a impregnação dos metais não ocorre nenhuma modificação estrutural.

De acordo com os resultados da analise térmica, foram observados dois eventos de perda de massa: o primeiro atribuído a liberação de moléculas de água das cavidades das zeólitas e o segundo atribuído a perda de hidroxilas estruturais. Os processos de desidratação e perda de hidroxilas foram observados na curva DTA por dois picos endotérmicos.

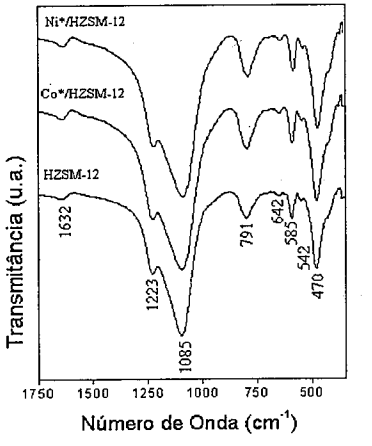


Figura 3. Espectros FTIR para os catalisadores ZSM-12.

Os resultados da área total (S_t), área externa (S_{ext}) e área microporosa (S_{mp}) dados em m^2 g^{-1} (Tabela 1) indicaram que a síntese dos catalisadores bifuncionais foi acompanhada por uma diminuição na área total devido a uma queda no valor da área microporosa o que pode ser atribuído a presença de espécies de alumínio nos poros da zeólita (geradas após a calcinação) e também a presença de partículas do óxido metálico dentro dos poros e canais da zeólita.

Tabela 1. Propriedades dos catalisadores ZSM-12.

Catalisadores	S_t	S_{ext}	S_{mp}	V_p ($cm^3 g^{-1}$)
HZSM-12	265.3	51.2	214.1	0.11
Co*/HZSM-12	209.0	15.4	193.6	0.10
Ni*/HZSM-12	221.4	16.6	204.8	0.10

As propriedades acidas das amostras ZSM-12 foram avaliadas por desorção de n-butilamina. A Figura 4 mostra as curvas TG/DTG para desorção de n-butilamina a partir dos catalisadores HZSM-12, Co*/HZSM-12 e Ni*/HZSM-12. As curvas TG/DTG sugerem que a desorção de n-butilamina ocorre em duas etapas: (i) 100-340 °C devido a eliminação da n-butilamina adsorvida centros ácidos de força fraca e (ii) 340-550 °C devido a eliminação da n-butilamina adsorvida centros ácidos de força média + forte. A completa desorção de n-butilamina ocorre a temperaturas similares para as amostras ZSM-12, indicando que a incorporação de diferentes íons no suporte HZSM-12 praticamente não muda a força dos sítios. A densidade de sítios ácidos total foi estimada considerando que 1 mol de n-butilamina é adsorvida em 1 mol de sítios ácidos da ZSM-12. Usando os dados termogravimétricos é possível estimar a acidez total da amostra em unidades de mmol de sitio por grama de zeólita. A densidade de sítios ácidos por grama de zeólita foi correlacionada com a força do sítio (fraco, médio ou forte) o qual geralmente é atribuído de acordo com a faixa de temperatura de dessorção de n-butilamina (9, 14-15). A Tabela 2 mostra informações quantitativas sobre as propriedades acidas dos catalisadores. De acordo com esses dados pode-se observar que para as zeólitas M*/HZSM-12 (M* = óxido metálico de Co e Ni) a densidade de sítios ácidos fortes é menor do que para a zeólita HZSM-12. Esta diminuição na capacidade de adsorção da n-butilamina é devido a um efeito parcial de bloqueio do sistema de poros da zeólita HZSM-12 o qual é resultado da presença de partículas de óxido metálico dentro do sistema de poros da zeólita. Este parcial bloqueio do sistema de poros também é atribuído aos processos de perda de alumínios da estrutura durante as calcinações, os quais causam uma pequena diminuição na densidade de sítios ácidos. Essa diminuição na densidade de sítios ácidos fortes também pode ser atribuída a parciais trocas iônicas entre Ni e Co com os prótons H^+ da zeólita acida.

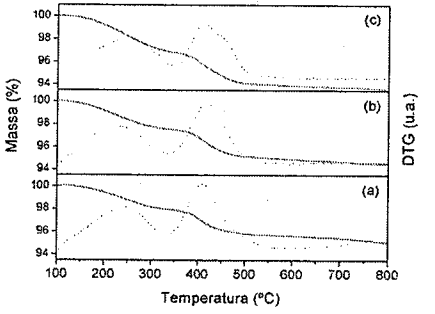


Figura 4. Curvas TG/DTG para desorção de n-butilamina das zeólitas ZSM-12; onde: (a) HZSM-12; (b) Co*/HZSM-12 e (c) Ni*/HZSM-12.

Tabela 3. Propriedades acidas das zeólitas ZSM-12, onde ΔT = faixa de temperatura, δ = acidez e HZ = HZSM-12.

Amostras	Sitios fracos		Sitios médio + fortes		δtotal (mmol/ g_{cat})
	ΔT (°C)	δ	ΔT(°C)	δ	
HZ	103-339	0.464	339-546	0.473	0.937
Co*/HZ	105-334	0.365	334-531	0.444	0.809
Ni*/HZ	103-324	0.307	324-518	0.421	0.729

A Figura 5 mostra os perfis de redução dos metais obtidos pelos experimentos RTP para os catalisadores Co*/HZSM-12 e Ni*/HZSM-12. Foram observados picos de redução a temperaturas intermediárias para os catalisadores bifuncionais. O catalisador Co*/HZSM-12 mostrou dois picos para a redução do metal, os quais aparecem a 379 e 472 °C. O catalisador Ni*/HZSM-12 mostrou apenas um pico para redução do metal (T = 469 °C). A redução do metal em ambos casos é dependente da localização dos cations na zeólita e sua interação com o suporte. Os valores médios de temperatura para redução dos metais indicam que as partículas metálicas estão provavelmente localizadas no sistema de canais 12MR. Os picos RTP mostrados na amostra Co*/HZSM-12 pode ser atribuído a redução do óxido Co_3O_4 formado durante a síntese do catalisador bifuncional e o pico mostrado na amostra Ni*/HZSM-12 é devido a redução do óxido de níquel formado durante a síntese do catalisador bifuncional. A reação estequiométrica total pode ser escrita como $Co_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Co + 4H_2O$ e $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$.

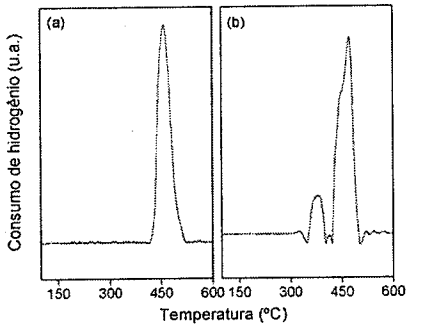


Figura 5. Perfis RTP para os catalisadores (a) Ni*/HZSM-12 e (b) Co*/HZSM-12.

Os catalisadores Co*/HZSM-12 e Ni*/HZSM-12 foram testados na reação de isomerização do n-hexano. As analises via CG-MS mostrou que os produtos de reação consistem de produtos de isomerização (isômeros C6) e produtos de craqueamento (principalmente etano e propano). A dependência da conversão total em relação a temperatura de reação pode ser visto na Figura 6 para os dois catalisadores bifuncionais. Pode-se observar que com o aumento da temperatura de reação há um aumento na conversão total em ambos catalisadores bifuncionais. Em geral o catalisador bifuncional contendo cobalto apresentou uma maior conversão total. Os resultados também mostram que os catalisadores bifuncionais em estudo têm força acida suficiente para isomerizar o n-hexano, entretanto a alta temperatura de reação requerida para a formação dos íons carbônio, promove também as reações de craqueamento e, portanto diminui a seletividade dos catalisadores bifuncionais para os produtos de isomerização (Figura 7). Como pode ser visto na Figura 7, o catalisador bifuncional Ni*/HZSM-12 é mais seletivo a isômeros do C6 do que o catalisador bifuncional Co*/HZSM-12. Isso pode estar relacionado com a diferente acidez e área microporosa destes catalisadores bifuncionais. Embora o catalisador Co*/HZSM-12 tenha uma menor área microporosa do que o catalisador Ni*/HZSM-12, os resultados de acidez mostrados na Tabela 2 indicam que o catalisador de cobalto tem uma maior densidade de sítios ácidos do que o catalisador contendo níquel. Portanto, a menor seletividade a produtos de isomerização e maior atividade catalítica está diretamente relacionada com uma maior acidez.

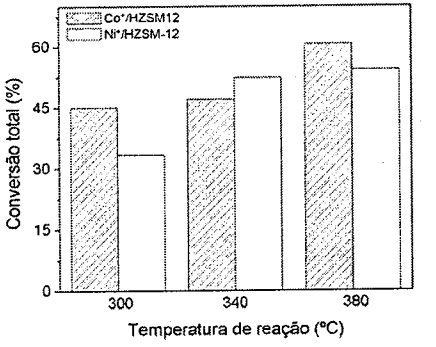


Figura 6. Conversão total do n-hexano sobre os catalisadores Co*/HZSM-12 e Ni*/HZSM-12.

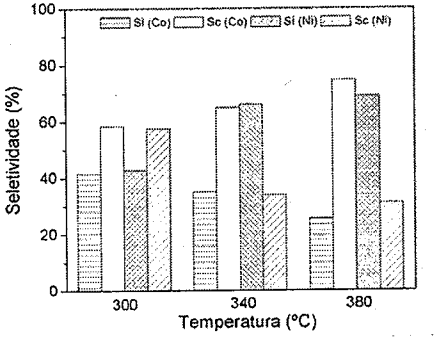


Figura 7. Seletividade a isômeros do hexano (Si) e a produtos de craqueamento (Sc) sobre os catalisadores Co*/HZSM-12 (Co) e Ni*/HZSM-12 (Ni).

Conclusões

Catalisadores bifuncionais de cobalto e níquel suportados na zeólita HZSM-12 foram preparados e caracterizados. De acordo com os resultados de DRX e FTIR todos os catalisadores em estudo exibiram os principais picos de difração de raios-X e bandas de absorção na região do infravermelho característica de zeólitas com estrutura ZSM-12. Embora a impregnação dos metais no suporte acido não tenha mudado a sua estrutura, este procedimento provocou uma diminuição na área microporosa. Neste caso isso ocorre devido a redução a acessibilidade aos microporos. Os perfis de redução dos metais mostraram um único pico de redução para o níquel e dois picos de redução para o cobalto. Os dois picos de redução do cobalto estão relacionados com a espécie Co_3O_4 formada a qual requer dois estágios de

redução para esse espinélio (o qual apresenta cobalto +2 e +3). Os ensaios para determinação da densidade de sítios ácidos indicaram a presença sítios ácidos fracos, médios e fortes em todos os catalisadores. Entre os catalisadores bifuncionais, o Co*/HZSM-12 mostrou uma maior densidade de sítios ácidos. Estes catalisadores foram ativos para isomerização do n-hexano. Os testes catalíticos correlacionados com os ensaios de acidez indicaram uma relação direta entre acidez e atividade. Logo, o catalisador mais ácido (Co*/HZSM-12) mostrou uma maior conversão, porém uma menor seletividade a produtos de isomerização. Em geral, os catalisadores em estudo apresentaram resultados de atividade e seletividade similares (porem menores) do que catalisadores do tipo Pt/HZSM-12 estudados por Gopal e colaboradores (4).

Agradecimentos

Os autores agradecem a Agência Nacional do Petróleo (MCT/MME/PRH/ANP-30) e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. K. Tanabe; W.F. Hölderich *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, *181*, 399.
2. A. Lugstein ; A. Jentys ; H. Vinek *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, *176*, 119.
3. H. Yasuda; T. Sato; Y. Yoshimura; *Catal. Today* **1999**, *50*, 63.
4. S. Gopal; P.G. Smirniotis *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *8544*, 1.
5. J. Weitkamp *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175.
6. S.J. Kulkarni; C.V. Kavedia *Thermochim. Acta* **1994**, *246*, 71.
7. A.M. Garrido Pedrosa; M.J.B. Souza; D.M.A. Melo; A.G. Souza; A.S. Araújo *J. Therm. Anal. Cal.* **2005**, *79*, 439.
8. M. Afzal; G. Yasmeen; M. Saleem; J. Afzal *J. Therm. Anal. Cal.* **2000**, *62*, 277.
9. A.M.G. Pedrosa, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.
10. R.B. LaPierre; A.C. Rohrmann; J.L. Schlenker; J.D. Wood; M.K. Rubin; W.J.Rohrbaugh *Zeolites* **1985**, *5*, 346.
11. I. Kinski; P. Daniels; C. Deroche; B. Marler; H. Gies *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, *56*, 11.
12. C.A. Fyfe; H. Gies; G.T. Kokotailo; B. Marler; D.E. Cox *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3718.
13. W. M. Meier; D. H. Olson; C. Buerlocher, *Atlas of zeolite structure types*, Elsevier, New York, 1996.
14. S.J. Kulkarni; C.V. Kavedia; *Thermochim. Acta* **1994**, *246*, 71.
15. A.O.S. Silva; M.J.B. Souza; J.M.F.B. Aquino; V.J. Fernandes Jr.; A.S. Araujo *J. Therm. Anal. Cal.* **2004**, *75*, 699.

Preparation and characterization of Na-AlMCM-41 catalytic material as a polyaniline host

Oscar A. Anunziata*, Marcos B. Gómez Costa

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: oanunziata@scdt.frc.utn.edu.ar

Resumo-Abstract

Composites de PANI/MCM-41 fueron obtenidos por técnicas de polimerización in-situ. La polimerización oxidativa in-situ fue llevada a cabo a través de dos procedimientos, difiriendo en el tiempo de polimerización y en condiciones estáticas o de mezcla. Estudios de espectroscopía FTIR y espectrofotometría UV-Vis indicaron que un mayor tiempo de polimerización y condiciones estáticas nos permitieron obtener principalmente polianilina en su forma emeraldina sobre el hospedaje. La isoterma de adsorción de N_2 del composite PANI/MCM fue similar al de la MCM, sin embargo el cambio en la transición de saturación a menores presiones parciales muestra que los canales de la MCM son mas angostos y están ocupados por PANI. Estudios de conductividad muestran que PANI/Na-AlMCM-41exibe un comportamiento semiconductor a temperatura ambiente y su conductividad fue de $7.0x10^{-5}$ S cm^{-1}, menor que la de la PANI pura. La conductividad de PANI/Na-AlMCM-41 muestra un incremento cuando la temperatura se incrementa. Mediciones de magnetización a temperatura ambiente confirmaron que el nanocomposite presenta un comportamiento paramagnético y a bajas temperaturas el composite llegó a ser diamagnético.

PANI/MCM-41 composites by an in-situ polymerization technique have been synthesized. The oxidative in-situ polymerization was carried out by two procedures, differing in the polymerization time and in static or stirring conditions. Studies of infrared spectroscopy and Uv-Vis spectroscopy indicated that the higher the polymerization time under static condition, allowed the preparation of polyaniline in emeraldine form onto the host. The N_2 isotherm of the PANI/MCM indicated that the shape was similar to MCM, but the shift of to saturation transition to lower partial pressure shows that the channels narrower, probably because of the occupation by PANI. Conductivity studies shows that PANI/Na-AlMCM-41 exhibits semiconductor behavior at room temperature and its conductivity was $7.0x10^{-5}$ S cm^{-1}, smaller than pure polyaniline. PANI/Na-AlMCM-41 conductivity shows an increase as temperature increases. Magnetization measurements at room temperature confirmed that the nanocomposite has paramagnetic behavior; at lower temperatures the composite became diamagnetic.

Introduction

Na-Al-MCM-41 belongs to the M41S, which is the collective name for a family of crystalline mesoporous molecular sieves with a regular and well-defined mesoporous system. Due to its regular pore structure and pore shape, MCM-41 has attracted considerable interest as a model substance for sorption of various gases and vapors (1). Processing information at molecular level is an intriguing and important challenge. Efforts to create electronic functions and devices based on molecules instead of bulk semiconductors are inspired by the anticipated enormous increase in computing speed and storage density. Mesoporous molecular sieves type MCM-41 with a hexagonal packed array of channels and a narrow pore size distribution (2, 3) offer unique opportunities for the preparation of new nanostructure composite materials. Therefore, the encapsulation of nanosized conducting polymer filaments such as polyaniline into the channels of MCM-41 mesoporous aluminosilicate host, would permit the feasibility of using mesoporous materials as nanometer-scale for electronic devices (4-6).

Polyaniline/montmorillonite composite was synthesized by an electrochemical method by Yang and Chen (7) and the structural changes and the effects of

physical properties of this nanocomposite were studied by Lee et al. (8). Choi et al. (9), synthesized polyaniline over mesoporous silica Si-MCM-41 to obtain polyaniline/Si-MCM nanocomposite and its physical properties were measured using an X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy and N_2 adsorption isotherm. Li et al. (10) synthesized conducting polyaniline (PANI) in mesoporous silica SBA-15; XRD, N_2 adsorption-desorption, and IR studies confirmed the existence of polyaniline in the channels of SBA-15 hosts and the variation on impedance of PANI/SBA-15 composites at different relative humidity levels was reported. Other materials are used as a support of polyaniline, e. g. metal sulfides CdS and Cu_2S (11), Fe_3O_4 (12), carbon nanotubes (13), V_2O_5 (14), SiO_2 and Al_2O_3. In this work we studied the aniline polymerization on a mesoporous aluminosilicate (Na-AlMCM-41) that conferred unique properties to the composite. This work is another contribution in the field of nanomaterials.

In this way, the study of the aniline in-situ polymerization onto the MCM-41 host results very important. Polyaniline (PANI) can be synthesized in-situ (within the host) by polymerization with ammonium peroxydisulfate, after the formation of the aniline hydrochloride. The PANI/Na-AlMCM-41 composite was characterized by FT-IR spectroscopy on self-supporting wafers, by Uv-Vis spectroscopy and N_2 adsorption. Magnetization studies were carried out at low temperatures and the conductivity studies were performed at different temperatures.

Thus, the goal of the present work is to synthesize PANI/Na-AlMCM-41 composites, with semiconducting properties, by in-situ polymerization techniques contributing to the understanding of the aniline adsorption mode onto de host and its influence in the final composite material.

Experimental

The nanomaterial, synthesized in our laboratory, and the aniline adsorption onto Na-AlMCM-41 were studied and characterized as we reported in previous papers (15-17).

The aluminum-containing mesoporous materials (Na-AlMCM-41) used in this work has the following molar composition of the gels: Si/Al= 20, TMAOH/Si= 0.3, DTMABr /Si= 0.2, water/Si= 60. The sodium form of the Al-MCM-41 was characterized by TPD, XRD, FT-IR, nitrogen adsorption and Solid State MAS-NMR spectroscopy (16, 17).

Na-AlMCM-41 sample, dehydrated at 400°C under vacuum (10^{-5} Torr) for 4 h was exposed to equilibrium vapors from liquid aniline at 60°C (6 Torr) for 24 h.

Aniline was polymerized to produce pure PANI in solution in order to obtain the best reaction conditions to polymerize aniline onto Na–AlMCM-41. Hence, the oxidative in-situ polymerization was carried out in two original procedures:

1- 50 mg of aniline-adsorbed nanomaterial were mixed with 0.5 M HCl in a beaker with continuous stirring to obtain the aniline hydrochloride. After, the oxidant (ammonium peroxydisulfate 0.225 M) was added. The reaction takes less than 1 h at 0 °C with stirring. The material was filtered and washed with 50 ml of 0.2 M HCl and with distilled water; finally, it was dried at 60 °C. PANI/Na-MCM41 obtained by this procedure is denoted as sample A.

2- The procedure was carried out without stirring. The time of polymerization was longer than the first technique. A 0.5 M HCl was added to 50 mg of aniline-adsorbed material in a beaker to obtain the aniline hydrochloride. Then, the oxidant (ammonium peroxydisulfate 0.225 M) was added. At 0 °C the solution was slightly mixed, maintain in a static condition for 5 h. It was filtered and washed with 50 ml of 0.2 M HCl and distilled water, drying at 60 °C. PANI/Na-MCM41 synthesized by this procedure is denoted as sample B.

FT-IR spectra were performed in a Jasco FTIR-5300 equipment (99% of accuracy and a 4 cm^{-1} resolution), and the Uv-Vis spectra in a Jasco 7800 Uv/Vis spectrophotometer. Nitrogen adsorption of the samples was measured with and ASAP 2010 Micromeritics apparatus. The Magnetic measures were carried out in VSM equipment (Vibrant Sample Magnetometer), at low temperatures. The cryostat, works in the range of temperatures from 300 K to 84 K with liquid air. Electrical conductivity measurements were performed using pellets and a four-probe technique improving the contacts with a gold layer.

Results and discussion

Before the in-situ polymerization, aniline adsorption on Na-AlMCM-41, has been characterized by thermo-infrared spectroscopy, temperature programmed desorption (TPD) and differential thermal analysis methods. Aniline would be mostly bound to mesostructure through weak π interactions. If the mesostructure contains adsorbed water, the co-adsorption of aniline could occur by weak hydrogen bonding through surface water molecules (15).

These features would indicate that MCM-41 would be capable to locate the in-situ polymerization.

FTIR studies of pure PANI

The FTIR spectrum of pure PANI (figure 1), synthesized in our laboratory, shows intense bands from 900 to 1800 cm^{-1}, which are characteristic of PANI [13, 14]. It shows bands assigned to quinone stretching (N=Q=N) and benzene ring deformation at 1584 cm^{-1} and 1490 cm^{-1}, respectively. The identified bands are shown in table 1; these bands are in agreement to the previous works [13-14, 18-19].

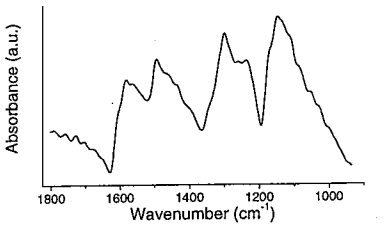


Figure 1. PANI FT-IR spectrum in the range 900 - 1800 cm^{-1}. Wafer of PANI (0.05% w/w) mixed with KBr.

Table 1. FTIR absorption characteristics bands of Pure PANI, sample A and sample B, cm^{-1}:

Assignation	Band position, Wavenumber, cm^{-1}			
	Literature data	PANI	Sample A	Sample B
Protonated water [a]	1700	-	1695	-
Neutral water + overtone Si-O [a]	1630-1635	-	1635	1635
Quinone stretching (N=Q=N) [b,c]	1580-1590	1584	1586	1586
Stretching ring (Quinone) [b]	1540-1570	1559	-	-
C=N stretching + C-C stretching [b]	1480-1522	-	1512	1512
C-C Benzene ring stretching [a, b, c]	1490-1510	1490	1495	1495
CN Stretching + CH bending (quinine) [b]	1290-1300	1300	-	1304
C-N stretching + C-C stretching [b]	1214-1288	1259	-	-
Q=N-B, B-NH-B or C-H (coupled to the carbon backbone) [c]	1550-1560	1150	-	-
Not identified. Not present on pure PANI spectrum.	-	-	1373	1373
	-	-	1423	1336

[a] ref. (15), [b] ref. (14), [c] ref. (19)

3.2 FTIR studies of PANI/Na-AlMCM-41

Figure 2 shows infrared spectra in the region of 1300-1800 cm^{-1} for the polymerized material, PANI/Na-AlMCM-41(sample A), Na-AlMCM-41 and the subtracted spectrum (PANI/Na-AlMCM-41 - Na-AlMCM-41). The FT-IR absorption bands of pure PANI showed above, allowed us to identify some specific PANI/Na-AlMCM-41 bands at 1695, 1635, 1586, 1512 and 1495 cm^{-1} (see table 1).

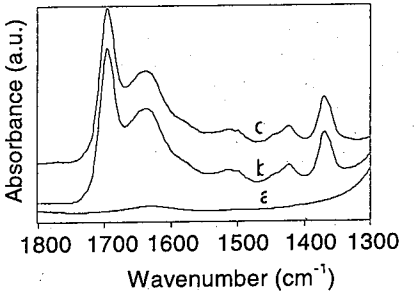


Figure 2. FT-IR spectra of: a) Na-AlMCM-41, b) PANI/Na-AlMCM-41(sample A) and c) The subtracted curve (PANI/Na-AlMCM-41 - Na-AlMCM-41) in the range 1300-1800 cm^{-1}.

The FT-IR spectrum of sample B shows bands with stronger intensity at 1586 and 1495 cm^{-1} and others weaker at 1635, 1373, 1336, 1512 and 1304 cm^{-1} are found (see Figure 3). Some of the identified bands are shown in table 1.

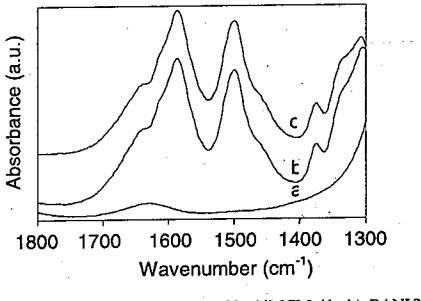


Figure 3. FT-IR spectra of: a) Na-AlMCM-41, b) PANI/Na-AlMCM-41(sample B) and c) the subtracted curve (PANI/Na-AlMCM-41 - Na-AlMCM-41) in the range 1300-1800 cm^{-1}.

It could be observed adsorbed water over the material on the spectra of the Na-AlMCM-41 at 1635 and 1695 cm^{-1}. The bending mode for water adsorption appears about 1630 – 1635 cm^{-1}. However, there is a band due to the Si-O stretching overtone vibration of AlMCM-41 framework near to this frequency (16, 17) and therefore,

both vibrations would be overlapped (15). An absorption band at 1695 cm^{-1}, which characterizes protonated water clusters, such as H_3O^+ or $H_5O_2^+$ ions (20), it could be originated from water molecules dissociation physically adsorbed on the material.

FT-IR spectra of samples A and B showed some characteristic bands of pure PANI, i.e., the band at 1586 cm^{-1} (Stretching Quinone ring N=Q=N), but others shift, 1495 cm^{-1} in the composite, 1490 cm^{-1} in pure PANI, (belonging to benzene ring deformation). PANI composite bands shift with respect to pure PANI due to the interaction of PANI with the host.

The adsorption band at 1620-1622 cm^{-1} characteristic of free N-H_2 group was not detected for both samples, indicating that aniline is not found as free specie in nanocomposites (15).

It is possible that the PANI–Host (PANI-Na-AlMCM-41) interactions could be responsible to unidentified peaks showed in table 1.

Figure 4 shows experimental and deconvoluted data of FTIR spectra for PANI/Na-AlMCM-41 samples in the region from 1500 to 1800 cm^{-1}. Figure 5 shows the FTIR results in the region of 1300 to 1550 cm^{-1}.

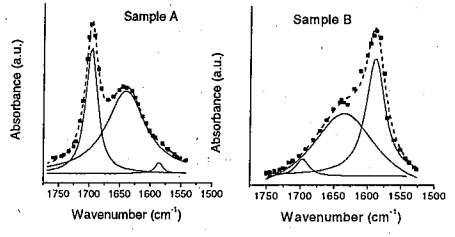


Figure 4. FT-IR spectra in the range 1500-1800 cm^{-1}: 1) sample A; 2) sample B. Experimental data (■), curve fit (dash lines) and deconvoluted spectrum (solid lines).

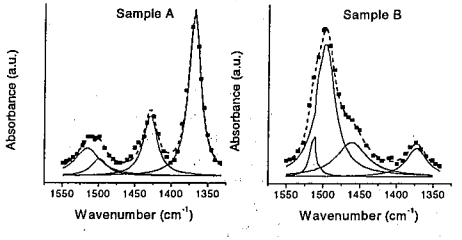


Figure 5. FT-IR spectra in the range 1300-1550 cm^{-1}: 1) sample A; 2) sample B. Experimental data (■), curve fit (dash lines) and deconvoluted spectrum (solid lines).

Curve fitting calculations were useful for determining bands locations and their areas and fitting confidence was χ^2= 0.008 and R^2= 0.98. In figure 4, IR vibrations bands due to water and a quinone stretching (N=Q=N) are observed at 1695, 1635 and 1586 cm^{-1} respectively, for sample A and B. In figure 5 four bands are observed, a C=N Stretching + C-C stretching and a C-C benzene ring stretching at 1512 and 1495 cm^{-1}, respectively, and others two bands are not present in the pure PANI spectrum, for sample A and B. Area ratios of the band attributed to the quinone stretching (N=Q=N) (1586 cm^{-1}) and the C-C benzene ring stretching (1495 cm^{-1}) were 1.6 for sample A, and 1.2 for sample B.

The general composition of the polyaniline is shown in figure 6a. The decrease in the previously mentioned relation indicates that there is more polyaniline in an emeraldine conductor salt which chemical formula is shown in figure 6b.

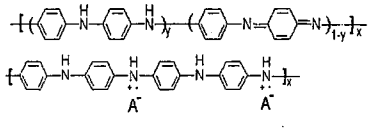


Figure 6. Polyaniline Composition (PANI): a) general; b) emeraldine conductor salt.

Uv-Vis studies of PANI/Na-AlMCM-41

Samples A and B were extracted with DMSO (Dimethyl Sulfoxide), and pure PANI was dissolved in DMSO. The Uv-Vis spectrum of PANI shows characteristic maxima (λ_{max}) at 325 nm, and 600 nm (figure 7). The first absorption band corresponds to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of the polymer backbone benzene rings, while the second is usually ascribed to an excitation, located in the quinone ring (N=Q=N), arising from charge transfer from the adjacent benzene rings, with each side contributing half an electron of average (21). Quinone ring (600 nm) and benzene ring (325 nm) λ_{max} intensity ratio was 1.6 for sample A, and 1.2 for sample B, in agreement with results obtained by FTIR spectroscopy.

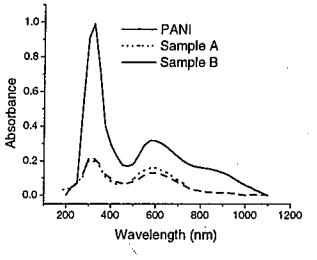


Figure 7. Uv-Vis spectrum of the pure PANI dissolved in DMSO and the PANI extracted with DMSO from samples A and B.

N_2 adsorption isotherms of Na-AlMCM41 and PANI/Na-AlMCM41 composite

The N_2 adsorption–desorption isotherms curves for the samples are shown in figure 8. The curve for the Na-AlMCM-41 material is a typical reversible type IV adsorption–desorption isotherm and very similar for PANI/Na-AlMCM-41 composite (sample B). The adsorption for Na-MCM41, at low relative pressure (p/p_0<0.3) is from the monolayer adsorption of nitrogen on the wall of the mesopores and does not imply the presence of any micropores.

As the relative pressure increases (p/p_0), the isotherms exhibit sharp inflection, which is characteristic of capillary condensation within uniform mesopores, where the p/p_0 position of the inflection point is related to the diameter of the mesopore. Furthermore, the sharpness of the isotherm in range 0.3<p/p_0<0.4 corresponds to uniformity of mesopore size. The similarity of the isotherm shapes (host and guest + host) suggest that the tubular structure of the host is maintained after de aniline polymerization. The intrachannel polymerization of aniline was probed by nitrogen sorption. The isotherm of the PANI/Na-AlMCM-41 shows a residual pore volume of 0.58 ml per gram of MCM host, whereas the volume of the empty host is about 0.81 ml/g. According to Wu et al. (5), if we assume a PANI density of 1.3 g/ml, and the volume reduction in PANI/Na-AlMCM-41 is = 0.23 ml/g, the loading of PANI is about 0.32 g/g corresponding to the change in porosity, closely correspond with 30 % of weight lost from PANI-Na-AlMCM-41 obtained by a TGA thermogram of the composite (not showed).

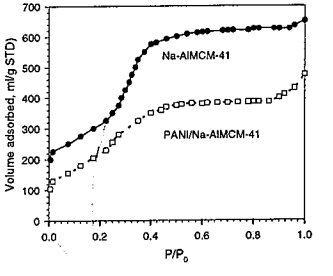


Figure 8. Nitrogen sorption isotherm of Na-AlMCM-41 and PANI/Na-MCM-41 (sample B) Volume normalized to standard temperature and pressure, P_0= 1 atrm.

Conductivity and magnetization studies of PANI/Na-AlMCM-41

Conductivity and Magnetization studies were performed on the composite PANI/Na-AlMCM-41, sample B. Sample conductivity was examined using a pressed wafer of the composite improving the contacts with a gold layer. The measurements take place in an oven with a temperature ramp from 300 K to 425 K. Temperature dependence of the conductivity exhibits semiconductor behavior.

The nanocomposite resistance PANI/Na-AlMCM-41 at room temperature (300 K) is 4730 Ω. The sample conductivity at that temperature is about 7.0 x10^{-5} S cm^{-1} (figure 9). Conductivity of doped PANI is generally known to be about 1 S cm^{-1}, and the much lower conductivity of PANI/MCM-41 observed compared with PANI could indicate that the most PANI is located inside MCM-41 channels (9) in agree with N_2 adsorption results.

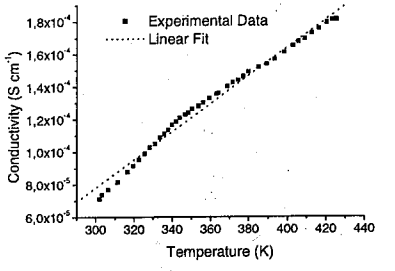


Figure 9. Nanocomposite electrical conductivity PANI/Na-AlMCM-41 (sample B) at different temperatures..

The mechanism of conduction in polymers i.e., polyfuran, polyindole, polyaniline, is very complex since such material exhibits conductivity across a range of about ten orders of magnitude by changing its doping. To explain the electronic phenomena in theses system, the concept of solitons, polarons and bipolarons has been used (22). The conduction in conducting polymers (enhancing or dipping) is influenced by a variety of factors: polaron length, the conjugation length, the overall chain length and by the charge transfer to adjacent molecules (23).

In the particular case of PANI, its conductivity can be changed using different substituents bonded to aromatic ring. Both, conjugation length and redox potential are affected by nature and substituent positions on the ring (24). The Na-AlMCM-41 nanomaterial used as host, affects the movement of the charges in the polymer. Finally, the results show that the conductivity of the nanocomposite is lower than the pure polyaniline.

Magnetization versus applied field measurements (M-H curve), at room temperature (300 K) confirm that the nanocomposite has paramagnetic behavior (not showed). Most of the prepared polymer samples were paramagnetic because they content unpaired electrons (21). Analyses indicate that conduction mechanism of paramagnetic polymers is of polaron nature, whereas diamagnetic polymers are of bipolaron nature (21). In the

nanocomposite most of the electric conduction takes place through the polymer (PANI) because the mesoporous aluminosilicate (MCM) has lower conductivity.

Conclusions

Studies on the synthesis and characterization of semiconducting nanocomposite PANI/Na-AlMCM-41 were carried out. The results suggest that it is possible to obtain the in-situ polymerization of aniline onto the Na-AlMCM-41. FT-IR and Uv-Vis studies indicate that the second polymerization technique (sample B) allows obtaining more amount of polyaniline in emeraldine form. The PANI is confined into the Na-AlMCM-41 channel according the BET isotherms of the host and the guest/host composite. The composite shows a semiconductor behavior as the temperature dependence of the conductivity exhibits a such a behavior, .whereas the pure PANI is considered as a conductor polymer.

The nanocomposite conductivity increases as the temperature increases. It would be possible modify the magnetic and conductive behavior of the nanocomposite varying the substituents of the aromatic ring, the anchored sites of the host structure where aniline would be adsorbed and the amount of PANI in the host. The potentially interesting and significant factor is that the polymer used to produce the nanocomposite structure inside the channels of MCM can be altered according to the requirements of the final composite, either the same as or different from the continuous polymer matrix, thereby providing the feasibility of finely tailoring the properties of the resulting composite. Moreover, we suggest that it is possible to develop new applications of this nanocomposite in molecular electronic and other fields. In this way, we are continuing this study to optimize the preparation of PANI/MCM41 composite material focusing our attention on the preparation of PANI/MCM with different conducting properties.

Acknowledgments

O.A.A Conicet Resercher, M.G.C Conicet Fellowship.
The authors are grateful to Agencia Córdoba Ciencia of Argentina for financial support, Tri-annual Project N° 161/01 and CONICET Argentina, PIP N° 02889, 2003-2005.

Bibliografical References

1. R. Schmidt; M. Stocker; E.W. Hansen; D. Akporiaye; O.H. Ellestad *Microporous Mater.* **1995,** 3, 443.
2. C.T. Kresge; M.E. Leonowicz; W.J. Roth; J.C. Vartuli; J.S. Beck *Nature* **1992,** 359, 710.
3. 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; J.B. Higgins; J.L. Schlenker *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
4. K. Moller; T. Bein *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2950.
5. C.G. Wu; T. Bein *Science* **1994,** 264, 1757.
6. C.G. Wu; T. Bein *Science* **1994,** 266, 1013.
7. S.M. Yang; K.H. Chen *Synth. Met.* **2003**, 135-136, 151.
8. D. Lee; K. Char; S.W. Lee; Y.W. Park *J. of Mater. Chem.* **2003,** 13, 2942.
9. H. J. Choi ; M. S. Cho ; W. S. Ahn *Synth. Met.* **2003**, 135-136, 711.
10. N. Li; X.T. Li; W.C. Geng; T. Zhang; Y.Zuo; S.L.Qiu J. *Appl. Polymer Sci.* **2004**, 93, 1597
11. D. Yu Godovsky; A.E. Varfolomeev; D.F. Zaretsky; R.L.N. Chandrakanthi; A. Kundig; Ch. Wederc; W. Caseri *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2465.
12. J. Deng; Ch.L. He; Y. Peng; J. Wang; X. Long; P. Li; A.S.C. Chan; *Synth. Metals* **2003**, 139, 295-301.
13. W. Feng; X. D. Bai; Y. Q. Lian; X. G. Wang; K. Yoshino; *Carbon* **2003**, 41, 1551.
14. P. R. Somani ; R. Marimuthu ; A. B. Mandale *Polymer* **2001**, 42, 2991.
15. G. Eimer; M. Gómez Costa; L. Pierella; O. Anunziata *J. Col. Interf. Scie.* **2003**, 263, 400.
16. G. Eimer; L. Pierella; O. Anunziata *Stud. Surf. Sci. Cat.* **2001**, version 06-P-08, 135.
17. G. Eimer; L Pierella; G. Monti; O. Anunziata *Catal. Lett.* **2002**, 78 (1-4), 65.
18. S.Mu; Ch.-X. Chen; Y. Shi; *Chem. J. on Internet* **2001**, 3, 26.
19. I. Kulszewicz-Bajer; J. Sobczak; M. Hasik; J. Pretula *Polymer* **1996**, 37, 25.
20. M. Lacher; N. Lahav; S. Yariv; *J. Therm. Anal.* **1993**, 40, 41.
21. A. Gök ; B. Sari ; M. Talu; *Synth. Met.* **2004**, 142, 41.
22. A.J. Heeger in *Handbook of Conducting Polymers;* Skotheim, T.A. Ed.; Marcel Dekker, New York, **1986** vol. II., p. 729 and references therein.
23. J.I. Kroschwitz in *Electrical and Electronic Properties of Polymers;* Kroschwitz, J.I. Ed.; Wiley, New York, **1988**.
24. M. Leclerc; G. D'aprano; G. Zotti; *Synth. Met.* **1993**, 55-57, 1527.

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

Processamento de derivados minerais para aplicações na reforma a seco do metano

Rodrigo F. Silva[1], Neftalí L. V. Carreño[1,*], Ledjane S. Barreto[1], Iara F. Gimenez[1], Humberto V. Fajardo[2], Luiz F. D. Probst[2]

*1. Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão – SE, Brasil.*neftali@ufs.br*
2. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis – SC, Brasil.

Resumo-Abstract

Novos catalisadores baseados em suporte mineral ácido (argila natural do estado de Sergipe) tem sido preparados. A argila natural foi modificada por moagem em moinho mecânico de alta energia, processo de impregnação com Ni, dopagem química com Sn e Mg e tratamento térmico. A influência dos processamentos nas propriedades superficiais desses materiais foi investigada por meios de medidas de área superficial específica (BET), difração de raios-X (DRX), análises termogravimétricas (TGA), espectroscopia de infravermelho (IV-VIS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes de atividade catalítica na reforma a seco do metano. A superfície ácida desses compostos foi influenciada pela dopagem e o tempo de moagem mecânica (processo de amorfização). Tal moagem levou à formação de materiais nanocristalinos.

Novel catalysts based on acid-activated mineral support (a natural clays from Sergipe state) have been prepared. The natural clays were modified by the high-energy mechanical milling, impregnation process with Ni, chemical doping with Sn and Mg and thermal treatment. The influence of the processing on the surface properties of these materials was investigated by means of specific surface area (BET), X-ray diffraction (XRD), termogravimetric analysis (TG), infra-red spectroscopy (IR-VIS), scanning electron microscopy (SEM) images and catalytic measurements in dry reforming of methane. The acidity on the surface of these compounds was influenced by the doping and the time of mechanical milling (amorphization process). Such milling led to the formation of nanocristalyne materials.

Introdução

As argilas são constituídas predominantemente de argilominerais, podendo possuir outros constituintes: minerais não-argilosos, substâncias orgânicas e inorgânicas, cátions adsorvidos e sais solúveis. Suas partículas são compostas de camadas específicas ou unidades cristalográficas. A organização mineralógica destas unidades cristalográficas varia de um tipo de argila para outros e exerce influência marcante nas propriedades do mineral. As mais importantes argilas silicatadas são conhecidas como filossilicatos (do grego phullon, folha), admitindo uma estrutura em forma de folha ou de plaqueta. São caracterizadas por lâminas alternadas compostas de placas de cátions minerais circundados e ligados entre si por placas de ânions oxigênio e hidroxila. Um tipo de lâmina é denominado por silício, o outro por alumínio e/ou magnésio. O bloco estrutural básico para a lâmina dominada por silício compõe-se de uma unidade com um cátion silício circundado por quatro íons oxigênio. É denominada sílica tetraédrica, por causa da sua configuração quadrilateral. O segundo tipo de lâmina dispõe de ânions chave alumínio e/ou magnésio. Um íon alumínio (ou) magnésio, circundado por íons oxigênio ou hidrogênio proporciona um bloco estrutural de oito lados, denominado octaedro. A lâmina octaédrica é constituída de inúmeros octaedros retidos juntos horizontalmente (1,2).

As argilas encontradas na região de Carmópolis – SE, estão em quantidade suficiente para serem consideradas como um recurso mineral viável. Um estudo da aplicabilidade das argilas regionais como catalisadores, na reforma a seco do metano, está sendo realizado por nosso grupo, em princípio utilizando essa argila natural (coletada no município de Carmópolis – SE) modificada por moagem em moinho mecânico (processo de amorfização), processo de impregnação com Ni, dopagem química com Sn e Mg e tratamento térmico.

O contínuo aumento da demanda mundial de energia e a necessidade de prevenir a emissão de gases poluentes tornam o hidrogênio um produto bastante importante.

Portanto, a conversão catalítica de hidrocarbonetos, particularmente o gás natural, constituído principalmente de metano, constitui-se uma interessante fonte para obtenção de H_2 e gás de síntese (uma mistura H_2 + CO). A reforma do metano com dióxido de carbono (CH_4 + $CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ ($\Delta H°_{298}$ = + 247,3KJ.mol^{-1})) além da possibilidade de obtenção de produtos com maior valor agregado, este processo interessante, também, por consumir gases que provocam o efeito estufa, desempenhará um importante papel no presente século (3-6).

Experimental

Determinada quantidade da argila bruta foi dividida em duas partes, sendo uma calcinada a 400°C e a outra a 800°C em uma mufla modelo 1800 - EDG equipamentos.

Foram preparadas diferentes amostras de argila contendo 5% e 18% em massa de níquel, por intermédio do método de impregnação úmida da solução do nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$ – VETEC, P.A), seguida de secagem e calcinação nas temperaturas de 400°C e 800°C . Em seguida, duas amostras dentre as preparadas anteriormente foram dopadas com estanho e magnésio. Uma foi dopada com 5% em estanho, utilizando-se cloreto de estanho II bihidratado ($SnCl_2.2H_2O$ – VETEC, P.A) e a outra dopada com 5% em magnésio, utilizando-se o cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2.6H_2O$ – REAGEN , P.A).

O processo de amorfização das amostras foi realizado em um moinho mecânico de alta energia do tipo ATRITOR. As amostras foram submetidas a diferentes tempos de moagem: 50, 100, 150, 200, e 250 horas. Para a avaliação do comportamento térmico da argila no seu estado "in natura", e após modificações utilizou-se um Analisador Térmico Diferencial e Termogravimétrico simultâneo (Simultaneous DSC-TGA, SDT 2960 da TA Instruments), sendo as amostras aquecidas a uma taxa de 10°C/min até 900°C, em atmosfera de ar sintético com uma vazão de 100mL/min, sendo utilizando como material de referência a alumina. As amostras foram analisadas por difração de raios-X, em um difratômetro RIGAKU. As medidas foram realizadas utilizando uma fonte de radiação CuKα com θ = 1,541841Å operando a 40KV e 40 mA. As medidas de área superficial específica foram realizadas em um aparelho Autosorb - 1C (Quantachrome Instruments) e calculadas conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET). Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet modelo 5ZDX FT-IR, com diluições das amostras em KBr. As argilas moídas foram submetidas a análise de microscopia eletrônica de varredura com um microscópio eletrônico de varredura (Zeiss, DSM940A).

A atividade catalítica das argilas impregnadas com níquel foi avaliada em teste microcatalítico sob pressão atmosférica em fase gasosa em 625°C, utilizando um reator de aço inox de leito fixo. A mistura reacional foi composta de N_2:CH_4:CO_2, na proporção molar de 5:1:1, com fluxo total de 35 cm^3/min, com o N_2 utilizado como diluente e padrão interno para análise cromatográfica. A massa de catalisador utilizada foi de 50mg, com ativação em 650°C durante 1h sob fluxo de H_2. Os produtos da reação foram analisados por intermédio de cromatografia gasosa (Shimadzu GC-8A colunas Porapak-Q e PM-5A, detector de condutividade térmica (TCD)).

Resultados e Discussão

Caracterização das amostras

O difratograma típico do material mineral precursor dos catalisadores, obtido da calcinação previa a 400°C (Figura 1), revela picos de difração relacionados à presença principalmente de quartzo, caulinita e mica. Outra análise que está sendo realizada atualmente, por intermédio de absorção atômica, prevê a identificação completa dos elementos da matriz mineral e sua percentagem.

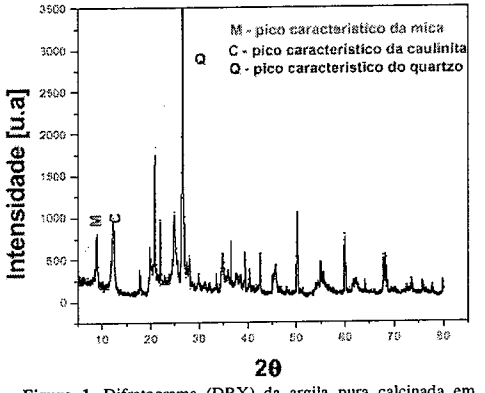


Figura 1. Difratograma (DRX) da argila pura calcinada em 400°C.

Através da curva termogravimétrica apresentada na Figura 2, verificou-se uma perda de massa inicial, em aproximadamente 50°C, decorrente da umidade retida pela argila nas condições de temperatura e pressão em que ela se encontrava no ambiente. Em 100°C é dado o início ao processo de desidroxilação, como também a eliminação de material orgânico presente nas amostras minerais em diferentes estágios, processo que termina em torno de 600°C.

A Figura 3 mostra a variação do comportamento térmico de acordo com a variação da dopagem na matriz argila. Este tipo de análise é interessante para determinar a estabilidade térmica do material, uma vez que em condições de operação, o catalisador é submetido a altas temperaturas. Dentre as argilas analisadas, a que foi impregnada com níquel e estanho apresentou menor perda de massa, indicando melhor estabilidade térmica.

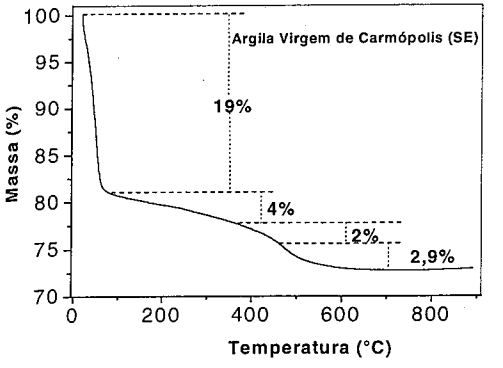


Figura 2. Curva TG da argila no estado "in natura".

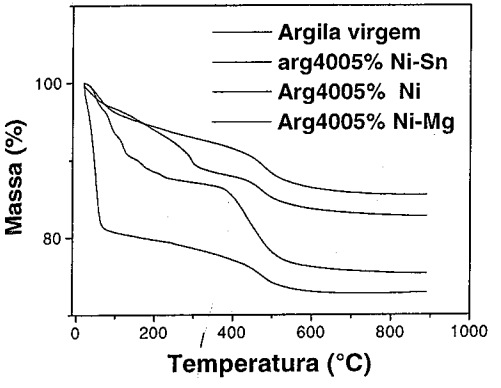


Figura 3. Curvas TG para as argilas bruta e dopadas com níquel, magnésio, estanho.

Foram realizadas medidas de área superficial específica (BET) das amostras não moídas, calcinadas a 400° e 800°C impregnadas ou não com níquel, estanho e magnésio. Os resultados dos valores de área superficial estão mostrados na Tabela 1. A argila modificada com o Ni e Mg e calcinada em 400°C (Arg4005%Ni-Mg) apresentou o menor valor de área superficial dentre todas (15m^2/g). Já a amostra bruta calcinada em 400°C (Arg400) apresentou o maior valor de área superficial dentre as amostras (29m^2/g). Os argilominerais são constituídos por micropartículas com estrutura lamelar, estes tendem a apresentar áreas especificas muito baixas em relação a de suportes tradicionais como a sílica, a γ-alumina e o carvão ativo (3). A menores áreas dentre as amostras preparadas foi observada nas amostras tratadas a 800°C. Este fato deve-se principalmente ao efeito da sinterização provocado pela elevada temperatura de tratamento térmico imposta ao material.

Tabela 1. Áreas específicas das argilas puras e dopadas calcinadas nas diferentes temperaturas.

Argila de Carmópolis-SE	Área superficial específica (BET/m^2/ g)
Arg400	29
Arg800	25
Arg4005%Ni	25
Arg40018%Ni	21
Arg8005%Ni	28
Arg80018%Ni	17
Arg4005%Ni-Sn	47
Arg4005%Ni-Mg	15

De acordo com os espectros de absorção na região do infravermelho (Figura 4 e 5) das argilas calcinadas a 400°C e 800°C, respectivamente, observou-se o desaparecimento das bandas em 3621 cm^{-1} e 3697 cm^{-1} que correspondem às hidroxilas existentes entre as folhas tetraédricas e octaédricas. A banda em 912 cm^{-1}, atribuída aos estiramentos Al-OH da estrutura da gibsita, não mais aparece no espectro (referente a 800°C), resultado da calcinação a 800°C (7). Observou-se ainda, alterações nas posições das bandas em 535 cm^{-1} e em 467 cm^{-1}, que são atribuídas aos acoplamentos Al-O e Si-O, que podem estar relacionados com a remoção dos óxidos livres e sais solúveis (8).

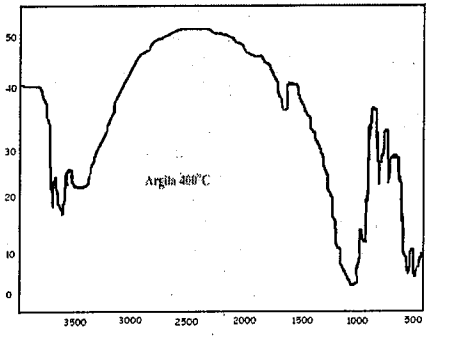


Figura 4. Espectro de absorção no infravermelho da argila calcinada a 400°C.

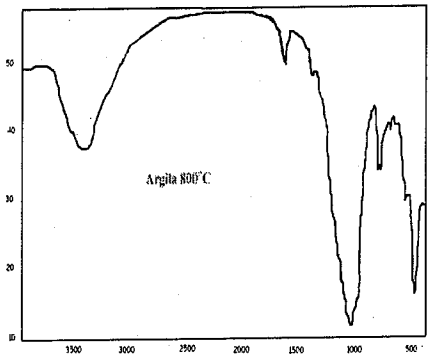


Figura 5. Espectro de absorção no infravermelho da argila calcinada a 800°C.

O tamanho médio do cristalito das argilas obtidas em diferentes tempos de moagem foi caracterizado por difração de raios – X, utilizando-se a largura a meia altura (FWHM) dos difratogramas das amostras, por meio da equação de Scherrer (9) (DSCH = $K\lambda/\{[(\beta_{obs})2 - (\beta_P)2]1/2 \cos\theta\}$), onde DSCH é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda (0,1541841nm), K é a constante igual a 1, θ é o ângulo de difração do plano cristalino, β_{obs} é a largura a meia atura para o pico de intensidade de 100% das amostras e β_P é a largura a meia altura do pico de difração do padrão externo (SiO_2). A Figura 6 ilustra a mudança de morfologia durante o processo de amorfização das argilas, observado no alargamento dos picos em função do tempo de moagem.

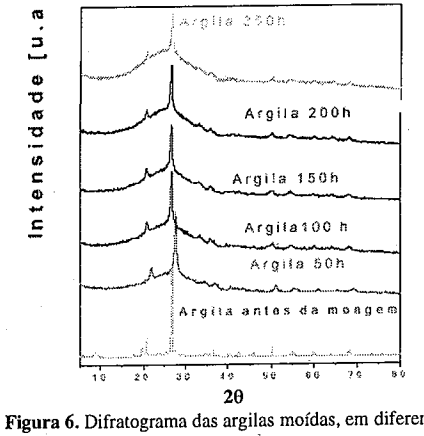


Figura 6. Difratograma das argilas moídas, em diferentes tempos de moagem.

A Figura 7 apresenta a redução do tamanho médio dos cristalitos em função do tempo de moagem. Observa-se que apartir de aproximadamente 175 horas de moagem há uma tendência à estabilização.

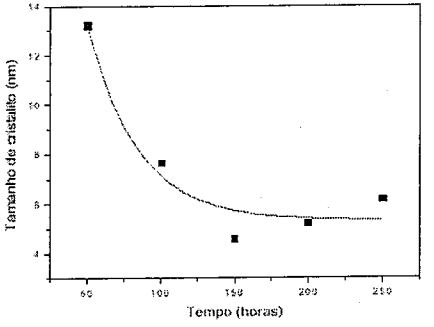


Figura 7. Tamanho do cristalito das argilas moídas versus tempo de moagem.

O estudo da morfologia das argilas moídas foi acompanhado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados (Figura 8) mostram desaglomeração das partículas como também uma tendência das mesmas serem mais homogêneas.

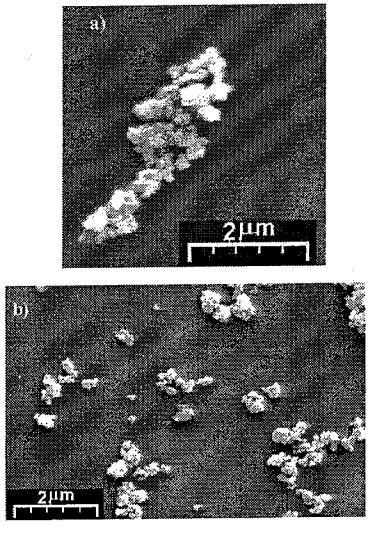


Figura 8. Microscopia Eletrônica de Varredura, a) moagem por 50 horas e b) 200 horas, argila previamente calcinada a 800°C.

A Figura 9 apresenta o resultado do teste catalítico da amostra de argila impregnada com 18% de níquel, calcinada em 800°C, obtido na reação de reforma do metano com dióxido de carbono. No início do ensaio catalítico (primeiros 100min) o catalisador apresentou elevado valor de conversão do CH_4 (em torno de 55%). Após esse intervalo de tempo, observa-se um decréscimo na conversão do CH_4. Este comportamento, a desativação do catalisador em função do tempo de reação, deve-se, principalmente, ao depósito de coque que estaria recobrindo as partículas de Ni. A condensação de carbono sobre o cristal de Ni permite a formação de uma camada em torno da partícula. Este processo guia ao encapsulamento da partícula metálica e na maioria das vezes a separação do metal da superfície do carreador (3,4). Já as amostras impregnadas com 5% em níquel não apresentaram atividade catalítica na citada reação, efeito relacionado com a formação de uma mistura sólida (espinelio) inativa, entre o suporte, argila, e a fase ativa do níquel metálico (3).

Estes resultados sugerem aplicações catalíticas promissoras que serão estudadas em função das mudanças da natureza dos catalisadores (dopagem, tamanho das partículas) e condições catalíticas nas quais estão sendo conduzidos os processos de reforma do metano (composição metano versus dióxido de carbono e temperatura reacional), com as amostras preparadas por métodos convencionais e moagem.

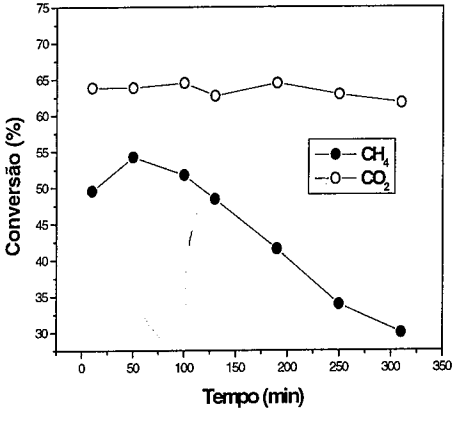


Figura 9. Gráfico de conversão de metano em função do tempo de reação, níquel (18%) suportado na matriz mineral (argila).

Conclusões

Os resultados preliminares obtidos das amostras minerais, durante a caracterizarão química e física como também dos testes catalíticos sugerem a possibilidade de manipular a argila (uma tradicional matéria prima da cerâmica vermelha), visando à obtenção de novos materiais com aplicações em outros setores de grande interesse como a obtenção de novas fontes de energia (gás de síntese). Isto é, desde que foi apresentada a possibilidade de diminuir o tamanho das partículas por intermédio de um processo de moagem, visando a desaglomeração, aumento da área superficial específica dos catalisadores, em escala nanométrica, com atividades catalíticas superiores a das argilas in natura, antes e depois do processo de moagem, resultado que estão atualmente sendo desenvolvidos.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq/PIBIC/COPES pela bolsa de iniciação científica concedida.

Referências Bibliográficas

1. N. C. Brandy in *Natureza e propriedades dos solos*, Livraria Freitas Bastos, pp. 162-171.
2. R. A. S. Villegas, M. C. S. de Mattos, A. W. S. Guarino, M. R. M. P. de Aguiar in Anais do 12° Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, 2003, Vol. 1, 296.
3. N. L. V. Carreño, A. Valentini, L. F. D. Probst, P. N. Lisboa-Filho, W. H. Schreiner, E. R. Leite, E. Longo Appl. Catalysis A **2003**, *255*, 211.
4. N. L. V. Carreño, A. Valentini, L. F. D. Probst, E. R. Leite, F. M. Pontes, E. Longo, W. H. Schreiner, P. N. Lisboa-Filho Quim. Nova **2003**, *26*, 648.
5. N. L. V. Carreño, E. R. Leite, E. Longo, P. N. Lisboa-Filho, E. Longo, A. Valentini, L. F. D. Probst, W. H. Schreiner J. Nanosci. Nanotech. **2002**, 2, 1.
6. M. M. V. M. Souza, M. Schmal in Anais do 12° Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, 2003, Vol. 1, 528.
7. C. S. de Araújo, L. R. D. da Silva Quim. Nova **2003**, *26*, 161.
8. L. R. D. da Silva, L. C. Garla Quim. Nova **1999**, *22*, 169.

9. N. L. V. Carreño, E. R. Leite, L. P. S. Santos, P. N. Lisboa-Filho, E. Longo, G. C. L. Araújo, A. Barison, A. G. Ferreira, A. Valentini, L. F. D. Probst Quim. Nova **2002**, *25*, 935.

Producción de biodiesel a partir de materias primas alternativas: combinación de catálisis ácida y alcalina.

María Laura Pisarello; Bruno O. Dalla Costa; Carlos A. Querini *

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – Universidad Nacional del Litoral – CONICET
Santiago del Estero 2654. 3000. Santa Fe. Argentina
(*) querini@fiqus.unl.edu.ar

Resumo-Abstract

Resumen

El biodiesel es un combustible producido a partir de aceites vegetales o grasas animales, por reacción de transesterificación. Presenta una serie de ventajas muy importante respecto del diesel o gas oil derivados del petróleo. Entre las que mas se destacan son la no acumulación de dióxido de carbono en el ambiente, y la emisión extremadamente baja de compuestos azufrados. Por éstos y otro motivos relacionados con el ambiente es un combustible de creciente uso en el mundo. Por motivos económicos, en Argentina no se está produciendo a gran escala desde fin de 2001. No obstante existen emprendimientos para producirlo para aplicaciones específicas, y a partir de materias primas alternativas de menor valor, como los aceites reciclados, grasas ácidas, y grasas marrones (de muy alta acidez). En nuestro laboratorio se han desarrollado procesos para el aprovechamiento integral de este tipo de materias primas.

En este trabajo se presenta la metodología y fundamentos seguidos para el uso de materias primas de bajo valor, relacionados con los procesos desarrollados para empresas productoras de este combustible. Se incluye el estudio comparativo de esterificación con etanol libre de agua y etanol 96%

Abstract

The biodiesel is a fuel obtained from vegetable oils or animal fats, through a transesterification reaction. It has many important advantages as compared to the petroleum diesel or gas oil. Among the most important are the CO2 closed cycle, and the negligible emission of sulphided compounds. Because of these and other environmental reasons, it is a fuel of increasing use across the world. Due to economical reasons, in our country it is not being produced in large scale since December 2001. However, there are small-scale production units for specific applications, and to produce the biodiesel from alternative raw materials, with lower value, such as recycled frying oil, acid tallow, and brown greases (with very high acidity). In our laboratories, we developed processes to use this type of raw material.

In this work the methodology and fundamental basis followed to obtain biodiesel from low-value raw materials are presented, related to the processes developed for companies that manufacture this fuel. The comparative study of esterification with ethanol free of water and ethanol 96% is included.

Introducción

El biodiesel es un combustible que se obtiene por la reacción de transesterificación de un triglicérido con un alcohol, típicamente metanol o etanol, utilizando hidróxido de sodio como catalizador. Las propiedades de este combustible lo hacen adecuado para ser usado puro o en mezclas en motores diesel (1). Este combustible tiene una serie de ventajas respecto del diesel derivado de petróleo. Lo que constituye la mayor fuerza impulsora para su utilización, es el hecho de que presenta un impacto ambiental mucho menor que los derivados del petróleo (2). Al ser producido a partir de aceites vegetales o grasas de cualquier origen, o sea recursos renovables, produce una ventaja neta en lo que se refiere al ciclo de carbono, no produciendo acumulación del mismo en el ambiente. El contenido de azufre ronda las 11 ppm. En un diesel regular, está en 1600 ppm, mientras que para un diesel de bajo azufre en 500 ppm, y para el ultra-bajo azufre es de 50. El diesel de bajo azufre (500 ppm) debería entrar en comercialización en el año 2005 en Argentina. Los costos asociados a este nivel de purificación son muy altos, por lo que para lograrlos, la alternativa de adicionar el biodiesel se vuelve una necesidad. Adicionalmente, el biodiesel presenta una gran lubricidad que extiende la vida útil del motor, no es tóxico, y es fácilmente biodegradable.

La producción de biodiesel utilizando materiales de alta acidez, y por tanto menor valor, requiere la puesta a punto de un proceso con dos pasos de catálisis, una catalizada por ácidos, y otra por álcalis. La acidez de estos materiales está dada por ácidos grasos libres, que en presencia de una base y agua se transforman en jabones. Por este motivo, este tipo de materia prima no puede ser reaccionada en la forma clásica (catálisis alcalina) con altos rendimientos.

La utilización de aceites usados de cocina [3-5] presenta como ventajas el hecho de aprovechar residuos, que por tanto son de muy bajo valor. Los estudios reportados en la bibliografía para el aprovechamiento de estos materiales, se centró en aceites de baja acidez. También se han reportado trabajos usando grasas animales [6-97], pero en todos los casos de baja acidez.

En los casos en que se reportan estudios usando catálisis ácida, se lo hace con el objetivo de transformar tanto los ácidos grasos como los triglicéridos [10]. Estos reaccionan muy lentamente con el metanol en presencia de un ácido, por lo que en general no se han implementado procesos a nivel industrial con este tipo de catálisis.

En este trabajo se presentan algunos resultados de estudios realizados con materias primas de diversa procedencia, con alta acidez, correspondiente a desarrollos realizados para diferentes empresas productoras de biodiesel. La metodología seguida fue combinar pasos de catálisis ácida seguida por catálisis alcalina. Actualmente existen emprendimientos en los que se está implementando en escala industrial, los desarrollos de procesos realizados en nuestro laboratorio, para el aprovechamiento de materias primas de menor valor, que conduzcan a un combustible competitivo en precio con el gas oil.

Experimental

Reacción de Transesterificación

Para materiales con acidez mayor de 3, la secuencia operativa para transformarlos en biodiesel es la siguiente:

1) reacción con metanol y catálisis ácida, usando ácido sulfúrico.
2) separación de productos
3) reacción con metanol y catálisis alcalina.
4) separación y purificación del biodiesel.

La etapa 1 puede ser compleja, y requerir más de un paso de reacción. Se analiza el efecto del tiempo de reacción, relación metanol/grasa, concentración de ácido sulfúrico y número de pasos de reacción. La temperatura de reacción, en ambas etapas se mantiene entre 65 y 70ºC. En todos los casos, se lleva a cabo la reacción en forma batch, con reflujo. El tiempo de reacción fue variado, pero en general, suficientemente largo como para que se alcanze la conversión de equilibrio.

Materias primas

Se estudiaron las siguientes materias primas: grasa vacuna de alta acidez (A=17), aceite de coco paraguayo (A=12), aceite usado de cocina (A=35), grasa marrón (A=55), entre otras. Se exploró además una amplia gama de materiales de baja acidez.

La determinación de acidez de la materia prima se determina por titulación de acuerdo a la norma ASTM. La titulación se realiza disolviendo la materia prima en mezcla de tolueno/etanol, titulando con NaOH, usando fenolftaleína como indicador. Se determina también la cantidad de agua de la materia prima por el método de Dean Stark (ASTM D95).

Caracterización del Biodiesel

El biodiesel se caracteriza de acuerdo a las normas estipuladas en la Res. 129/01, de la Sec. Energía (Argentina), que es similar a la norma ASTM D6751. El IRAM ha fijado los estándares y los métodos de análisis en la norma 6515. Se determina el contenido de glicerina total y libre, punto de niebla, punto de escurrimiento, viscosidad, contenido de azufre, punto de inflamación, y contenido de metanol. La composición de ésteres de ácidos grasos se determina por cromatografía gaseosa.

Resultados y Discusión

Las reacciones que se deben considerar en el diseño del sistema reaccionante son las siguientes:

$$\text{Triglicérido} + 3\ \text{MeOH} \xleftrightarrow{\text{NaOH}} \text{Glicerina} + 3\ \text{R-O-Me} \quad (1)$$

$$\text{Triglicérido} + 3\ \text{OH}^- \xleftrightarrow{\text{H2O}} \text{Glicerina} + \text{R-O-}\ \text{Na}^+ \quad (2)$$

$$\text{R-COOH} + \text{NaOH} \longleftrightarrow \text{R-O-}\ \text{Na}^+ + H_2O \quad (3)$$

El agua producida en la reacción (3), que aparece en el sistema por la neutralización de los ácidos grasos, interviene en la reacción (2) favoreciendo la formación de jabones. Adicionalmente, los ácidos grasos libres presentes en el sistema se están transformando en material de bajo valor. Por lo tanto, en los materiales de alta acidez, este esquema reaccionante conduce a un bajo rendimiento del proceso, perdiéndose los ácidos grasos que se transforman en jabones. Dado que la acidez representa el la cantidad de ácidos libres, expresados como gramos de ácido oleico por 100 gramos de material, la pérdida de rendimiento porcentual es prácticamente igual al valor de acidez. Por otro lado, la presencia de jabones complica el proceso aguas abajo del reactor, dado que dificulta los procesos de separación de fases y purificación.

La alternativa es realizar un primer paso catalizado por un ácido fuerte, según:

$$\text{R-COOH} + \text{MeOH} \xleftrightarrow{SO_4H_2} \text{R-O-Me} + H_2O \quad (4)$$

$$\text{Triglicérido} + \text{MeOH} \xleftrightarrow{SO_4H_2} \text{R-O-Me} + \text{glicerina} \quad (5)$$

La reacción (4) es limitada por el equilibrio, y la (5) es una reacción muy lenta [11]. De esta manera, se pueden

transformar los ácidos grasos, generando biodiesel y agua. Luego de esta reacción, y la separación de fases, la mezcla reaccionante compuesta de triglicécidos y biodiesel se transforma según la reacción (1). Las fases que se separan en este caso son la correspondiente a la fase rica en triglicéridos y una fase rica en metanol. En esta fase se concentra el agua formada durante la reacción.

Determinación de constantes de equilibrio

La determinación de la constante de equilibrio de la esterificación de los ácidos grasos, puede realizarse con la información obtenida de la acidez de la materia prima, y de la acidez al finalizar la reacción de esterificación por catálisis ácida. Realizando los balances de masa correspondientes, se puede demostrar que dicha constante viene dada por:

$$K = \frac{(A_0 - A_f)^2 \ \ k\,(\rho, PM)}{A_0\ (V_{MeOH}/V_{trig})}$$

donde A_0 y A_f representan la acidez inicial y final, k (ρ, PM) agrupa un conjunto de propiedades del sistema, V_{MeOH} y V_{trig} son el volumen de metanol y triglicérido usados en la reacción respectivamente.

La figura 1 muestra valores de las constantes de esterificación de los ácidos grasos obtenida con varias materias primas. Esta constante es un promedio de las constantes individuales de los diferentes ácidos grasos presentes originalmente en el material usado. No obstante, la longitud típica de estos ácidos grasos no es muy diferente, estando las diferentes materias primas formadas principalmente por C18, seguida por C16, y en menor proporción por C14 y C20. Por este motivo, es que las constantes determinadas para las diferentes materias primas son aproximadamente iguales. La única diferencia se observa en el caso del aceite de coco, el cual contiene ácidos grasos de menor longitud que el resto de los materiales. Este aceite contiene proporciones importantes de C12, y en menor medida C10 y C8. Por

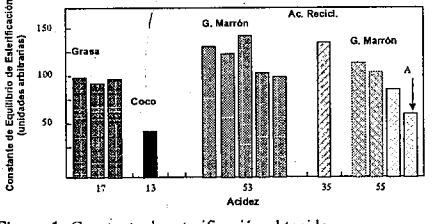


Figura 1: Constante de esterificación obtenida experimentalmente para diferentes materias primas

este motivo, la constante de esterificación es significativamente distinta a las otras materias primas. La barra marcada con el rótulo 'A', corresponde a una reacción que se llevó a cabo menos tiempo, y por ese motivo la relación de composiciones medidas al cabo de este tiempo, no alcanzó el valor correspondiente a la constante de equilibrio.

El uso de estas constantes permite diseñar el proceso, seleccionando la relación de metanol a materia prima a usar en cada una de las etapas, de manera de disminuir la acidez a los valores adecuados para su utilización en la etapa alcalina.

Cinética de la Catálisis ácida

La Figura 2 muestra la evolución de la acidez de una muestra de grasa de pollo, durante la reacción con metanol en medio ácido. La acidez inicial de la muestra es de 65, en la grafica se observa una acidez inicial levemente superior a 50 debido a la dilución en metanol. Se muestran dos experiencias en las cuales se varió la concentración de ácido sulfúrico, usado como catalizador en la primera etapa del proceso. Se observa que al aumentar la concentración de ácido sulfúrico, la acidez decrece con mayor velocidad. No obstante el valor final que se obtiene es el mismo en ambos casos, lo cual es obviamente consecuencia de que se alcanza el equilibrio.

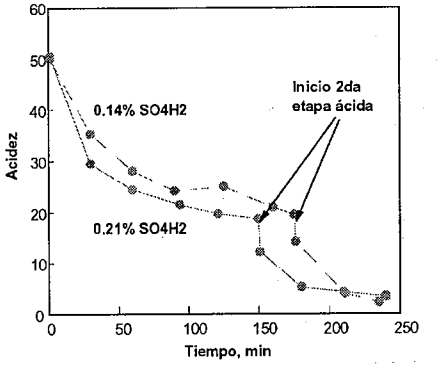


Figura 2: Evolución de la acidez en el tiempo, para diferentes concentraciones de ácido (grasa de polllo)

Luego de la separación de fases, se inicia una segunda etapa catalizada por ácido, en la cual la acidez de la fase bio baja a valores inferiores a dos, quedando en condiciones de entrar en la etapa catalizada por álcali. La relación metanol/materia prima usada en cada etapa, se selecciona calculando con la constante de equilibrio de manera de prediseñar la secuencia operativa.

En la Figura 3 se puede observar la evolución de la acidez en el tiempo para una muestra de oleínas obtenidas por rotura de una emulsion de aceite vegetal, con metanol (60%v) en medio ácido (0.17% H_2SO_4). En la grafica se representan las distintas experiencias (con diferentes colores) realizadas todas con la misma materia prima a iguales condiciones. Se observa que, aunque la muestra reaccionante es heterogenea, las mediciones son repetitivas.

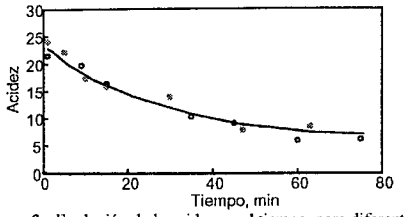


Figura 3: Evolución de la acidez en el tiempo, para diferentes experiencias (residuo de desgomado de aceite de girasol)

Uso de etanol- Catálisis Alcalina

El uso de etanol para la reacción de transesterificación es de interés no solo por la utilización de otro recurso renovable, sino por las diferentes propiedades que le confiere al biodiesel [12]. Así, el producto obtenido a partir de grasas, presenta un menor punto de escurrimiento cuando se usa etanol respecto de metanol. Por otro lado, la reactividad del etanol es muy diferente a la del metanol, tanto por una diferencia en la polaridad de la molécula, como por una mayor miscibilidad mutua que se tiene en presencia de metanol. Una mayor miscibilidad implica mayor velocidad de reacción, dado que se eliminan o disminuyen los problemas de transferencia de masa. En la Figura 4 se representa la conversión se la reacción de transesterificación para el aceite de girasol refinado con etanol, usando KOH como catalizador, a temperatura ambiente (25°C).

Se puede observar que no hay un aumento significativo de la conversion después de los primeros 30 minutos de reacción.

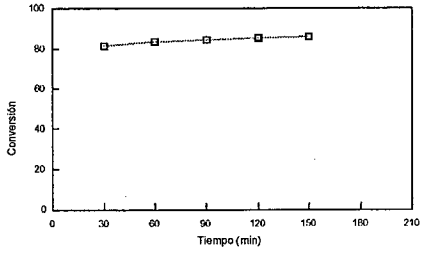


Figura 4: Conversión vs. tiempo, transesterificación de aceite de girasol con etanol

El uso de NaOH como catalizador conduce a mayores velocidades de reacción, pero se presentan otras dificultades operativas, como la formación de geles [13-14].

Uso de Etanol- Catálisis ácida

El uso de materiales de alta acidez, tal como fue discutido mas arriba, es de interés para el aprovechámiento de materiales de bajo valor. Para esterificar los ácidos grasos con etanol, en presencia de ácido sulfúrico como catalizador cabe la posibilidad de utilizar el etanol 96%, de costo muy inferior al estanol absoluto. Esto se debe a que en medio ácido, el agua no es perjudicial desde el punto de vista del rendimiento, tal como sucede en presencia de un álcalis, como fue explicado mas arriba.

Se realizaron algunas experiencias preliminares, con

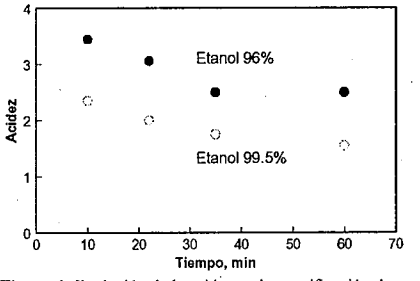


Figura 4: Evolución de la acidez en la esterificación de una muestra de grasa de acidez 5, con etanol. Efecto del agua.

materias primas de acidez intermedia. En la Figura 4 se muestran resultados obtenidos con una grasa vacuna de acidez 4.9, en reacción con etanol puro (99.5%) y etanol con 4% de agua. Se observa que en ambos casos se obtiene un valor de acidez final diferente, lo que sugiere que en este caso la reacción también está limitada por el equilibrio, y por lo tanto la presencia de agua conduce a una menor conversión total. Adicionalmente, la velocidad de disminución de la acidez observadda es mas alta en el caso del etanol puro. No se han obtenido aún las constantes cinéticas para esta reacción, pero es probable que esto se deba solamente al aumento de la velocidad inversa ocasionada por el agua. Lo interesante, es que aún con etanol al 96% se puede disminuir la acidez de una materia prima transformando los ácidos grasos libres en biodiesel.

Conclusiones

La producción de biodiesel a partir de materias primas de alta acidez, es factible técnica y económicamente. El diseño del proceso se basa en determinar la constante de esterificación de los ácidos grasos promedio del sistema, y en base a ella diseñar el número de etapas y demás condiciones de reacción. Se ha logrado producir el combustible a partir de grasas marrones de acidez superior a 50, y que reúne todos los requisitos marcados en las normas correspondientes. También se ha logrado producir el biodiesel a partir de las emulsiones provenientes de los procesos de purificación (desgomado) de diferentes tipos de aceites.

Actualmente se encuentra en producción por parte de una de las empresas para la que se realizan los desarrollos, una planta batch para el aprovechamiento de materiales de alta acidez, de menor valor que los aceites vegetales.

Referencias Bibliográficas

1. T.D. Durbin, J.R. Collins, J.M.Norbeck, M.Smith, *Environmental Science and Technology* **2000**, *34, 349*
2. Y. Ali, M. Hanna, S. L. Cuppett, *JAOCS* **1995**, *72, 12*
3. A.V. Tomasevic, S.S. Siler-Marinkovic, *Fuel Processing Technology* **2002**, 1588
4. Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLen, M. Kates, *Bioresource Technology* **2003**, 90, 229
5. Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLen, M. Kates, *Bioresource Technology* **2003**, 89, 1
6. F. Ma, L. D. Clements, M. A, Hanna, *Bioresource Technology* **1999**, 69, 289
7. Y. Ali, M.A. Hanna, S. Cuppett, *JAOCS* **1995**, 72, 1557
8. Y. Ali, M. A. Hanna, J. E. Borg, *Bioresource Technology* **1995**, 52, 237
9. F. Ma, L.D. Clements, M.A. Hanna, Trans. *ASAE* **1998**, 41, 1261
10. B. Freedman, R. O. Butterfield, E. H. Pryde, *JAOCS* **1986**, 63, 1375
11. B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, *JAOCS* **1984**, *61, 1638*
12. S. Clark, L. Wagner, M.D. Schrock, P.G. Piennaar, *JAOCS* **1984**, *61, 1632*
13. A. Sales, L. Telles, M. Monteiro, F. Costa, D. Aranda, Xviii Simp. Iberoam. Catal. **2002**, 2559.
14. A. Tomasevic, S.S. Siler-Marinkovic, *Fuel Processing Technology* **2003**, *81, 1*

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

Propriedades ácidas da peneira molecular HAlMCM-41 obtida com diferentes razões Si/Al

Marcelo J. B. Souza[1,*], Antonio O. S. Silva[2], Anne M. G. Pedrosa[3], Joana M. F. Barros[3], Stevie H. Lima[3], Marcela N. Barbosa[3], Valter J. Fernandes Jr.[3] e Antonio S. Araujo[3]

[1]*Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Natal, RN, 59078-970, CP 1662.*

E-mail: marcelojbs@yahoo.com.br

[2]*Universidade Salvador, UNIFACS, Departamento de Engenharia Química, Salvador, BA.*

[3]*Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Natal, RN, 59078-970, CP 1662.*

Resumo-Abstract

Neste trabalho foram sintetizados materiais do tipo AlMCM-41 partindo de um hidrogel com a seguinte composição molar: 1CTMABr: 4.58 SiO_2: (0.437+X) Na_2O: X Al_2O_3: 200 H_2O. Silicato de tetrametilamônio (TMAS) foi utilizado como fonte de sílica e brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) foi usado como direcionador estrutural. Os materiais obtidos foram caracterizados por adsorção de nitrogênio, DRX e TG/DTG. As propriedades ácidas foram determinadas por dessorção de piridina. O modelo cinético proposto por *Vyazovkin* foi utilizado para correlacionar o número de sítios ácidos total em função da razão Si/Al com a energia de ativação aparente para a dessorção de piridina.

In this work was synthesized AlMCM-41 materials type starting from a hydrogel with the following molar composition: 1CTMABr: 4.58 SiO_2: (0.437+X) Na_2O: X Al_2O_3: 200 H_2O. Tetramethylammonium silicate (TMAS) was used as silicon source and cethyltrimethylammonium bromide (CTMABr) was used as structure template. The obtained materials were characterized by nitrogen adsorption, XRD and TG/DTG. Acid properties were determined by pyridine thermoderssorption. *Vyazovkin* kinetic models were used in order to correlate the total acidity as function of the Si/Al ratio with the apparente activation energy of pyridine dessorption.

Introdução

Desde o início dos anos 90 muitas pesquisas têm se voltado para o campo de concepção de materiais mesoporosos (1-3). O uso desses materiais em diversas áreas tecnológicas tem crescendo continuamente nos últimos anos. O MCM-41 é o principal representante da família M41S descoberto pela *Mobil*. Este material apresenta uma fase tipicamente hexagonal e sua formação ocorre pelo mecanismo LCT (*Liquid Crystal Template*), no qual os tetraedros de SiO_4 polimerizam sobre micelas tensoativas em arranjo hexagonal, sob condições hidrotérmicas. A preparação desse material requer basicamente um solvente, um direcionador (molécula tensoativa), uma fonte de sílica e uma fonte de alumínio (no caso do AlMCM-41). Muitos trabalhos (4-6) têm estudado a influência das variáveis de síntese na formação da fase hexagonal mesoporosa. Variáveis como pH, temperatura, tempo, composição molar do gel de síntese e natureza dos materiais precursores é de grande importância na obtenção de um bom rendimento na síntese. A incorporação de alumínio (6,7) na estrutura do MCM-41 gera o aluminosilicato mesoporoso conhecido como AlMCM-41. Este material, diferentemente do SiMCM-41, apresenta a capacidade de ter uma maior acidez superficial devido a presença dos alumínios presentes na rede, sendo portanto capaz de ser usado como catalisador em muitos processas químicos (3). Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização da peneira molecular AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al. As propriedades acidas foram estudas através da adsorção de piridina verificando assim a influência da razão Si/Al no número de sítios ácidos superficiais e energia de ativação aparente de dessorção da piridina.

Experimental

Síntese de AlMCM-41

As peneiras moleculares AlMCM-41 com diferentes concentrações de Al foram sintetizados pelo método hidrotérmico partindo de silicato de tetrametilamônio (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 h).

Os géis de síntese foram preparados com base na seguinte fórmula molar: 4,58 SiO_2: (0.437+X) Na_2O: 1 CTMABr. X Al_2O_3: 200 H_2O. 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). Essas solução foi colocada em Becker de teflon de 100 mL e agitada à 60 °C por 2 h. 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 min. Em seguida a solução 1 foi adicionada à solução 2 e a mistura resultante foi agitada por mais 30 min na temperatura ambiente para em seguida ser colocada na autoclave e acondicionada na estufa previamente aquecida à 100 °C.

Os materiais obtidos foram filtrados, lavados com água destilada e secos em estufa a 100 °C durante 6 h. 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. O material permaneceu por 1 h a 450 °C em nitrogênio à 80 mL min^{-1} e depois por mais uma hora adicional em ar na mesma temperatura e fluxo.

Caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX em um equipamento da Shimadzu pelo método do pó usando radiações de CuKα e varreduras angulares de 1 a 10 ° 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.

Adsorção de piridina

Para a obtenção da forma ácida HAlMCM-41, as amostras de AlMCM-41 na forma sódica foram submetidas a troca iônica com solução 0,5 M de cloreto de amônio (200 mL para cada troca). Para isso cerca de 2 g de cada amostra foi submetida a 3 agitações continuas e sucessivas à 60 °C durante 60 min cada. Ao final dos refluxos, o material foi filtrado, lavado, secado e calcinado a 450 °C por 1 h sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 80 mL min^{-1} para liberação da amônia. Os materiais obtidos foram submetidos à adsorção de piridina. Para isto uma massa de ca. 1 g de cada material foi previamente aquecida da temperatura ambiente até 450 °C em atmosfera dinâmica de nitrogênio de 30 mL min^{-1} e permaneceu por 2 h visando a total degasificação. Em seguida a amostra foi resfriada em fluxo até 90 °C e foram passados sobre o leito fixo da amostra vapores ascendentes de piridina contida num saturador durante 30 min na mesma temperatura. Após este período a amostra ficou mais 30 min sob fluxo de nitrogênio a fim de minimizar a quantidade de piridina fisissorvida.

A dessorção por temperatura programada da piridina foi realizada num equipamento de TG modelo Metller. Os experimentos foram realizados de 30 a 900 °C em atmosfera dinâmica de nitrogênio de 25 mL min^{-1} em cadinho de alumina e em razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min^{-1}.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios-X das amostras AlMCM-41 calcinadas com diferentes razões Si/Al.

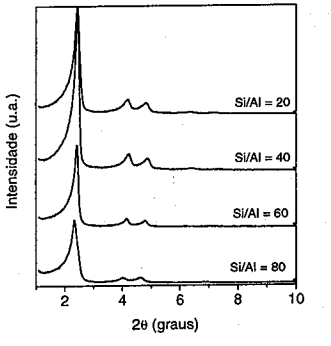


Figura 1. DRX das amostras AlMCM-41 com diferentes razões Si/Al.

A partir dos difratogramas de raios-X pode-se observar que a intensidade dos difratogramas diminui significativamente com o aumento da razão

silício/alumínio com exceção da amostra com razão Si/Al de 40. A variação nas intensidades é atribuída à obtenção de amostras com diferentes graus de ordenação hexagonal. Vários trabalhos relatam que a incorporação de alumínio nos materiais do tipo MCM-41 provoca uma melhoria nas características estruturais finais do material obtendo alto grau de ordenação em relação ao SiMCM-41 puro. Isso ocorre devido à obtenção de materiais com uma estrutura mais termicamente estável (8-9). Todos os materiais apresentaram picos característicos na faixa de 1 a 10°, relacionados aos índices de Miller (100), (110), (210) característicos dos materiais MCM-41 (2). A área superficial específica foi determinada de acordo com o método padrão proposto por Brunauer-Emmett-Teller (BET) (10) e a distribuição do tamanho dos poros pelo algoritmo proposto por Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (11). Os parâmetros de adsorção podem ser visualizados na Tabela 1. Nesta Tabela pode-se observar que foram obtidos materiais com valores significativos de área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p) e espessura da parede de sílica (W_t) e estas propriedades mostraram dependência com o grau de ordenação como mostrado na Figura 1. Amostras com alto grau de ordenação apresentaram altos valores de área superficial específica, diâmetro e volume de poros.

Tabela 1. Parâmetros de adsorção para as amostras AlMCM-41.

Amostras	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	a_o (nm)*	D_p (nm)	W_t (nm)**
AlMCM-41 (20)	803	0.47	4.18	2.32	1.86
AlMCM-41 (40)	894	0.58	4.16	2.59	1.57
AlMCM-41 (60)	658	0.38	4.23	2.12	2.11
AlMCM-41 (80)	525	0.35	4.39	2.72	1.67

* $a_o = 2d_{(100)}/\sqrt{3}$ e ** $W_t = a_o - D_p$

Através das análises de termodessorção de piridina via TG foi observado tipicamente dois grandes eventos de perda de massa. O primeiro entre 30-100 °C foi atribuído a liberação de água e piridina adsorvida fisicamente e o segundo evento entre 100-260 °C foi atribuído dessorção da piridina quimicamente adsorvida nos centros ácidos das amostras HAlMCM-41. A faixa de temperatura relativa a dessorção de piridina em comparação com outros experimentos realizados com zeólitas e usando bases similares (12-13) sugere que os centros ácidos são fracos e médios. O número de sítios ácidos total foi medido a partir da perda de massa de piridina adsorvida quimicamente nos materiais nas faixas de temperatura de 100 a 260 °C e levando em consideração que cada molécula de piridina adsorve somente um centro ácido. A Tabela 2 mostra os valores de perda de massa observados nas analises TG das amostras HAlMCM-41 com diferentes razões Si/Al. Estes experimentos foram conduzidos a 10 °C min^{-1}.

Tabela 2. Número de sítios ácidos total (A_t em $mmolg^{-1}$), perdas de massas (%) e respectivas faixas de temperaturas (°C) para dessorção de piridina dos materiais HAlMCM-41 com diferentes razões Si/Al.

Amostras	Faixa de temperatura			At *
	30-100	100-260	30-260	
HAlMCM-41 (20)	3,63	1,20	4,83	1,20
HAlMCM-41 (40)	3,48	0,93	4,41	0,93
HAlMCM-41 (60)	3,43	0,82	4,25	0,82
HAlMCM-41 (80)	5,09	0,43	5,52	0,43
**SiMCM-41	2,12	0,11	2,23	0,11

* medida conforme (13)
**sintetizado e caracterizado conforme (9)

Através do modelo cinético proposto por Vyazovkin (14) foi possível obter os valores da energia de ativação aparente para dessorção da piridina nos centros ácidos das amostras de HAlMCM-41. Para isso outras curvas adicionais de TG a 5 e 20°C min^{-1} foram obtidas. No modelo de Vyazovkin (Eq. 1) os valores da energia de ativação aparente em função do grau de dessorção de piridina são obtidos a partir de gráficos de $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ versus $1000/T_\alpha$, onde β é a taxa de aquecimento e $T\alpha$ a temperatura (Figura 2).

$$\ln\frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln\left[\frac{R.k_o}{E_\alpha . g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{R}\frac{1}{T_\alpha} \qquad (1)$$

Como pode ser observado na Tabela 2, com o aumento da razão Si/Al ocorre uma diminuição no número de sítios ácidos total obtendo valores de 1,2; 0,93; 0,82 e 0,43 mmol g^{-1} para as razões Si/Al de 20, 40, 60 e 80, respectivamente. A amostra SiMCM-41 também apresenta um menor número de sítios ácidos superficiais cerca de 0.11 mmol g^{-1} provavelmente devido a defeitos estruturais e grupos silanois superficiais não condensados. Foi observado que com o aumento da razão Si/Al ocorreu um aumento na energia de ativação aparente necessária para dessorver a piridina (Figura 3). Este resultado sugere que a alta concentração de alumínio aumenta a densidade de centros ácidos totais, mas a força ácida relativa dos centros ácidos tende a diminuir, pois é necessário menos energia para dessorver a piridina. Estes fenômenos, onde ocorre a variação da força dos sítios em função da concentração de alumínio também são previstos para zeólitas (13).

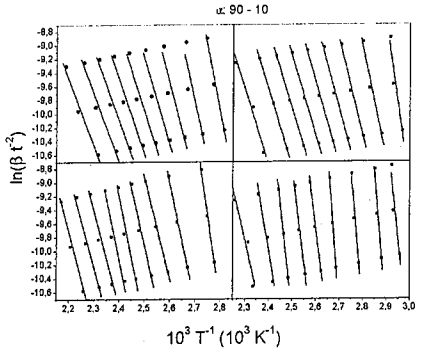


Figura 2. Curvas cinéticas para dessorção de piridina sobre HAlMCM-41 com diferentes razões Si/Al de 20, 40, 60 e 80 obtidas a partir do modelo de Vyazovkin.

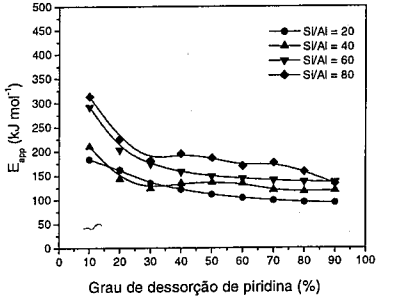


Figura 3. Variação da energia de ativação aparente para dessorção de piridina em função do grau de dessorção de piridina e razão Si/Al.

Conclusões

Neste trabalho podemos observar que a síntese do MCM-41 contendo alumínio gera o alumínio silicato AlMCM-41. O uso de piridina como molécula sonda foi satisfatório para avaliar o número de sítios ácidos total. Foram observadas as presenças de tipicamente sítios ácidos fracos e médios. Os valores de número de sítios ácidos totais foram de 1,2, 0,93, 0,82 e 0,43 mmol g^{-1} para as amostras com razões de Si/Al de 20, 40, 60 e 80, respectivamente. O modelo de Vyazovkin foi aplicado para determinação da energia de ativação aparente da dessorção de piridina. Em todos os casos foi observado que com o aumento da razão Si/Al ocorreu um aumento na energia de ativação aparente. Este resultado sugere que a alta concentração de alumínio aumenta o número de sítios ácidos totais, mas diminui a relativa força acida dos sítios.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Agência Nacional do Petróleo pelo apoio financeiro e bolsas concedidas (PRH/ANP-30) e CNPq/FINEP.

Referências Bibliográficas

1. X. S. Zhao; G. S. Lu; G. J. Millar *Ind. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2075.
2. 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. Schelenker *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
3. M. Busio; J. Janchen; J. H. C. Van Hoff *Microp. Mesop. Mat.* **1995**, *5*, 211.
4. S. Biz; M. Occelli *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1998**, *40*, 329.
5. B. Lindlar; A. Kogelbauer; R. Prins *Microp. Mesop. Mat.* **2000**, *38*, 167.
6. J. L. Blim; C. Otjacques; C. Herrier; B. Su Internat. *J. Inorg. Mat.* **2001**, *3*, 75.
7. P. Selvan; S. K. Badamali; A. Sakthivel *Catal. Today* **2000**, *63*, 291.
8. S. C. Shen; S. Kavi *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103* 8870.
9. A. S. Araujo; C. D. R. Souza; M. J. B. Souza; V. J. Fernandes Jr.; L. A. M. Pontes *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *141*, 467.
10. S. Brunauer; P. H. Emmett; J. Teller *J. Am. Chem. Soc.* **1938,** *60*, 309.
11. E. P. Barret; L. J. Joyner; P. Halenda *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
12. T. J. G. Kofke; R. J. Gorte; G. T. Kokotailo; W. E. Farneth *J. Catal.* **1989**, *115*, 265.
13. A. O. S. Silva; M. J. B. Souza; J. M. F. B. Aquino; V. J. Fernandes Jr.; A. S. Araujo *J. Therm. Anal. Cal.* **2004**, *75*, 699.
14. S. Vyazovkin; A. I. Lesnikovich *Russ. J. Phys. Chem.* **1988,** *62*, 2949.

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

Estudo Teórico da Reação de Halogenetos de Butila sobre um Modelo Finito da Zeólita NaY: Efeito do Átomo de Halogênio.

Nilton Rosenbach Jr e Claudio J. A. Mota*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT Bloco A, 21949-900, Rio de Janeiro, cmota@iq.ufrj.br.

Resumo-Abstract

A adsorção e a reação de halogenetos de butila na superfície zeolítica foi estuda através de uma abordagem teórica (DTF), utilizando-se o método B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G** e um agregado NaT_3 (onde T = Si ou Al) para representar o sítio ativo do catalisador. Os resultados mostraram que a adsorção de halogenetos de alquila na superfície das zeólitas é exotérmica. A formação do alcóxido (carbocátion adsorvido) apresenta uma barreira de energia menor que a eliminação do próton para formar uma olefina, em se tratando principalmente dos halogenetos primários e secundários. Esse comportamento é mais acentuado para os cloretos de butila do que para os demais halogenetos (brometos e iodetos). A diferença entre as barreiras de energia para a formação do alcóxido e a eliminação do próton é menor para os brometos e iodetos de butila, havendo, nesse caso, uma competição entre essas reações.

A DFT study of the adsorption and reaction of butyl halides on the zeolite surface was carried out at B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G** level of calculation. A NaT_3 (T = Si, Al) cluster was used to represent the zeolite active site. The results show that the adsorption of the alkyl halides on the zeolite surface is exothermic. The formation of alkoxy species (adsorbed carbocations) was lower in energy than proton elimination, to form an olefin, for the primary and secondary butyl halides. This behavior is more pronounced for butylchlorides than for the other butyl halides (bromides and iodides). For the reactions with butyl bromides and iodides with NaT_3 cluster, the difference of the energy barriers for alkoxide formation and proton elimination is low, showing that they are competing reactions.

Introdução

As zeólitas[1] são os principais catalisadores da indústria de petróleo.[2] Essa importância se deve ao fato de que uma ampla variedade de reações, como, por exemplo, craqueamento, isomerização e alquilação, são normalmente catalisadas por zeólitas protônicas. De acordo com sugestões iniciais, os carbocátions seriam os principais intermediários dessas reações. Porém, essas espécies, especialmente carbocátions alquila, raramente são observados como intermediários persistentes na superfície das zeólitas. Em função da natureza nucleofílica dos átomos de oxigênio presentes em toda rede cristalina, essas espécies se adsorvem na superfície do catalisador, formando alcóxidos, que apresentam uma ligação covalente C-O (Figura 1).[3] Essas espécies foram inicialmente caracterizadas por RMN de ^{13}C no estado sólido, em reações envolvendo álcoois ou olefinas e zeólitas protônicas. Porém, a extensa oligomerização observada nesses casos, devido à reação dos alcóxidos com olefinas, prejudica a completa caracterização de uma estrutura específica dessa espécie. Por exemplo, os alcóxidos terciários nunca foram caracterizados na superfície das zeólitas.[4] A formação de dímeros e outros oligômeros está normalmente associadas à interação do alcóxido com excesso do isobuteno na superfície de zeólitas protônicas.

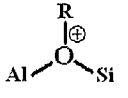


Figura 1 – Esquema representativo da estrutura de um alcóxido metila.

Por outro lado, os alcóxidos também podem ser gerados através da reação de halogenetos de alquila com zeólitas trocadas com íons metálicos. Haw foi capaz de promover a reação de iodeto de metila e etila com CsX e CsY e observou picos em 58 e 68 ppm, atribuindo-os, respectivamente, aos grupos metóxido e etóxido na superfície da zeólita.[5] Zeólitas trocadas com zinco também foram utilizadas em reações com clorofluorcarbonos para gerar alcóxidos, sugerindo que cátions com acidez de Lewis fraca podem interagir com halogenetos de alquila para formar alcóxidos.[6] Recentemente observamos que cloretos de butila podem interagir com zeólitas trocadas com íons metálicos para formar alcóxidos ou eliminar um próton e gerar olefina.[7] Nesse caso, a seletividade depende da estrutura carbônica do cloreto e da natureza do cátion. Este procedimento de geração de alcóxidos foi explorado na alquilação de isobutano com olefinas.[8]

Neste trabalho avaliamos, teoricamente, o efeito do grupo de saída (halogeneto) sobre a formação do alcóxido e da olefina nas reações de halogenetos de butila com um agregado NaT_3 (onde T = Si ou Al), que representa um sítio ativo de uma zeólita NaY.

Detalhes Computacionais

As geometrias correspondente aos complexos de adsorção e estados de transição para as reações SN2 (formação do alcóxido) e E2 (eliminação do próton) dos halogenetos de alquila com o agregado NaT_3 foram determinadas pelo método DFT B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p), implementado no programa GAUSSIAN 98.[9] As geometrias do agregado NaT_3 e dos halogenetos de butila foram inicialmente determinadas, separadamente. Os complexos de adsorção foram obtidos a partir dessas geometrias estacionárias e que, posteriormente, foram utilizadas na determinação dos estados de transição (ET), utilizando-se os algoritmos de Berny e EF (Eigenvector Follow).[10] Uma análise vibracional de todas as estruturas foi realizada em nível B3LYP/6-31+G(d,p), e as freqüências obtidas foram escalonadas por 0.96. Através dessa análise vibracional foi possível obter a energia do zero ponto (ZPE), as correções térmicas correspondentes a 298.15K e caracterizar as espécies estacionárias como mínimos na superfície de energia potencial (nenhuma freqüência imaginária) ou estados de transição (uma única freqüência imaginária, correspondente à coordenada de reação). Os átomos de Br e I foram descritos por um pseudopotencial (LANL2DZ) disponível no programa GAUSSIAN 98.

Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra as geometrias estacionárias do agregado NaT_3, do complexo de adsorção e dos estados de transição correspondentes à formação do alcóxido e à eliminação do próton no brometo de n-butila. Os demais halogenetos apresentam estruturas semelhantes. A Tabela 1 mostra os principais parâmetros geométricos do agregado NaT_3, complexos de adsorção e estados de transição correspondentes a formação do alcóxido (S_N2) e eliminação do próton (E_2).

A estrutura do NaT_3 isolado apresenta o cátion sódio localizado simetricamente acima do agregado, estando a 2.3 Å de distância dos átomos de oxigênio. O ângulo de diedro HSiONa foi restringido em 0° no *cluster* isolado e nos complexos de adsorção, tendo-se em vista uma melhor descrição da estrutura zeolítica. Essas restrições não foram utilizadas nos correspondentes estados de transição, pois resultaram em freqüências imaginárias irreais, que não correspondem ao modo de reação.

Os complexos de adsorção mostram uma interação íon-dipolo entre os átomos de halogênio e o cátion sódio. Essa interação pode ser enfatizada pela mudança no ângulo de diedro HSiONa, que, em média, equivale a 17° nos complexos de adsorção, indicando que o átomo de halogênio desloca o cátion sódio para fora do agregado. A distância Na-X corresponde a 2.7, 2.9 e 3.1 Å nos complexos de adsorção de cloretos, brometos e iodetos de butila, respectivamente. Essa ordem reflete a força da interação íon-dipolo. Por ser menor e mais polarizado, o átomo de cloro sofre uma interação eletrostática mais forte com o cátion Na^+.

Por outro lado, não fomos capazes de determinar o estado de transição correspondente a formação do alcóxido terciário, em se tratando das reações envolvendo halogenetos de t-butila e NaT_3. Todas as tentativas resultaram em eliminação do próton, como previamente divulgado.[7] Nesse caso, a reação provavelmente segue um mecanismo do tipo S_N1, havendo ionização e formação do cátion t-butila. Porém, uma metodologia que faz uso de agregados representativos ou *clusters*, como a utilizada neste trabalho, parece não favorecer essa possibilidade, que envolve uma energia de ativação elevada. Entretanto, deve-se assinalar que determinados métodos híbridos que descrevem sistemas zeolíticos maiores caracterizaram[11] o carbocátion como um mínimo na superfície de energia potencial, provavelmente em equilíbrio com o alcóxido. Nesse caso, a cavidade zeolítica seria capaz de estabilizar o cátion t-butila como um intermediário estável.

Conforme divulgado em um estudo prévio com cloretos de butila,[7] todos os cálculos mostram o envolvimento dos grupos OH do agregado NaT_3 nos estados de transição correspondente a formação do alcóxido e a eliminação de próton. Embora reconheçamos que estas estruturas não representem corretamente os estados de transição reais na superfície da zeólita Y, podemos utilizar esses resultados para comparar a reatividade dos halogenetos de alquila, pois os erros serão praticamente constantes para a série de halogenetos e, portanto, não invalidarão as tendências. Ademais, devemos enfatizar que o principal propósito deste trabalho não é descrever a superfície de energia potencial correta para a interação de halogenetos de butila na superfície da zeólita, mas obter informações sobre como o sistema responde à mudança do átomo de halogênio. Portanto, em uma primeira análise, acreditamos que o agregado NaT_3 seja apropriado.

A tabela 1 mostra os principais parâmetros geométricos calculados para os complexos de adsoção e estados de transição. Comparativamente aos halogenetos isolados, há um aumento do comprimento da ligação C-X no complexo de . Isto pode ser explicado através da interação íon-dipolo, com o átomo de sódio. No estado de transição para formação do alcóxido há um enlongamento da ligação C-X, e uma maior aproximação entre o cátion de sódio e o halogeneto que está partindo. Por exemplo, a distância Na-Cl no complexo de do cloreto de n-butila é 2,755 Å, enquanto no estado de transição para formação do alcóxido esta distância diminui para 2,612 Å. Esta tendência é menos acentuada no caso do brometo e iodeto, respectivamente, devido à menor força de interação íon-dipolo destes pares. Este resultado mostra que o estado de transição é estabilizado por interações íon-dipolo, assim como o complexo de adsorção. A distância C-O diminui quando se compara o complexo de adsorção e o estado de transição, indicando a assistência nucleofílica para a formação do alcóxido. Para um mesmo tipo de halogênio, a distância C-O é menor no caso da estrutura hidrocarbônica primária, e maior para a secundária, refletindo os problemas estéricos. Já para átomos de halogênio diferente a distância C-O aumenta na ordem cloreto, brometo e iodeto. Por exemplo, para o sistema n-butila a distância C-O é 2,059 Å, enquanto para o brometo é 2,087 Å e no iodeto chega a 2,094 Å. Isto reflete o grau de avanço do estado de transição, em termos da partida do halogeneto. Repare que o estado de transição para o cloreto é mais avançado, com maior quebra da ligação C-Cl. No caso do sistema n-butila a distância C-Cl no estado de transição para formação do alcóxido é 2,51 Å, enquanto no cloreto de n-butila isolado a distância de ligação C-Cl é 1,817 Å. Já para o brometo a distância C-Br no estado de transição é 2,672 Å, enquanto no brometo de n-butila o valor é de 2,031 Å. Já para o iodeto a distância C-I no estado de transição é de 2,807 Å, enquanto no iodeto de n-butila este valor é de 2,207 Å. Esta tendência mostra a importância da interação íon-dipolo no estado de transição.

Para a eliminação a tendência é similar que no caso da formação do alcóxido. Para um mesmo átomo de halogênio, a distância C-X aumenta na ordem n-butila, s-butila e t-butila. Como no caso do ET para formação do alcóxido, a distância C-X é menor no cloreto que no brometo e iodeto, respectivamente, para um mesmo radical alquila.

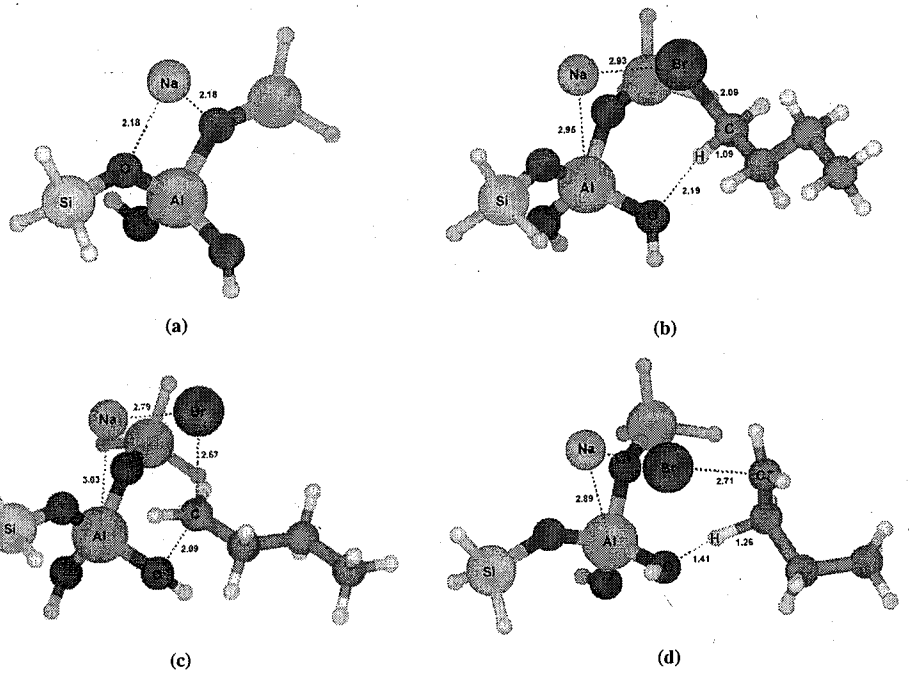


Figura 2 – Estruturas correspondentes ao (a) Agregado NaT_3, (b) Complexo de adsorção, (c) ET formação do alcóxido e (d) ET eliminação do próton.

Tabela 1 – Principais parâmetros geométricos das estruturas determinadas neste trabalho.

	Comp. Adsorção			ET (alcóxido)			Et (eliminação)		
	n-Bu	s-Bu	t-Bu	n-Bu	s-Bu	t-Bu	n-Bu	s-Bu	t-Bu
Cloretos									
Na-Al	2,942	2,941	2,948	3,036	3,058	-	2,880	2,876	2,872
Na-Cl	2,755	2,742	2,785	2,612	2,607	-	2,583	2,566	2,572
C-Cl	1,870	1,901	1,931	2,510	2,692	-	2,513	2,698	2,856
O-HC	2,219	2,275	2,623	-	-	-	1,394	1,480	1,535
C-O	3,301	3,315	4,183	2,059	2,216	-	-	-	-
Brometos									
Na-Al	2,946	2,947	2,953	3,033	3,055	-	2,893	2;889	2,887
Na-Br	2,925	2,905	2,896	2,792	2,786	-	2,759	2,748	2,742
C-Br	2,089	2,136	2,179	2,672	2,867	-	2,708	2,893	3,074
O-HC	2,195	2,239	2,585	-	-	-	1,406	1,491	1,548
C-O	3,273	3,306	4,192	2,087	2,235	-	-	-	-
Iodetos									
Na-Al	2,945	2,952	2,957	3,027	3,047	-	2,902	2,897	2,897
Na-I	3,142	3,120	3,114	3,003	2,998	-	2,963	2,953	2,952
C-I	2,259	2,309	2,358	2,879	3,079	-	2,938	3,144	3,338
O-HC	2,192	2,254	2,609	-	-	-	1,399	1,493	1,559
C-O	3,271	3,314	5,047	2,094	2,248	-	-	-	-
C-Cl*	1,817	1,895	1,904						
C-Br*	2,031	2,063	2,087						
C-I*	2,207	2,244	2,272						

*Valores nos halogenetos isolados

A Figura 3 mostra uma representação da superfície de energia potencial correspondente a reação de halogenetos de butila com NaT_3. As entalpias dos processos assinalados nessa figura são mostradas na Tabela 2.

A formação do complexo de adsorção é exotérmica e depende acentuadamente do átomo de halogênio e ligeiramente da estrutura carbônica do halogeneto de alquila. De fato, a entalpia de adsorção é relativamente mais alta para cloretos de butila, evidenciando a força da interação íon-dipolo. A ligação C-Cl é mais polarizada que a ligação C-Br e C-I, pois a interação eletrostática entre Na^+ e o átomo de Cl é mais forte, quando comparada aos demais átomos de halogênio. Esse resultado também pode ser explicado em termos do conceito de dureza e moleza de ácidos e base. O átomo de Cl é mais duro que os átomos de Br e I, havendo interações preferenciais com o íon Na^+. Esse mesmo conceito foi utilizado para explicar a força de interação entre cloreto de etila e um agregado MT_5, onde M representa um cátion de metal alcalino.[12] Nesse caso, a entalpia de adsorção decresce do Li^+ para Cs^+ e o resultado foi interpretado em termos de interações íon-dipolo ou conceitos de dureza/moleza. Em relação aos cloretos de butila, a entalpia de adsorção diminui para os halogenetos secundários e terciários, refletindo o grau de repulsão estérica com o agregado. Por outro lado, a estrutura carbônica desempenha um papel secundário em se tratando dos brometos e iodetos de butila, em razão da maior separação entre agregado e o halogeneto de butila, devido ao maior comprimento da ligação C-X.

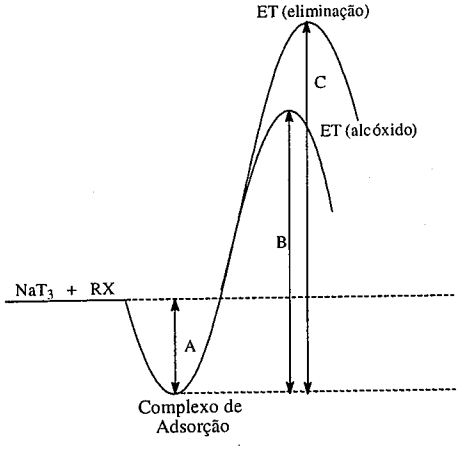


Figura 3 – Representação da superfície de energia potencial para a reação de halogenetos de butila com um agregado NaT_3.

Os resultados mostram ainda que as barreiras de ativação associadas à formação do alcóxido e a eliminação do próton são mais baixas para brometos e iodetos de alquila. Esse comportamento está diretamente relacionado com a entalpia de adsorção. Como os cloretos de alquila apresentaram uma entalpia de adsorção mais acentuada, as barreiras de energia correspondentes aos estados de transição são relativamente maiores, quando comparadas com as respectivas barreiras de brometos e iodetos de alquila. Isto é outra evidência para a importância da interação metal-halogeneto nessas reações.

Tabela 2 – Entalpias (kcal/mol) de adsorção e de ativação paras as reações S_N2 e E2 entre halogenetos de butila e NaT_3.

R	X								
	Cl			Br			I		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
n-Bu	-17,7	26,4	38,8	-4,0	15,7	23,9	-3,9	15,3	24,3
s-Bu	-11,8	20,9	29,5	-5,5	17,7	21,6	-4,9	16,9	21,5
t-Bu	-10,4	X	23,6	-5,3	X	17,1	-4,1	X	16,7

* Os termos A, B e C referem-se a figura 2.

Em relação aos halogenetos primários e secundários, a formação do alcóxido é preferencial à eliminação do próton. Esta tendência já havia sido divulgada[7] experimentalmente para os cloretos de butila. Estes resultados mostram que os átomos de oxigênio da estrutura zeolítica atuam melhor como nucleófilos (Base de Lewis) do que como aceptores de prótons (Base Brønsted). Porém, esse comportamento é mais acentuado no caso dos cloretos de butila.

Conclusões

O estudo teórico da adsorção e reação de halogenetos de butila com o *cluster* NaT_3 mostrou uma dependência carga-dipolo. Os resultados indicam que a adsorção de halogenetos de alquila na superfície de zeólitas é exotérmica em relação aos reagentes isolados, especialmente para cloretos de butila, pois a força da interação íon-dipolo é mais acentuada nesse caso.

Com base nos cálculos podemos concluir que a zeólita NaY atua melhor como nucleófilo do que como base, pois a formação dos alcóxidos, através de um mecanismo do tipo S_N2, é mais baixa em energia do que a eliminação do próton, através de um mecanismos do tipo E_2. Esse comportamento é mais acentuado para cloretos de butila que para os demais halogenetos. Consequentemente, a formação do alcóxido e a eliminação do próton são reações que competem nesses casos. Em se tratando de halogenetos terciários a eliminação do próton foi a única possibilidade encontrada. Nesse caso, concluímos que o processo de ionização direta, com formação do cátion t-butila, deva ser uma reação importante, de modo semelhante ao observado em solução. Entretanto, o modelo de *clusters* não favorece a descrição desta reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FINEP/CTPETRO, CAPES, FAPERJ e CNPq.

Referências Bibliográficas

1. G. P. Giannetto, *Zeolita: caracteristicas, propriedades y aplicaciones industriales.* EDIT, caracas, **1989**.

2. A. Corma, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 559.

3. J. F. Haw; J. B. Nicholas; T. Xu, L. W. Beck; D. B. Ferguson, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 259.

4. (a) M. T. Aronson; R. J. Gorte; W. E. Farneth; D. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 840; (b) A. G. Stepanov; K. I. Zamaraev; J. M. Thomas, *Catal. Lett.*, **1992**, 13, 407. (c) J. F. Haw; B. R. Richardson; I. S. Oshiro; N. D. Lazo; J. A. Speed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2052; (d) N. D. Lazo; B. R. Richardson; P. D. Schettler; J. L. White; E. J. Munson; J. F. Haw, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 9420. 5 (e) J. N. Kondo; F. Wakabayashi; K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 2259; (f) J. N. Kondo; E. E. Wakabayashi; K. Domen, *Catal. Lett.*, **1998**, 53, 215; (g) H. Ishikawa; E. Yoda; J. N. Kondo; F. Wakabayashi; K. Domen, J. *Phys. Chem. B*, **1999,** 103, 5681; (h) J. N. Kondo; H. Ishikawa; E. Yoda; F. Wakabayashi; K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 8538.

5. (a) J. F. Haw; D. K. Murray; J. W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4732; (b) J. F. Haw; D. K. Murray; T. Howard; P. W. Goguen; T. R. Krawietz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 6354.

6. T. R. Krawietz; P. W. Goguen; J. F. Haw. *Catal. Lett.*, **1996**, 42, 41.

7. Rodrigo J. Corrêa; Claudio J. A. Mota. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 4268–4274.

8. Claudio J. A Mota, Eduardo Ribeiro, Gloria M. Soares "Processo de Alquilação com Catalisador Zeolítico e um Halogeneto de Alquila" PI 0106383-9 de 19.12.2001 (Brasil).

9. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision C.3*, **1995**, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.

10. (a) J. Simons, P. Jørgensen, H. Taylor, and J. Ozment, *J. Phys. Chem.* **87**, 2745 (1983). (b) C. J. Cerjan and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **75**, 2800 (1981). (c) A. Bannerjee, N. Adams, J. Simons, and R. Shepard, *J. Phys. Chem.* **89**, 52 (1985).

11. M. Boronat; P. M. Viruela; A. Corma *J. Am. Chem. Soc.;* **2004**; *126*(10); 3300-3309.

12. R. J. Corrêa; E. Falabella Sousa-Aguiar; A. Ramirez-Solíss; Claudio Zicovich-Wilson; Claudio J. A. Mota. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108,* 10658-10662.

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

Retroaldolização do Diacetona Álcool como Reação Modelo para Caracterização da Basicidade de Óxidos

Leandro Tebaldi[1], Cláudia O. Veloso[2,*], Cristiane A. Henriques[2], José Luiz F. Monteiro[3]

[1] *Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil*
[2] *Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil,* * *e-mail: veloso@peq.coppe.ufrj.br*
[3] *Núcleo de Catálise, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.*

Resumo-Abstract

O conhecimento das propriedades ácido-básicas superficiais dos sólidos é muito importante, pois pode facilitar a compreensão do comportamento destes materiais frente às suas aplicações. A caracterização e a quantificação dos sítios responsáveis pela basicidade de materiais sólidos é um vasto campo de estudos, visto que ainda não há uma técnica que possa ser empregada de uma forma geral, pois muitas delas apresentam restrições importantes. Dentro deste contexto, foi estudada a reação de retroaldolização do diacetona álcool como reação modelo para a caracterização da basicidade de óxidos com diferentes propriedades ácido-básicas, buscando-se verificar a aplicabilidade desta reação para descrever as propriedades básicas de diferentes sólidos básicos. Os resultados obtidos forneceram a seguinte ordem de basicidade para os óxidos estudados: La_2O_3 > MgO >> ZrO_2 > Al_2O_3. A reação estudada pode ser considerada uma reação modelo adequada para a caracterização das propriedades básicas de diferentes óxidos e para a comparação da basicidade entre diversos materiais básicos como óxidos mistos de Mg e Al derivados de hidrotalcitas, zeólitas básicas e óxidos de vários metais.

The knowledge of the surface acid-base properties of solids is very important, since the behavior of these materials during their application could be understood. The characterization and quantification of the sites responsible for the basicity of solids is a huge field of research, because there is no available technique that can be used in general since many of them present important restrictions. So, the retroaldolization of diacetone alcohol was studied as a model reaction to characterize the basicity of oxides that show different acid-base properties. The applicability of this reaction to describe the basic properties of different types of basic solids was also verified. According to the results obtained in this work, the following basicity sequence for the studied oxides was established: La_2O_3 > MgO >> ZrO_2 > Al_2O_3. The retroaldolization of diacetone alcohol can be considered a model reaction to characterize basic properties of different oxides and can be used to compare the basicity of several basic materials such as Mg,Al-mixed oxides derived from hydrotalcites, basic zeolites, and metal oxides.

Introdução

O estudo das propriedades ácido-básicas superficiais dos sólidos tem recebido muita atenção ao longo dos anos, pois o conhecimento destas propriedades pode auxiliar na compreensão do comportamento destes materiais frente às suas aplicações.

Dentro deste contexto, a caracterização da basicidade de materiais sólidos ainda é um assunto pouco esclarecido na literatura. Um grande número de técnicas tem sido estudado, como por exemplo: titulação com indicadores coloridos (Hammett), métodos térmicos e métodos espectroscópicos baseados na adsorção de moléculas sonda (1-3), e também algumas reações que, através de rotas reacionais distintas, possam determinar as propriedades ácido-básicas dos materiais (4-5). No entanto, não se tem encontrado um consenso para o uso de nenhuma destas técnicas.

A utilização de reações modelo para a determinação das propriedades superficiais de catalisadores sólidos é muito interessante, pois desta forma estas propriedades podem ser avaliadas em condições similares àquelas usadas nas reações de interesse.

Reações usadas para a caracterização de propriedades ácido-básicas devem apresentar características particulares como, por exemplo, ter suas rotas reacionais bem definidas, de forma que se possa identificar com facilidade o papel de cada tipo de sítio na formação dos produtos. Dentre aquelas usadas na caracterização da basicidade de sólidos podem ser citadas, entre outras, isomerização do 1-buteno (5), desidrogenação / desidratação do isopropanol (4), decomposição do 2-metil-3-butin-2-ol (6), retroaldolização do diacetona álcool (7,8), e condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e compostos com grupo metilênico ativado (9).

Um grande número de materiais mássicos ou suportados tem sido utilizado como catalisadores heterogêneos básicos, tais como óxidos, hidróxidos ou carbonatos de metais alcalinos terrosos, óxidos, fluoretos ou carbonatos de metais alcalinos, óxidos de terras raras e zeólitas trocadas e impregnadas com cátions alcalinos. Esses materiais apresentam grande potencial de aplicação nos setores ligados ao refino e à petroquímica (reações de isomerização, aromatização, alquilação, polimerização, etc., e processos de separação), à proteção ambiental (remoção de gases ácidos, de metais tóxicos ou radioativos, etc.) e à química fina (reações de condensação, adição, etc.), entre outros.

A acidez e a basicidade de um óxido dependem da sua natureza e da carga e do raio do íon metálico. Outros fatores que influenciam o caráter da ligação metal-oxigênio são o número de coordenação, o preenchimento dos orbitais *d* e a natureza de outros ligantes (10). É importante ressaltar, também, que as características de um material sólido, usado principalmente como catalisador, dependem de suas propriedades físico-químicas que são extremamente dependentes das técnicas de preparação, dos materiais de partida e do tipo de pré-tratamento a que foram submetidos.

Auroux e Gervasini estudaram as propriedades ácido-básicas de vários óxidos através da adsorção de NH_3 e CO_2 usando microcalorimetria (11). Eles classificaram os óxidos estudados como: ácidos (Nb_2O_5, MoO_3, WO_3, Ta_2O_5, Cr_2O_3); básicos (ThO_2, Pr_6O_{11}, Nd_2O_3, La_2O_3, CaO, MgO); anfóteros (BeO, Ga_2O_3, TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, ZnO).

A reação de retroaldolização do diacetona álcool (Figura 1) é uma reação promissora para a caracterização da basicidade de materiais básicos, pois apresenta algumas vantagens: a formação de acetona só é catalisada pela presença de sítios básicos (7) e a molécula é suficientemente pequena para ser usada na presença de materiais com poros pequenos. Alguns dados são encontrados na literatura sobre o emprego desta reação para a caracterização das propriedades básicas de óxidos utilizando sistemas em fase líquida (7,8). Veloso e Monteiro (12) verificaram que esta reação se mostrou adequada para a caracterização das propriedades básicas de zeólitas trocadas com cátion césio e posteriormente impregnadas com espécies de césio.

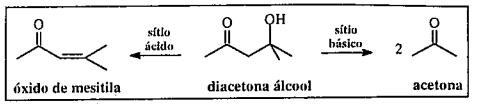


Figura 1. Retroaldolização do diacetona álcool.

Neste trabalho, a reação de retroaldolização do diacetona álcool foi estudada como reação modelo para a caracterização da basicidade de óxidos com diferentes propriedades ácido-básicas. Este estudo avaliou a capacidade desta reação de descrever as propriedades básicas de diferentes óxidos e outros materiais sólidos básicos.

Experimental

Preparo dos catalisadores

O óxido de lantânio (La_2O_3) comercial (Vetec) foi usado sem nenhum tratamento adicional.

O óxido de magnésio (MgO) comercial (Vetec) utilizado foi tratado de modo a se aumentar sua área superficial específica. O material foi hidratado com água sob agitação por 24h. O MgO foi então seco a 373K e calcinado a vácuo a 773K por 1h com taxa de aquecimento de 3K/min.

O óxido de cério (CeO_2) estudado foi preparado a partir do $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ comercial (Aldrich) através de um tratamento térmico sob fluxo de ar de 100mL/min a 1023K por 2h com taxa de aquecimento de 10K/min.

O óxido de zircônio (ZrO_2) foi obtido a partir do $ZrO(NO_3)_2$ comercial (Acros) através de um tratamento térmico sob fluxo de ar de 30mL/min a 773K por 3h com taxa de aquecimento de 10K/min.

A alumina (Al_2O_3) e as amostras de hidrotalcita (HT) foram sintetizadas empregando-se o procedimento experimental descrito em (13), sendo que para o preparo da Al_2O_3 a fonte de magnésio não foi usada. Após a síntese, a alumina foi submetida a um tratamento térmico sob fluxo de ar de 100mL/min a 1023K por 2h com taxa de aquecimento de 10K/min.

As amostras de hidrotalcita foram preparadas com relações molares Al/(Al+Mg) de 0,20 e 0,33, e foram denominadas HTXX, onde XX corresponde ao valor percentual da relação molar Al/(Al+Mg) no gel de síntese.

O catalisador zeolítico utilizado (CsY/CS) foi preparado a partir de uma zeólita do tipo Y originalmente sob a forma sódica com relação sílica/alumina igual a 4,5. Esta zeólita foi trocada com uma solução de cloreto de césio a 353K por 1h em duas etapas com secagem intermediária a 393K, usando-se uma razão molar Cs em solução/cátions totais na zeólita igual a 0,76 em ambas as etapas. Após a troca iônica, a zeólita foi impregnada com acetato de césio (14), de

forma que fossem adicionados 9 átomos de césio por cela unitária. Após a impregnação, a zeólita foi submetida a um tratamento térmico sob corrente de ar (40mL/min) a 673K por 4h, com o objetivo de se decompor o acetato de césio.

Caracterização dos catalisadores

Todos os catalisadores utilizados foram analisados por adsorção de nitrogênio a 77K (MICROMERITICS-ASAP 2000) para determinação de suas propriedades texturais. Os óxidos, Al_2O_3, La_2O_3, CeO_2, ZrO_2 e MgO, foram caracterizados por difração de raios X (RIGAKU-Xray Difractometer), utilizando-se radiação CuKα com voltagem de 35KV e corrente de 30mA, para a determinação das fases presentes. A composição química das amostras de hidrotalcita e de zeólita foi determinada através das técnicas de absorção atômica (PERKIN ELMER-AAS 1100B) e termogravimetria (RIGAKU-PAS100).

Caracterização da basicidade – Reação modelo de retroaldolização do diacetona álcool

Os catalisadores foram pré-tratados "in-situ", nas seguintes condições:

- Al_2O_3, La_2O_3, CeO_2, ZrO_2 e MgO: tratamento térmico sob fluxo de N_2 de 40mL/min a 773K por 3h com taxa de aquecimento de 5K/min.
- Hidrotalcitas: tratamento térmico sob fluxo de ar de 100mL/min a 723K por 10h com taxa de aquecimento de 1K/min, produzindo óxidos mistos (OM) de Mg e Al.
- Zeólita: tratamento térmico sob fluxo de N_2 de 40mL/min a 773K por 2h com taxa de aquecimento de 10K/min e patamares de 30 min a 393 e 523K.

A reação de retroaldolização do diacetona álcool foi realizada em fase vapor, isto é, a alimentação do diacetona álcool (Reagen) foi feita através de um saturador, utilizando-se uma corrente de nitrogênio como gás de arraste. Os testes catalíticos foram realizados nas seguintes condições experimentais: pressão atmosférica; temperatura do saturador = 303K; gás de arraste (N_2); relação molar N_2/diacetona álcool = 244, temperatura de reação = 313K; velocidade espacial (WHSV) igual a 2,7 e 5,8 h^{-1}. Os produtos de reação foram analisados em linha por cromatografia em fase gasosa empregando um cromatógrafo CHROMPACK, munido de uma coluna capilar CPSil5CB de 50m e de um detetor de ionização de chama.

A decomposição térmica do diacetona álcool foi evitada utilizando-se temperaturas abaixo de 343K tanto nas linhas da unidade de teste catalítico como no cromatógrafo (injetor e válvula de injeção), pois a partir desta temperatura pode-se observar a decomposição do diacetona álcool em acetona causada por efeito térmico.

Resultados e Discussão

Propriedades Físico-Químicas e Texturais dos Catalisadores

A composição química das amostras de hidrotalcita e de zeólita preparadas foi obtida a partir dos resultados da técnica de absorção atômica associados aos da análise termogravimétrica e é apresentada na Tabela 1. Verificou-se que a incorporação do alumínio e do magnésio presentes no gel de síntese foi completa, para a amostra com relação Al/(Al+Mg) no gel de síntese igual a 0,20. No caso da amostra com relação Al/(Al+Mg) no gel igual a 0,33, a incorporação do alumínio foi levemente menor que a do magnésio. A amostra de zeólita apresentou um grau de troca de cátions sódio por cátions césio de 50% e 9 átomos de césio impregnados por cela unitária.

Tabela 1. Composição química das amostras de hidrotalcita e de zeólita

Amostra	Fórmula química	Al/(Al+Mg)
HT20	$Mg_{6,4}Al_{1,6}(CO_3)_{0,8}(OH)_{16}.6,4\ H_2O$	0,20
HT33	$Mg_{5,36}Al_{2,62}(CO_3)_{1,32}(OH)_{16}.7,3\ H_2O$	0,31
CsY/CS[a]	$Na_{28}Cs_{31}Al_{59}Si_{133}O_{384}.9CS$	—

[a]: mols de césio impregnados/cela unitária

Como pode ser observado na Figura 2, os resultados das análises por difração de raios X mostram que os óxidos, Al_2O_3, CeO_2, ZrO_2 e MgO, apresentam somente os padrões de difração relativos às suas estruturas. O difratograma correspondente ao La_2O_3 comercial mostra que este se encontra sob a forma de hidróxido de lantânio, que após tratamento térmico a 773K originou o respectivo óxido (Figura 3).

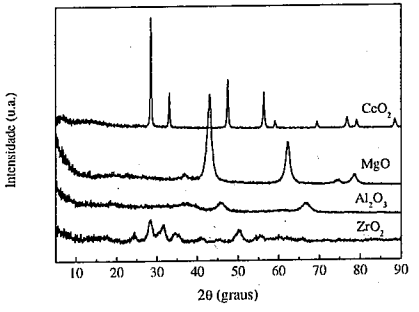


Figura 2. Difratogramas de raios X dos óxidos: Al_2O_3, CeO_2, ZrO_2 e MgO

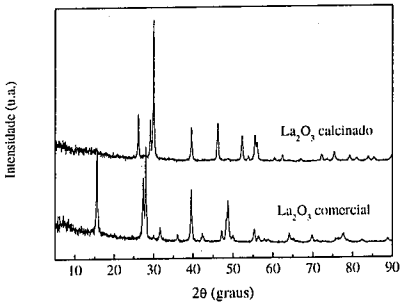


Figura 3. Difratogramas de raios X do óxido de lantânio comercial e deste material após tratamento térmico a 773K

Os difratogramas de raios X para as amostras de hidrotalcita são mostrados na Figura 4. Nota-se que para a amostra com relação Al/(Al+Mg) de 0,33, apenas os padrões de difração da fase hidrotalcita na forma carbonato são encontrados, enquanto que para a amostra HT20 observam-se, também, picos de baixa intensidade atribuídos à presença de pequena quantidade de hidromagnesita, cuja formação pode ser atribuída à elevada concentração de carbonato juntamente com a variação do pH durante a etapa de preparação do gel de síntese. De acordo com Noda Pérez (15), a presença da hidromagnesita em pequenas quantidades não influenciou as propriedades básicas e catalíticas do óxido misto de Mg e Al derivado da amostra HT20.

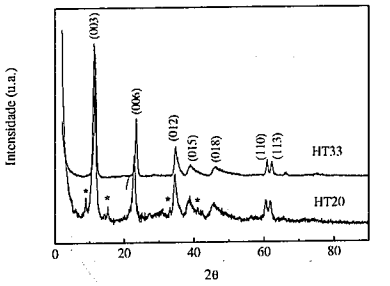


Figura 4. Difratogramas de raios X das amostras de hidrotalcitas preparadas

Os óxidos mistos de Mg e Al foram obtidos pelo tratamento térmico das hidrotalcitas a 450°C. Este tratamento provoca um colapso da estrutura lamelar e a formação dos óxidos mistos do tipo Mg(Al)O com estrutura MgO-periclásio, a mesma apresentada pelo MgO.

Os resultados da análise textural relativos aos materiais utilizados são apresentados na Tabela 2.

Pode-se observar que as áreas específicas dos óxidos utilizados variam em uma larga faixa de valores. Os óxidos de alumínio, de magnésio e de zircônio são predominantemente mesoporosos, enquanto que os valores de área BET dos óxidos de cério e de lantânio indicam que os mesmos tem baixa porosidade. Os óxidos mistos de Mg e Al também são materiais fundamentalmente mesoporosos e suas áreas específicas diminuem com o aumento do teor de Al.

Tabela 2. Análise textural dos catalisadores

Amostra	S^a (m^2/g)	$V_{micro}{}^b$ (cm^3/g)	$V_{meso}{}^c$ (cm^3/g)
Al_2O_3	254	—	0,31
MgO	226	0,02	0,46
ZrO_2	96	—	0,23
La_2O_3	< 10	—	—
CeO_2	< 10	—	—
OM20	271	0,04	0,47
OM33	179	0,03	0,54
CsY/CS	374	0,19	0,03

a: área específica (BET); b: método t; c: método BJH

Com relação ao material zeolítico, a presença dos cátions césio como cátions de compensação e das espécies de césio impregnadas acarreta um significativo bloqueio dos microporos devido ao volume ocupado por estas espécies. É importante ressaltar que o decréscimo no volume de microporos não está relacionado com perda de cristalinidade do material, tendo sido confirmada a preservação da estrutura zeolítica, pois as bandas relativas às vibrações do retículo cristalino ao infravermelho permaneceram inalteradas após o procedimento de preparo.

Propriedades Básicas dos Catalisadores

As propriedades básicas das amostras preparadas foram estudadas através da reação de retroaldolização do diacetona álcool.

Para os testes catalíticos realizados com os óxidos, Al_2O_3, La_2O_3, CeO_2, ZrO_2 e MgO, foi usada uma velocidade espacial igual a 2,7h^{-1}. Nestas condições, apenas o óxido de cério não se mostrou ativo perante a reação estudada mostrando que este material não apresenta sítios básicos. Com exceção da amostra de óxido de zircônio, todos os demais óxidos estudados neste trabalho, nas condições experimentais descritas, produziram apenas acetona. A formação de óxido de mesitila foi observada na presença de ZrO_2 indicando que este óxido apresenta sítios ácidos capazes de catalisar a desidratação do diacetona álcool. O caráter anfótero deste óxido já fora estabelecido por Auroux e

Gervasini através de medidas microcalorimétricas de CO_2 e de NH_3 (11).

A Figura 5 mostra o comportamento da fração molar de acetona com o tempo de reação para a série de óxidos testados.

Observa-se que somente o La_2O_3 apresentou um perfil de desativação significativo ao longo do tempo de reação. O MgO foi o material mais ativo, apresentando conversão total de diacetona álcool, quando se utilizou uma velocidade espacial igual a $2,7h^{-1}$. É importante ressaltar que o óxido de lantânio apresenta uma área específica muito menor que a dos demais catalisadores.

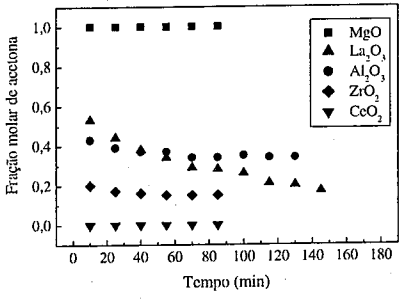


Figura 5. Fração molar de acetona em função do tempo de reação para a série de óxidos estudada (WHSV=$2,7h^{-1}$)

Sendo assim foi calculada a atividade destes materiais em relação à área, usando os dados de conversão em acetona para o tempo de reação de 10 min. Os cálculos de atividade para o MgO foram feitos a partir de um teste utilizando-se velocidade espacial igual a $19,2h^{-1}$, devido à alta conversão apresentada para o valor de $2,7h^{-1}$.

A Figura 6 mostra os resultados obtidos, que permitem ordenar os óxidos, segundo a sua basicidade, da seguinte forma: $La_2O_3 > MgO >> ZrO_2 > Al_2O_3$.

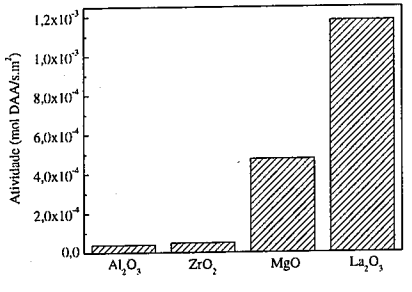


Figura 6. Atividade dos óxidos Al_2O_3, ZrO_2, MgO e La_2O_3 segundo a retroaldolização do diacetona álcool

A maior basicidade do ZrO_2 em relação ao Al_2O_3 foi relatada por Aboulayt e colaboradores (16) que mediram a atividade de diferentes óxidos, expressa por área, perante a reação de hidrólise do COS fornecendo a seguinte ordem de basicidade: $ZrO_2 > Al_2O_3 > TiO_2 >>> ZnO$, que concordou, com exceção do ZnO, com a quantidade de CO_2 adsorvida medida por espectroscopia na região do infravermelho (16). Esta mesma ordem foi encontrada para a reação de hidrólise do CS_2 (17).

O La_2O_3 é um óxido reconhecidamente básico e que apresenta atividade perante algumas reações como o acoplamento oxidativo do metano. Kus e colaboradores verificaram, através da dessorção de CO_2 a temperatura programada, uma grande quantidade de sítios básicos, com força média, alta e muito alta na superfície do La_2O_3 (18). Davidov e colaboradores (19), utilizando a espectroscopia na região do infravermelho para acompanhar a adsorção de CO_2 sobre alguns óxidos, observaram a seguinte ordem de basicidade: $CaO > La_2O_3 > Sm_2O_3 > MgO$. Esta seqüência concorda com outros resultados apresentados na literatura (20) e, particularmente no caso do La_2O_3 e do MgO, com os resultados obtidos no presente trabalho.

A reação de retroaldolização do diacetona álcool foi utilizada para comparar-se a basicidade dos óxidos mistos de Mg e Al derivados de hidrotalcitas com os óxidos puros de magnésio e alumínio. A Figura 7 mostra o comportamento da fração molar de acetona com o tempo de reação para estes materiais. Os óxidos mistos de Mg e Al derivados de hidrotalcitas só proporcionaram a formação de acetona, indicando a ausência de sítios ácidos com força suficiente para catalisar a formação de óxido de mesitila.

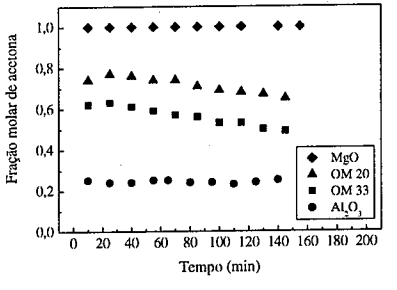


Figura 7. Fração molar de acetona em função do tempo de reação para os óxidos mistos de Mg e Al (WHSV=$5,8h^{-1}$)

Na Figura 7, pode-se observar a seguinte ordem de basicidade para os materiais: MgO > OM20 > OM33 > Al_2O_3. A basicidade superficial das amostras de óxidos mistos diminui com o aumento do teor de Al. Estes resultados podem ser associados tanto à área específica, que também diminui com o aumento do teor de Al, como à densidade de sítios básicos, a qual diminui com o aumento da relação Al/(Al+Mg), como proposto na literatura (21).

O óxido que contém apenas magnésio é o mais ativo, enquanto que o óxido de alumínio é o menos ativo representando os extremos da seqüência proposta. O comportamento destes dois materiais está primordialmente relacionado com a basicidade de seus sítios e não com a sua área específica.

Com o objetivo de comparar-se as propriedades básicas de diferentes sólidos largamente utilizados como catalisadores básicos foram realizados testes frente à reação de retroaldolização do diacetona álcool. Óxido de magnésio, óxido misto de Mg e Al (Al/(Al+Mg) = 0,20) derivado de hidrotalcita e zeólita básica foram os materiais escolhidos.

O resultados de fração molar de acetona com o tempo de reação são apresentados na Figura 8.

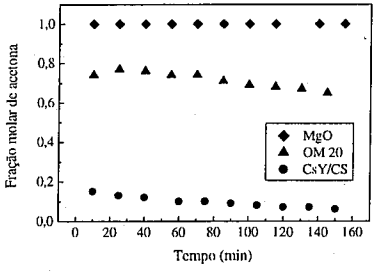


Figura 8. Fração molar de acetona em função do tempo de reação para diferentes materiais básicos (WHSV=$5,8h^{-1}$)

Assim como os materiais anteriores, a zeólita básica trocada e impregnada com espécies de césio só proporcionou a formação de acetona. As reações representadas pela Figura 8 foram realizadas a uma velocidade espacial igual a $5,8h^{-1}$. Observa-se que o óxido de magnésio se mostrou mais ativo que o óxido misto de Mg e Al (OM20) e ambos muito mais ativos que a zeólita impregnada. Estes resultados estão de acordo com dados relatados na literatura para algumas reações químicas.

Conclusões

A reação de retroaldolização do diacetona álcool se mostrou uma reação modelo adequada para a caracterização das propriedades básicas de diferentes óxidos e para a comparação da basicidade entre diversos materiais básicos como óxidos mistos de Mg e Al derivados de hidrotalcitas, zeólitas básicas e óxidos de diferentes metais.

A aplicabilidade da retroaldolização do diacetona álcool como reação modelo é confirmada por algumas de suas características, como, ser uma reação apenas catalisada por sítios básicos, sem formação de subprodutos; ser de fácil execução experimental; e não ser influenciada por fatores que não estão relacionados com a basicidade.

Referências Bibliográficas

1. D. Barthomeuf *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 42.
2. M. Huang; S. Kaliagine *J. Chem. Soc. Far. Trans.* **1992**, *88* 751.
3. M. Laspéras; H. Cambon; D. Brunel; I. Rodriguez; P. Geneste *Microporous Mat.* **1993**, *1*, 343.
4. T. Yashima; H. Suzuky; N. Hara *J. Catal.* **1974**, *33*, 486.
5. M. Davis; J. Kim; H. Li; C. Chen *Microporous Mat.* **1994**, 2,413.
6. H. Lauron-Pernot; F. Luck; J. Popa *Appl. Catal.* **1991**, *78*, 213.
7. H. Watanabe; J. Seto *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1991**, *64*, 2411.
8. P. Kässner; M. Baerns *Appl. Catal.* **1996**, *139*, 107.
9. A. Corma; R. Martín-Aranda *J.Catal.* **1991**, *130*, 130.
10. H. Boehm *Discuss. Faraday Soc.* **1971**, *52*, 264.
11. A Auroux; A. Gervasini *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6371.
12. C. Veloso; A. Pinto; J.L. Monteiro; R. Martins, C. Mota in Anais do XVII Iberoamericano de Catálise, Porto, Portugal, 2000, Vol.1, 545.
13. C. Henriques; R. Carpio; M. Amaral Jr.; C. Pérez, J.L. Monteiro in Anais do XVII Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Porto, Portugal, 2000, divulgação digital.
14. M. Langone; C. Veloso; J.L. Monteiro in Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise, 1995, vol. 2, 215.
15. C. Noda Pérez, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
16. A. Aboulayt; F. Mauge; P. Hoggan; J. Lavalley *Catal. Lett.* **1996**, *39*, 213.
17. A. Sahibed-Dine; A. Aboulayt; M. Bensitel; A. Saad; M. Daturi; J. Lavalley *J. Mol. Catal. A:General* **2000**, *162*, 125.
18. S. Kus; M. Otremba; M. Tiewski *Fuel* **2003**, *82*, 1331.
19. A. Davydov; M. Shepotko; A. Budneva *Catal. Today* **1995**, *24*, 225.
20. P. Rossi; G. Busca; V. Lorenzelly; M. Lion; J. Lavalley *J. Catal.* **1998**, *109*, 378.
21. F. Cavani; F. Trifiro; A. Vaccari *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.

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

Sílica Mesoporosa Contendo Cátion Tensoativo: um Eficiente Catalisador Básico

Leandro Martins e Dilson Cardoso*

*Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis (SP-310), Km 235, 13565-905 – São Carlos – SP. *dilsoncardoso@power.ufscar.br*

Resumo-Abstract

A peneira molecular MCM-41, largamente utilizada em muitas reações catalisadas por sítios ácidos ou redox, foi aplicada como catalisador básico na condensação de Knoevenagel. Esta reação envolve a condensação de carbonilas com compostos contendo um grupo metilênico ativo, gerando compostos insaturados. Esta peneira molecular, que ainda estava com os poros ocluídos pelo direcionador orgânico, apresentou alta atividade em condições amenas, até mesmo a 10°C. A alta atividade é devida à presença de sítios $\equiv SiO^-$ ($SiOCTA \leftrightarrow SiO^- + CTA^+$), de alta basicidade, localizados na boca dos poros do arranjo mesoporoso. Procedimentos de troca iônica evidenciaram a presença destes sítios de alta basicidade, devido ao alto consumo de H^+, adicionados ao meio como HCl para manter o pH constante, ou pelo forte aumento do pH da solução contendo sais de sódio, como o NaCl.

Si-MCM-41 molecular sieves, largely used in various acid and redox catalyzed reactions described in the literature, was employed as a basic catalyst in the Knoevenagel condensation. This reaction involves the condensation of carbonyl compounds with active methylene compounds, unsaturated compounds. The catalyst, which still was occluded by the organic template, showed high activity under mild conditions, even under 10°C. The high activity is due to the presence of $\equiv SiO^-$ sites ($SiOCTA \leftrightarrow SiO^- + CTA^+$), of high basicity, located in the pore mouth of the hexagonally ordered mesopores. Ion exchange procedures evidenced the presence of these sites of high basicity, as a consequence of the high consumption of H^+, added to the medium as HCl to keep the pH constant, or of the high increase of the pH of the solution containing sodium salts, as NaCl.

Introdução

A catálise por sólidos com propriedades ácidas, em comparação com aqueles contendo sítios básicos, tem recebido, ao longo dos anos, maior atenção devido à importância destes catalisadores no refino do petróleo e em processos petroquímicos. No entanto, em muitas reações, os catalisadores básicos podem ser usados em substituição aos ácidos com ganhos em termos de seletividade, por inibirem a ocorrência de reações paralelas tais como craqueamento e formação de coque (1).

Em comparação à catálise em fase homogênea, a utilização de catalisadores sólidos básicos em reações orgânicas desperta interesse pela redução do número de operações de separação, neutralização do catalisador e pela redução do impacto ambiental decorrente dos rejeitos líquidos (2).

O emprego de zeólitas com baixa razão Si/Al, tal como a X, como catalisadores básicos já é bastante conhecido (3,4). Ao contrário, os materiais com poros altamente ordenados na região dos mesoporos e contendo basicamente silício e oxigênio em sua composição química, têm sido pouco explorados. Estes materiais (Figura 1), denominados MMS (termo em inglês para "*mesoporous molecular sieves*"), descobertos na década de 90 pela empresa Mobil (5,6), apresentam um diâmetro de poros compreendido entre 2 e 50 nm, e uma alta área superficial de até 1600 $m^2.g^{-1}$. Estes novos materiais permitiram o desenvolvimento de catalisadores com uma maior dispersão da área ativa, uma propriedade imprescindível na melhoria do desempenho dos atuais processos industriais (7).

Uma forma de desenvolver a basicidade dos materiais mesoporosos é através da dispersão de óxidos de metais alcalinos nos canais. Kloetstra et al. (8) inicialmente propuseram dispersar partículas de óxido de césio sobre os canais da MCM-41. Para a preparação, a peneira molecular é impregnada com uma solução concentrada de acetato de césio seguida de calcinação para a decomposição do íon acetato. Os sítios básicos gerados foram avaliados por dessorção programada de CO_2 e apresentaram força básica elevada. No entanto, devido aos tratamentos sofridos durante a preparação, a sua estrutura foi drasticamente abalada, como observado por difração de raios-X e por isotermas de adsorção de N_2 (9).

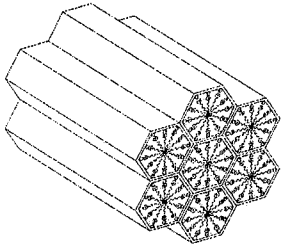


Figura 1. Sólido mesoporoso MCM-41 com poros preenchidos com o agente direcionador orgânico de estrutura $C_{16}H_{33}(CH_3)N^+$ (CTA^+).

Recentemente, Kubota et al. (10) obtiveram bons resultados na condensação de Knoevenagel empregando a peneira molecular Si-MCM-41, mantendo o tensoativo no interior dos poros, que denominaremos de [CTA^+]Si-MCM-41. Neste catalisador, os sítios ativos são os grupos $\equiv SiO^-$ superficiais, de alta basicidade, presentes nos canais. Apesar dos bons resultados de reação obtidos por Kubota et al. (10), não há nenhuma informação sobre suas propriedades ácido-base, provavelmente como conseqüência da sua baixa área específica.

Tendo em vista o exposto, o presente trabalho tem como objetivo explicar o comportamento químico do catalisador [CTA^+]Si-MCM-41, empregando-o em uma reação modelo de condensação de Knoevenagel em condições amenas (entre 10 e 50°C).

Experimental

Obtenção da Peneira Molecular [CTA^+]Si-MCM-41.

O catalisador [CTA^+]Si-MCM-41 foi preparado utilizando-se o método de Cheng *et al.* (11). As amostras foram preparadas a partir da sílica aerosil, do brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) e do hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). A composição do meio reacional foi de 1 SiO_2: 0,27 CTABr: 0,19 TMAOH: 40H_2O.

Primeiramente, dissolveram-se 9,22 g de TMAOH.5H_2O (Aldrich) e 26,35 g de CTABr (Vetec) em 188,35 g de água desionisada. Em seguida manteve-se a mistura sob agitação a 60°C até a obtenção de uma solução límpida. Após o resfriamento da solução até a temperatura ambiente, adicionou-se 16,09 g da fonte de sílica. A amostra foi envelhecida por 24 horas antes de seguir para o tratamento térmico, que foi realizado em autoclaves sob pressão autógena a 150°C e por 2 dias. Finalmente a amostra foi filtrada, lavada várias vezes com água desionisada até pH < 10 e seca a 60°C por 24 horas. O rendimento de sólido ficou próximo de 10 %.

Para a remoção do surfactante ocluído nos poros, uma parte da amostra foi calcinada sob fluxo de oxigênio, utilizando-se uma rampa de aquecimento de 1°C/min até 520°C, sendo mantida nesta temperatura por 6 horas.

As propriedades básicas da peneira molecular Si-MCM-41, ainda contendo o cátion tensoativo (CTA^+) no interior dos poros, foram exploradas através da titulação, com solução de ácido clorídrico (0,1 mol.L^{-1}), de uma suspensão contendo 1,5 g de [CTA^+]Si-MCM-41 em 200 mL de água desionisada, e, contendo ou não, uma solução 0,5 mol.L^{-1} de TMACl ou NaCl. O pH foi mantido constante em 7,0 pela adição do ácido. O consumo de prótons/g de material foi obtido registrando-se o volume de ácido consumido ao longo do tempo.

Caracterização

Difração de raios-X a ângulos pequenos: Utilizou-se um difratômetro D-5000 (Siemens), método do pó, no intervalo $1,4° < 2\theta < 10°$. Utilizou-se a radiação CuKα (40 kV, 40 mA), filtro de níquel e velocidade de 0,6°/min.

Fisissorção de N_2: As medidas foram realizadas na temperatura do N_2 líquido em um equipamento da Quantachrome Co. (Nova-1200). Antes da análise, 50 mg de amostra, calcinadas ou sem calcinar, eram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 110°C por 2 h. As áreas específicas foram estimadas utilizando-se a equação de BET (12), e os diâmetros de poros foram determinados utilizando-se o método de BJH (13).

Análise elementar de C, H e N: A porcentagem de material orgânico presente nas peneiras moleculares Si-MCM-41, sintetizadas ou modificadas, foi determinada avaliando-se a quantidade de CO_2, H_2O e N_2 formados após a decomposição de 10 mg de amostra.

Condensação de Knoevenagel

O volume do meio reacional de 20 mL e a concentração inicial de reagentes de 0,5 mol.L^{-1} foram mantidos constantes: 1,07 g (10 mmol) de benzaldeído, 1,14 g (10 mmol) de cianoacetato de etila, e 15,42 g (17,9 mL) de tolueno como solvente foram adicionados a um reator de vidro borossilicato, equipado com agitação magnética e controle de temperatura. A reação foi conduzida em temperaturas de 10 a 50°C e à pressão atmosférica. Assim que o meio reacional atingiu a temperatura desejada, foi adicionado 1 g de catalisador. Depois de 6 horas de reação o catalisador foi recuperado por centrifugação e lavado com benzeno, para a remoção dos produtos adsorvidos. A análise de reagentes e produtos, para amostras líquidas, foi realizada utilizando-se um cromatógrafo da Varian equipado com uma coluna

capilar DB-1 e um detector de ionização por chama (FID). As outras condições de análise foram: temperatura do injetor, 210°C; temperatura da coluna, 140°C por 12 min e 230°C por 15 min; e He como gás de arraste.

Resultados e Discussão

Propriedades básicas da peneira molecular [CTA⁺]Si-MCM-41

A amostra de Si-MCM-41, calcinada ou não, apresentou o difratograma típico (Figura 4 a), sendo que a não calcinada apresentou uma área específica de 1 $m^2.g^{-1}$ (Tabela 1) e a calcinada, uma área específica de 990 $m^2.g^{-1}$. A análise elementar de C,H e N da amostra Si-MCM-41 sintetizada apresentou uma razão C/N muito próxima (≅ 19) daquela encontrada na composição química do CTA, indicando que o hidróxido de tetrametilamônio, agente mineralizante utilizado na síntese foi completamente removido durante a lavagem e centrifugação. A razão de CTA/Si de 0,16 (Tabela 1) sugere que 16 % da sílica presente na amostra se encontra na forma ≡SiO^-CTA^+.

Apesar dos poros do catalisador [CTA^+]Si-MCM-41 estarem totalmente preenchidos com o agente tensoativo, Kubota *et. al.* (8) mostraram que sua atividade frente a condensação de Knoevenagel é extremamente alta em condições amenas. Com o objetivo de aumentar ainda mais a atividade destes materiais, pelo aumento do contato dos reagentes com os sítios ativos (maior área específica), o catalisador [CTA^+]Si-MCM-41 foi submetido a um procedimento troca iônica com um cátion orgânico de menor volume que o CTA^+, ou seja, o tetrametilamônio (TMA^+). A remoção do surfactante ocluído nos poros da Si-MCM-41, por troca iônica, já foi realizada por Hitz e Prins, através da extração com solução de ácido clorídrico em etanol (14).

Neste presente trabalho, durante troca iônica com a solução aquosa de TMACl, observou-se um aumento inesperado do pH. Ensaios com diferentes concentrações de TMACl mostraram uma relação entre a concentração do cátion TMA e o pH da suspensão (Figura 2), ou seja, para uma maior concentração de TMA maior é a concentração de OH^-.

De forma a entender e quantificar melhor este comportamento, realizou-se experiências mantendo o pH em 7,0 ao longo da troca iônica, através da adição de HCl diluído à suspensão. A Figura 3 mostra como variou o consumo de H^+/g de [CTA^+]Si-MCM-41 em função do tempo, na presença do cátion TMA. E a troca é bastante rápida: no mesmo instante em que 1,5 g da amostra é adicionada a 200 mL de solução 0,5 mol.L^{-1} de TMACl, o pH sobe para valores próximos de 10, havendo a necessidade de adição freqüente de HCl para manter o pH em 7,0. Uma vez que o material mesoporoso não contém TMAOH residual, estes resultados sugerem que sítios ≡SiO^- superficiais, de alta basicidade, sejam os responsáveis pelo o aumento do pH, como conseqüência do consumo de prótons. Neste processo (Equações 1 e 2) há a formação dos grupos ≡SiOH, fracamente ácidos, e o desimpedimento dos canais pela remoção do CTA

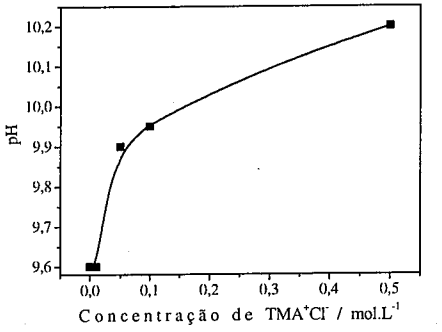


Figura 2. Troca iônica sem o controle do pH, 10 min após o início: pH da suspensão em função da concentração de cloreto de tetrametilamônio.

$$\equiv Si{-}O^-CTA^+ + TMA^+ \rightleftharpoons \equiv Si{-}O^-TMA^+ + CTA^+ \quad (1)$$

$$\equiv Si{-}O^-TMA^+ + H_2O \longrightarrow \equiv Si{-}OH + TMA^+ + OH^- \quad (2)$$

Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o cátion orgânico CTA, à diferença do TMA, apresenta baixa mobilidade no meio reacional, por ser mais volumoso e por fazer parte de micelas, localizadas no interior dos poros. A presença de uma quantidade considerável de um segundo cátion, de diâmetro bem menor, no meio aquoso, força a saída do cátion CTA dos poros (Equação 1), ocorrendo a troca iônica. No entanto, como os grupos ≡SiOH são mais estáveis, o cátion TMA, por ser mais móvel que o CTA, é prontamente trocado pelo próton (Equação 2), com a liberação de uma hidroxila OH^-. As Equações 1 e 2 explicam, portanto, o fato de o pH aumentar com o aumento da concentração de cátions TMA (Figura 2). Aumentando-se a concentração de TMA, maior é a força iônica da solução, havendo, portanto maior troca do CTA (Equação 1). Quando não se adiciona nenhum cátion à solução, somente a hidrólise é observada (Equação 3), e a velocidade de consumo de prótons, para manter o pH em 7,0, é menor, como mostrado na Figura 3.

$$\equiv Si{-}O^-CTA^+ + H_2O \longrightarrow \equiv Si{-}OH + CTA^+ + OH^- \quad (3)$$

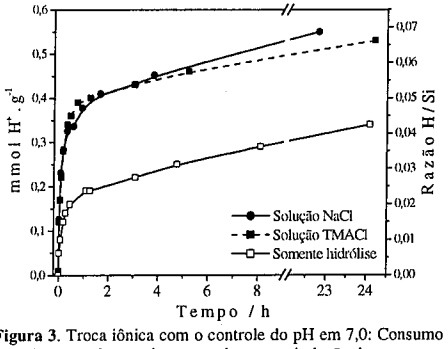


Figura 3. Troca iônica com o controle do pH em 7,0: Consumo de prótons em função do tempo, durante a titulação das amostras de [CTA^+]Si-MCM-41

Com a finalidade de determinar a quantidade de cátion que participa da troca iônica, realizou-se um procedimento de troca na presença de solução 0,5 mol.L^{-1} de NaCl. Similarmente ao cátion TMA, a presença de sódio na fase líquida também aumentou a velocidade de consumo de H^+ (Figura 3), em relação à simples hidrólise. A velocidade de troca foi um pouco maior na presença do cátion Na, por ser de menor volume, e, conseqüentemente, ter maior facilidade de difusão.

Ao final de 24 horas, a quantidade de sódio presente no sólido (determinada por análise química elementar) foi de em torno de 5% do esperado (Na/Si = 0,005 na Tabela 1). Este resultado confirma que, apesar da maioria do sódio não ficar no sólido, a sua presença na solução favorece a liberação de hidroxilas pela peneira molecular [CTA^+]Si-MCM-41. Este comportamento vem a confirmar a hipótese feita com as Equações de 1 a 3, que indicam a presença de grupos ≡SiO^- de alta basicidade. O balanço molar de cátions ao final de 24 horas mostrou que a relação ($CTA^+ + H^+_{consumido}$)/Si se mantém em torno de 0,15, próxima ao valor original de 0,16.

A Figura 4 apresenta o difratograma de raios-X da MCM-41 sintetizada e modificada por procedimentos de titulação a pH 7, indicando que a estrutura do material mesoporoso é mantida durante a troca.

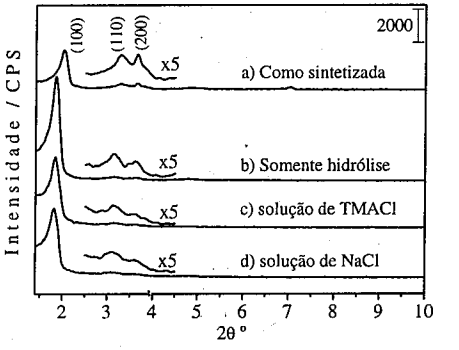


Figura 4. Difratogramas de raios-X das sílicas mesoporosas: a) como sintetizada e b)-d) modificadas em meio aquoso mantendo pH igual a 7.

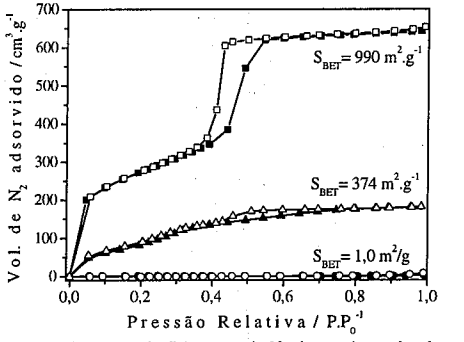


Figura 5. Isotermas de fisissorção de N_2 da peneira molecular MCM-41. Pontos cheios: adsorção e pontos vazados: dessorção. ■ e □ MCM-41 calcinada, ▲ e Δ MCM-41 trocada 24horas com TMACl 0,5 mol.L-1 a pH = 7, ● e ○ MCM-41 como sintetizada.

Resultados de fisissorção de N_2, apresentados na Figura 5 e na Tabela 1, mostram que a troca iônica a pH 7,0 removeu grande quantidade do CTA. No entanto, embora cerca de 50% do CTA tenha sido retirado na amostra tratada com TMACl, a sua isoterma apresenta um volume de mesoporos muito pequeno. Por outro lado, seu volume de poros é cerca de 28% da amostra calcinada. A explicação para ambos os comportamentos

Tabela 1. Composição das peneiras moleculares MCM-41 modificadas

Amostra	CTA/Si	Na/Si	($CTA^+ + H^+$)*/Si	Área BET ($m^2.g^{-1}$)	Vp (mL/g)	a_H (Å)	Dp (Å)
MCM-41 como sintetizada**	0,16	0	0,16 ± 0,01	1	0	51,0	0
MCM-41 – somente hidrólise	0,10	0	0,14 ± 0,01	314	0,25	55,4	35,1
MCM-41 – solução TMACl	0,08	0	0,16 ± 0,01	374	0,28	56,1	35,5
MCM-41 – solução NaCl	0,07	0,005	0,14 ± 0,01	385	0,30	57,0	35,6
MCM-41 calcinada	0	0	...	990	0,99	46,4	33,8

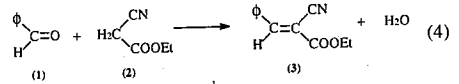
* Quantidade de CTA presente no sólido e de prótons consumidos na titulação
** Razão C/N = 19,5

não pode ser dada pela remoção radial e uniforme do CTA, mas sim pela diminuição na densidade desses cátions ao longo dos canais (remoção axial).

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram, ainda, que após a troca iônica do CTA^+ pelo H^+, o parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso (a_H) e o diâmetro de poros (D_P) das peneiras moleculares tendem a aumentar. Tal comportamento é resultado da menor concentração do CTA^+, o qual deve contrair o diâmetro do poro como conseqüência da sua interação na formação da micela. A calcinação resulta em menor valor de D_P como conseqüência da condensação de grupos silanóis vizinhos.

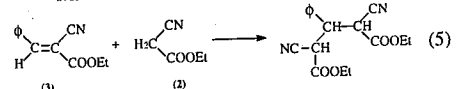
Condensação de Knoevenagel

Os resultados da condensação de Knoevenagel (Equação 4) entre o benzaldeído (**1**) e o cianoacetato de etila (**2**), formando o etil-2-ciano-3-fenilacrilato (**3**), a diferentes temperaturas são mostrados na Figura 6. O catalisador [CTA^+]Si-MCM-41 apresentou alta atividade catalítica e mesmo sob condições extremamente amenas. Ao longo da reação observou-se sempre a presença de um único produto (**3**) e uma relação entre o consumo dos reagentes (**1** e **2**) em torno da unidade, indicando que a reação subsequente de adição de Michael (Equação 5) não é favorecida nestas condições.



(4)

ΔG_{298K} = -98,7 KJ.mol^{-1}



(5)

ΔG_{298K} = -19,3 KJ.mol^{-1}

A alta velocidade de consumo dos reagentes confirma a presença dos sítios ≡SiO^-, de alta basicidade, observados durante os ensaios de troca iônica (Figura 2). Como o CTA^+ é um cátion muito volumoso, a sua interação com os sítios ≡SiO^- é fraca, deslocando o equilíbrio químico SiOCTA ↔ SiO^- + CTA+ para a direita e deixando os sítios ≡SiO^- livres para a catálise. Como os canais do catalisador estão preenchidos com esse tensoativo, segundo Kubota (10), a alta atividade observada é devida, maiormente aos sítios básicos presentes na boca dos poros. Ou seja, a maior parte dos sítios, estimados em 1,58 mmol/g de sólido, estão inacessíveis aos reagentes.

Quando a Si-MCM-41 calcinada foi adicionada ao meio reacional, foi observada uma conversão muito baixa (Figura 6), comprovando a inexistência de sítios básicos.

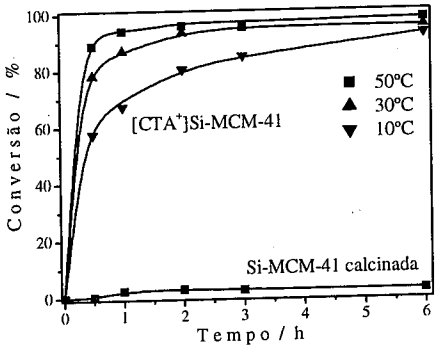


Figura 6. Conversão em função do tempo para diferentes temperaturas de reação.

Na Figura 7 é mostrada a conversão do benzaldeído em função do tempo, para o catalisador reutilizado em até 4 bateladas sucessivas. A cada nova utilização a sua atividade diminui, devido, provavelmente, à lixiviação de parte do CTA para o meio reacional (Etapa D na Figura 8). A presença de água, produto da reação (Equação 4), facilitaria a mobilidade deste cátion. Depois do terceiro uso do catalisador em diante não se observa mais perda de atividade, pois os cátions CTA restantes que se encontram no interior dos poros, fazendo parte das micelas, estão mais firmemente ligados a elas. A mesma tendência é observada na Figura 2 durante a titulação com HCl: um consumo rápido de prótons no seu início e um consumo menor à medida que a quantidade de CTA diminui. A explicação para esta estabilização, na perda de atividade e na quantidade de CTA, pode ser dada pela lixiviação desordenada do CTA presente na boca dos poros.

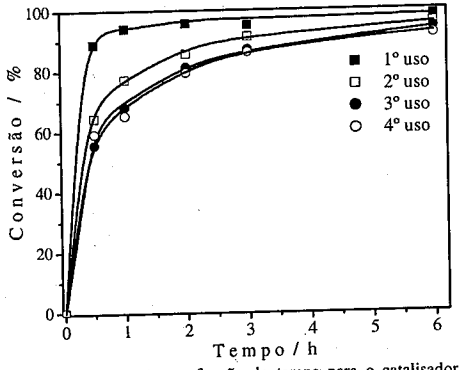


Figura 7. Conversão em função do tempo para o catalisador [CTA^+]Si-MCM-41 reutilizado; Temp. reação = 50°C.

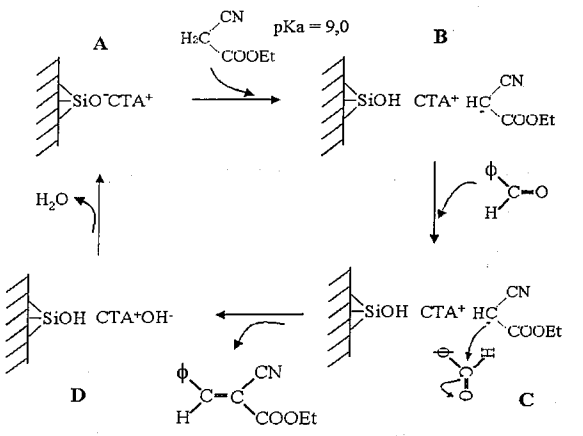


Figura 8. Possíveis etapas na condensação do benzaldeído com cianoacetato de etila empregando o catalisador *[CTA^+]Si-MCM-41 (15).*

Conclusões

A sílica mesoporosa Si-MCM-41, com os poros ainda preenchidos pelo cátion tensoativo, apresentou sítios básicos ≡SiO^- muito fortes. A alta atividade catalítica em baixas temperaturas foi evidenciada pela conversão de 99 % dos reagentes, em um curto período de reação. Apesar desta peneira molecular não exibir a propriedade de seletividade de forma, devido a que a reação ocorre somente na boca dos poros, ela se mostrou como um catalisador básico muito promissor para aplicação na síntese de química fina.

A troca iônica a pH neutro e constante também evidenciou a presença de sítios básicos ≡SiO- muito fortes. De forma a manter o pH constante durante a troca houve a necessidade de adição contínua de ácido clorídrico.

Devido à presença de parte do CTA no interior dos canais e fazendo parte de micelas, não se observou mudança no padrão de raios-x das amostras, tanto na modificação quanto na reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Prof. Dra. Heloise O. Pastore (DQ/Unicamp) pela realização das medidas de DRX a baixo ângulo. L. Martins agradece à Fapesp pela concessão de bolsa de doutorado (processo 04/10762-6).

Referências Bibliográficas

1. K. Tanabe; W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, *181*, 399.
2. H. Hattori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 537.
3. U. D. Joshi; P. N. Joshi; S. S. Tamhankar; V. V. Joshi; C. V. Rode; V. P. Shiralkar, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *239*, 209.
4. M. Wallau; U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, *6*, 393.
5. J. Weitkamp; M. Hunger; U. Rymsa, *Microp. Mes. Mat.* **2001**, *48*, 255.
6. 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; J. B. Higgins; J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
7. M. Guisnet; F. R. Ribeiro, *Zeólitos: Um Nanomundo a Serviço da Catálise*, Fundação Calauste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
8. K. R. Kloetstra; M. van Laren; H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1211.
9. C. N. Pérez; E. Moreno; C. A. Henriques; S. Valange; Z. Gabelica; J. L. F. Monteiro, *Microp. Mes. Mat.* **2000**, *41*, 137.
10. Y. Kubota; Y. Nishizaki; H. Ikeya; M. Saeki; T. Hida; S. Kawazu; M. Yoshida; H. Fujii; Y. Sugi, *Microp. Mes. Mat.* **2004**, *70*, 135.
11. C. F. Cheng; D. H. Park; J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 193.
12. S. Brunauer; P. H. Emmet; E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
13. E. P. Barrett; L. G. Joyner; P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
14. S. Hitz; R.. Prins, *J. Catal.* **1997**, *168*, 194.
15. A. Corma; V. Fornés; R. M. Martín-Aranda; H. García; J. Primo, *Appl. Catal.* **1990**, *59*, 237.

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

Silicalita-1 mesoporosa preparada por nano-moldagem seqüencial

Martin Wallau, Ljubomir Dimitrov, Ernesto A. Urquieta-González*

*Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos - SP, Brazil - *e-mail: urquieta@power.ufscar.br*

Resumo-Abstract

Nano-moldagem seqüencial é usada para a preparação de silicalita-1 mesoporosa a partir de aglomerados de nanoesferas de sílica. Os mesoporos dos aglomerados de sílica são preenchidos com uma solução concentrada de sacarose com posterior carbonização da sacarose e dissolução das nanoesferas de sílica, originando carbonos mesoporosos, cujas áreas superficiais específicas diminuem com o aumento do diâmetro médio das nanoesferas de sílica utilizadas como molde. Para a preparação da silicalita-1, o carbono mesoporoso foi umedecido, até umidade incipiente, com hidróxido de tetrapropilamônio e, depois da adição de tetraetilortossilicato, silicalita-1 é cristalizada sob condições de pressão autogênea. Após a calcinação do compósito silicalita-1/carbono obtêm-se um material micro-/mesoporoso, cujos microporos são característicos da estrutura microporosa MFI e os mesoporos resultado dos interstícios interparticulares entre os nanocristais formados nos poros do carbono. O volume dos mesoporos e a área superficial externa da silicalita-1 nanocristalina diminuem com o aumento do diâmetro das nanoesferas usadas como material de partida na nano-moldagem seqüencial.

Sequential nanocasting is used for the preparation of mesoporous silicalite-1. Silica nanospheres are agglomerated into mesoporous silica. The mesopores of this silica mould are filled with a concentrated sucrose solution. After carbonisation of sucrose and dissolution of silica nanospheres a mesoporous carbon is obtained, whose surface area decreases with increasing diameter of the silica nanospheres. For the preparation of silicalite-1, the mesoporous carbon was imbibed until incipient wetness with aqueous tetrapropylammonium hydroxide, and after addition of tetraethoxysilane, silicalite-1 is crystallised under autogeneous pressure. Calcination of the carbon/silicalite-1 composite results in a microporous/mesoporous material in which the micropores are inherent to the microporous MFI structure and the mesopores are due to interparticle voids between the nanocrystals formed in the pores of the carbon matrix. The mesopore volume and the external surface area of the nanocrystalline silicalite-1 decreases with increasing diameter of the silica nanospheres used as starting material for the sequential nanocasting.

Introdução

Devido aos seus diâmetros de poros menores que 10 Å, a aplicação de zeólitas em processos catalíticos é limitada à transformação de moléculas suficientemente pequenas, que sejam capazes de difundir nos seus microporos. Por outro lado, as peneiras moleculares mesoporosas, como a MCM-41 e MCM-48 ou a SBA-15, com diâmetros de poros de até 100 Å (1) ou até 300 Å (2), possuem estabilidade hidrotérmica insuficiente para serem aplicadas em processos industriais. Além disso, a incorporação de metais, como o alumínio, que podem criar atividade catalítica é difícil, e os metais são facilmente lixiviados da estrutura. Para minimizar estas restrições, foram realizadas inúmeras tentativas de forma a se obter sólidos com apropriada atividade catalítica e com a estabilidade das zeólitas combinadas à melhor acessibilidade das peneiras moleculares mesoporosas. A maioria destes estudos está focalizado na transformação das paredes porosas amorfas das peneiras moleculares mesoporosas em zeólitas microporosas cristalinas por cristalização secundária (3), ou na mesoestruturação de precursores (4), ou na síntese da estrutura zeólitica no espaço confinado de carbonos porosos (5,6). Neste trabalho descreve-se a nano-moldagem (*nano-casting*) seqüencial (7) para a preparação de silicalita-1 mesoporosa no espaço confinado de carbono mesoporoso. O

principio da nano-moldagem seqüencial é esquematizado na Figura 1.

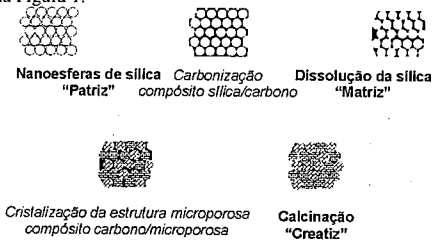


Figura 1. Ilustração esquemática da preparação de silicalita-1 mesoporosa por nano-moldagem (*nano-casting*) seqüencial.

Numa primeira etapa, um molde inorgânico, chamado de "patriz" (do Latim *pater* = pai), é preparado e impregnado com um material orgânico. Depois da carbonização do material orgânico, um compósito sílica/carbono é obtido. A dissolução da parte inorgânica desse compósito resulta em um carbono poroso chamado de "matriz"(do Latim *mater* = mãe). Os poros da matriz são preenchidos com um gel para a síntese da silicalita-1 microporosa e a transformação desse gel, sob condições hidrotérmicas, resulta num compósito silicalita-1/carbono. Depois da combustão do carbono e das moléculas do agente direcionador ocluídas nos microporos da silicalita-1, um material poroso com micro- e mesoporos hierarquicamente estruturado é obtido. Este material, em que os microporos são inerentes a estrutura MFI e os mesoporos correspondem ao espaço anteriormente ocupado pelas paredes do carbono poroso, é chamado de "creatriz" (do Latim *creatura* = criatura).

Um processo de nano-moldagem seqüencial semelhante foi utilizado por diversos grupos para a preparação de silicatos mesoporosos (8-10). Nesses trabalhos silicatos mesoporosos como a SBA-15 (8,9) ou a MCM-48 (10) foram utilizados como patrizes e as respectivas replicas de carbono como matrizes. Embora as creatrizes mesoporosas NCS-1 (8) e HUM-1 (10) obtidas nesses trabalhos representam somente uma replica do silicato amorfo de partida (patriz) a nano-moldagem seqüencial permitiu nesses casos um controle dos parâmetros texturais, como por exemplo a fração dos microporos no NCS-1 (11).

Experimental

Preparação do patriz de nanoesferas.

O patriz mesoporoso foi preparado utilizando nanoesferas de sílica sintetizadas pelo método de Stöber modificado (12-14). Os dois métodos usados diferem somente nas concentrações dos reagentes, que são mostradas na Tabela 1. As nanoesferas de sílica foram preparadas misturando-se amônia (NH_3, 25 % m/m) e água (H_2O) em etanol (C_2H_5OH) e esta mistura permaneceu sob agitação por 15 min. Após, adicionou-se tetraetilortosilicato (TEOS) e a agitação foi continuada por mais 15 min. Em seguida, a reação foi completada por 24 h sem agitação. Subseqüentemente, a suspensão das nanoesferas foi centrifugada a 3000 rpm por 3 h e ao final o líquido sobrenadante cuidadosamente removido com uma pipeta. As nanoesferas agregadas foram secas a 120 °C por 72 h e, então, sinterizadas a 700 °C por 2 h (taxa de aquecimento 50 °C/min).

Preparação da matriz de carbono

A matriz de carbono foi preparada seguindo o método de Yu et al. (15) levemente modificado. O patriz de nanoesferas foi embebido com uma solução aquosa de sacarose (66 %, m/m) e ácido sulfúrico na proporção de 0,1 g de H_2SO_4 para cada 1 g de sacarose. Depois de seco a 100 °C em ar, a sacarose foi carbonizada sob atmosfera de nitrogênio a 800 °C (taxa de aquecimento 1 °C/min). A estrutura porosa de carbono foi gerada dissolvendo-se o parte inorgânica do compósito sílica/carbono com ácido fluorídrico. Após lavagem intensa com água destilada, a matriz de carbono foi seca a 110 °C.

Tabela 1. Condições usadas para a preparação das nanoesferas de sílica.

Método	TEOS [mol/L]	NH_3 [mol/L]	H_2O [mol/L]	Referência
A	0.14	0.20	6.00	(9)
B	0.20	0.80	3.00	(10)

Preparação da creatriz de silicalita-1

A matriz de carbono seca foi impregnada até umidade incipiente com uma solução aquosa de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, 1 mol/L). Após, uma quantidade calculada de TEOS foi adicionada utilizando-se a seguinte composição molar, onde os componentes estão na forma de óxidos: 0,18 TPA_2O : 1 SiO_2 : 20 H_2O e a suspensão agitada em banho de ultrasom. A silicalita-1 foi cristalizada durante 72 h sob pressão autogênea em autoclave a 180 °C. Para assegurar uma atmosfera saturada de água, uma microampola contendo 2 mL de água foi posicionada dentro da autoclave de forma a se evitar o contado direto da água com a matriz impregnada com o composto orgânico. Após a síntese, a matriz de carbono e as moléculas do agente direcionador (TPAOH) ocluídas no compósito carbono/silicalita-1 foram queimadas sob fluxo de ar a 550 °C por 6 h.

Caracterização

O patriz de nanoesferas aglomeradas, a matriz de carbono mesoporoso e a creatriz de silicalita-1 foram caracterizados por adsorção de nitrogênio utilizando um

aparelho da Quantachrome Corporation (Nova 1200). Antes da análise, 0,05 g de cada amostra foram tratados sob vácuo a 150 °C por 2 h. A área superficial específica foi determinada pela equação BET (16). A distribuição de tamanho dos mesoporos foi obtida a partir da isoterma de dessorção utilizando o método BJH (17), enquanto que o volume dos microporos foi determinado pela análise *t-plot* (18) a partir da isoterma de adsorção.

Os compósitos carbono/silicalita-1 e a creatriz de silicalita-1 foram caracterizados por difração de raios-X num difratômetro Siemens D5000, usando radiação Cu Kα (33 kV, 50 mA) na faixa entre 5 e 40° (2θ) com uma velocidade de goniômetro de 0,01° (2θ)/min.

Resultados e Discussão

Silicalita-1 sintetizada via patriz/matriz de nanoesferas obtidas pelo Método A

As isotermas de adsorção/dessorcão de nitrogênio e a distribuição de tamanho de poros do patriz, da matriz e da creatriz preparados por nano-moldagem seqüencial, usando as nanoesferas preparadas pelo método A, são mostradas nas Figuras 2 e 3, respectivamente. A área superficial específica (S_{BET}), a área superficial específica externa (S_{ext}), a área superficial específica de microporos (S_{mp}), o volume específico total de poros (V_{tot}) e o raio médio de poros (r_p) podem ser encontrados na Tabela 2.

A Tabela 2 revela que o patriz de nanoesferas preparado pelo método A, que devem apresentar um diâmetro médio de 160 nm (13,19), não possui microporos e apresenta baixa área superficial específica e baixo volume específico de poros, como esperado para aglomerados de esferas de sílica não porosas. A área superficial específica observada de 26 m^2/g corresponde, aproximadamente, a uma área superficial específica total (S_{BET}) de 21 m^2/g calculada pela Equação 1 para nanoesferas de sílica amorfa com densidade (ρ) de 1,8 g/mL e diâmetro (d_{esfera}) de 160 nm (19).

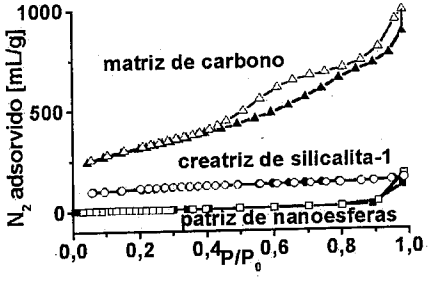


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio no patriz de nanoesferas, na matriz de carbono e na creatriz de silicalita-1 (método A): Símbolos cheios ≡ adsorção; vazados ≡ dessorção.

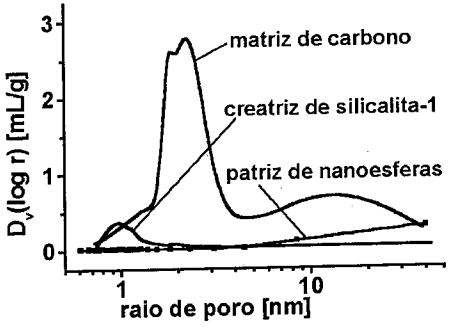


Figura 3. Distribuição (BJH) de tamanho de poros do patriz de nanoesferas de sílica, da matriz de carbono e da creatriz de silicalita-1 (método A).

Tabela 2. Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio nos sólidos preparados com nanoesferas obtidas pelo método A.

Amostra	S_{BET}*	S_{ext}*	S_{mp}*	V_{tot}†	V_{mp}†	r_p‡
Patriz	26	26	0	0,271	0,000	> 10
Matriz	1124	852	272	1,524	0,121	3/11
Creatriz	393	215	178	0,239	0,081	1

*[m^2/g]; †[mL/g]; ‡[nm].

Equação 1.

$$S_{BET} = \frac{S_{esfera}}{V_{esfera} \cdot \rho} = \frac{4\pi r^2_{esfera}}{(4/3)\pi r^3_{esfera} \cdot \rho} = \frac{6}{d_{esfera} \cdot \rho}$$

Como pode ser visto da distribuição de tamanho de poros do patriz, mostrada na Figura 3, o raio dos poros é maior que 10 nm, valores esses compatíveis com o diâmetro de interstícios de empacotamentos de esferas com raios em torno de 160 nm, os quais estão na faixa de 12 à 33 nm.

A matriz de carbono poroso preparada pelo método A apresenta uma alta área superficial especffica, com valor de 1124 m^2/g (Tabela 2) e um sistema bimodal de mesoporos com raios médios em torno de 2,5 e 15 nm. Este sistema de mesoporos, corresponde, provavelmente, às janelas que conectam as cavidades criadas pela dissolução das nanoesferas de sílica.

Na Figura 3, a distribuição de tamanho de poros para a creatriz de silicalita-1 é muito estreita, em torno de 1 nm. A área superficial especifica externa de 215 m^2/g dessa creatriz é muito maior do que as observadas por Kim et al. (6) para zeólitas ZSM-5 isoestrutrais preparadas por um método semelhante, as quais variaram de 21 a 127 m^2/g. Assumindo cristais esféricos, a superfície específica externa pode ser expressa como uma função do diâmetro do cristal dada pela Equação 1, como se ilustra na Figura 4. Essa Figura permite estimar, para a área superficial externa específica observada de 215 m^2/g, o diâmetro dos cristais, que foi de aproximadamente 15 nm. Tais nanocristais podem ser formados nos mesoporos da matriz de carbono para os quais foram observados raios de poros em torno de 15 nm (Figura 3). Um empacotamento denso de tais nanocristais, com diâmetros em torno de 15 nm, resultaria em interstícios com aberturas de poros com raios de aproximadamente 1 nm, o que corresponde muito bem com o valor observado para o raio médio de poros obtidos para a creatriz de silicalita-1 preparada via patriz/matriz de nanoesferas conforme o método A (Figura 3 e Tabela 2).

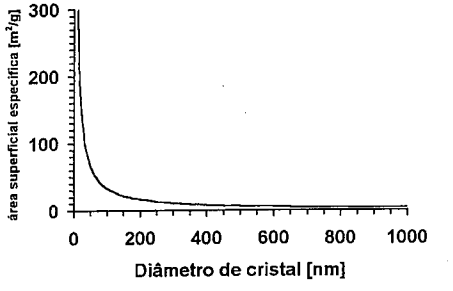


Figura 4. Área superficial específica como uma função do diâmetro de cristais esféricos de silicalita-1 (ρ = 1.8 g/mL), calculado pela Equação 1.

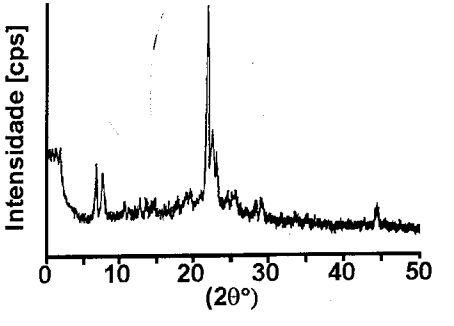


Figura 5. Difratograma de raios-X do compósito silicalita-1/ carbonó preparado a partir de nonaesferas obtidas pelo método A.

A ausência de mesoporos com raios maiores que 10 nm na creatriz silicalita-1, que seriam esperados para uma réplica exata do patriz de nanoesferas usado, indica que a nano-moldagem seqüencial não resulta numa reposição exata das nanoesferas de sílica pelos agregados de cristais da silicalita-1 microporosa. Por outro lado, o tamanho dos cristais estimados pela área superficial específica está na faixa dos mesoporos da matriz de carbono, indicando que os nanocristais da silicalita-1 são formados no espaço confinado dos mesoporos da matriz.

O difratograma de raios-X do compósito carbono/ silicalita-1 preparado via patriz/matriz de nanoesferas preparadas pelo método A, é mostrado na Figura 5. Como se verifica através do pico largo em torno de 20° (2θ), esta amostra é parcialmente amorfa, o que pode ser atribuído à presença de carbono amorfo. Após a calcinação, obtêm-se uma silicalita-1 altamente cristalina, como pode se observar a partir do difratograma de raios-X, desse sólido mostrado na Figura 6.

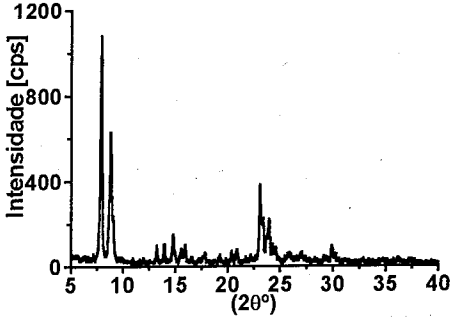


Figura 6. Difratograma de raios-X da creatriz silicalita-1 preparada a partir de nanoesferas obtidas pelo método A.

Silicalita-1 sintetizada via patriz/matriz de nanoesferas obtidas pelo Método B

O difratograma do compósito carbono/silicalita-1 obtido via patriz/matriz de nanoesferas preparadas pelo método B (não mostrado) revela a presença de material amorfo, provavelmente correspondente a carbono amorfo. Como no caso da creatriz obtida pelo método A, após calcinação do compósito obtêm-se um material altamente cristalino como pode ser visto pelo difratograma da creatriz mostrado na Figura 7.

As isotermas do patriz de nanoesferas, da matriz de carbono e da creatriz silicalita-1, preparados a partir de nanesferas obtidas pelo método B, são mostradas na Figura 8 e as suas respectivas distribuições de tamanho de poros na Figura 9. A área superficial específica (S_{BET}), a área superficial específica externa (S_{ext}), a área superficial específica de microporo (S_{mp}), o volume específico total de poros (V_{tot}) e o raio médio de poro (r_p), são apresentados na Tabela 3.

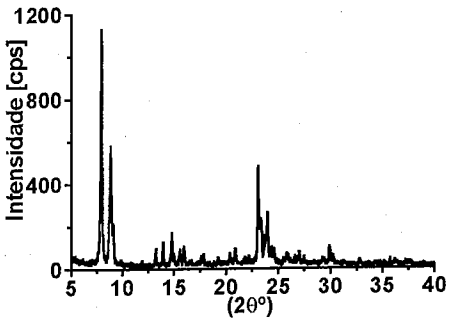


Figura 7. Difratograma de raios-X da creatriz silicalita-1 preparada a partir de nanoesferas obtidas pelo método B.

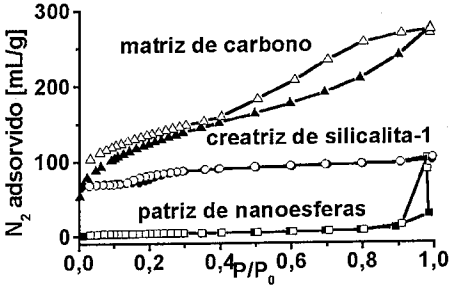


Figura 8. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio no patriz de nanoesferas, na matriz de carbono e na creatriz silicalita-1 (nanoesferas obtidas pelo método B), símbolos cheios ≡ adsorção, símbolos vazados ≡ dessorção.

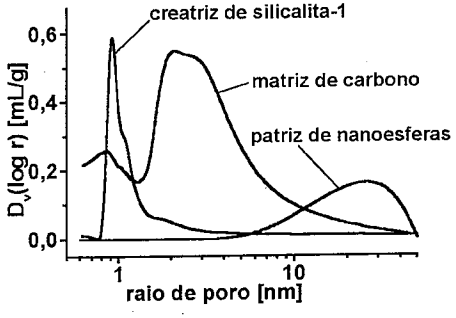


Figura 9. Distribuição (BJH) de tamanho de poros do patriz de nanoesferas, da matriz de carbono e da creatriz silicalita-1 (nanoesferas obtidas pelo método B).

Tabela 3. Resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio nos sólidos preparados com nanoesferas obtidas pelo método B.

Amostra	S_{BET}*	S_{ext}*	S_{mp}*	V_{tot}†	V_{mp}†	r_p‡
Patriz	15	15	0	0,139	0	18
Matriz	487	387	100	0,424	0,045	1,5-10
Creatriz	272	31	240	0,162	0,097	1,1-2,0

*[m²/g]; †[mL/g]; ‡[nm].

Como se observa da Figura 8, o patriz preparado pelo método B é formado por nanoesferas não porosas e o raio médio de poro observado, em torno de 28 nm, corresponde bem com o raio de poro esperado para um aglomerado de nanoesferas com diâmetro de 230 nm (14), cujos interstícios, em empacotamento denso, possuem aberturas entre 20 e 34 nm. A área superficial específica externa observada para o patriz, com valor de 15 m^2/g (Tabela 3), corresponde, também, com o valor calculado através da Equação 1 para nanoesferas com diâmetro de 230 nm e uma densidade de 1,8 mL/g (19).

A matriz de carbono obtida através deste patriz mostra uma área superficial específica e um volume específico de poros menor do que os da matriz preparada a partir do patriz de nanoesferas obtido pelo método A (nanoesferas menores). Da Figura 9, observa-se, também, uma distribuição de tamanho de poros mais larga, nestes sólidos preparados a partir de nanoesferas com diâmetro maior (método B).

Além disso, a Figura 9 e a Tabela 3 revelam que os mesoporos com raios médios em torno de 15 nm, presentes na creatriz silicalita-1 preparada via patriz/matriz de nanesferas obtidas pelo método A, não estão presentes na creatriz preparada via patriz/matriz de nanoesferas maiores e que, neste último caso, a creatriz possui uma área superficial especifica menor. Isto é, provavelmente, causado pela formação de cristais de silicalita-1 maiores nos poros mais largos da matriz de carbono obtida via patriz de nanesferas do método B. Assumindo cristais esféricos, a área superficial específica externa de 31 m^2/g observada para esta creatriz permite estimar, pela Equação 1 ou pela Figura 4, o diâmetro médio dos cristais de silicalita-1, resultando num valor de 100 nm. Cristais desse tamanho não poderiam forma-se nos poros observados para a matriz de carbono utilizada como molde na cristalização da creatriz. Por outro lado, as nanoesferas usadas para a preparação da matriz de carbono possuem um diâmetro em torno de 260 nm, o que deve resultar em poros com diâmetros > 260 nm na matriz. Poros deste tamanho não podem ser detectados nas condições da adsorção de nitrogênio aqui aplicadas, mas poderiam servir facilmente como hospedeiros para formação de cristais com diâmetros em torno de 100 nm.

Conclusões

Agregados de silicalita-1 altamente cristalina (creatriz), contendo mesoporos regulares com diâmetros médios em torno de 2 nm, podem ser cristalizados no espaço confinado de carbono mesoporoso (matriz) preparado por carbonização de sacarose nos interstícios de nanoesferas de sílica aglomeradas (patriz) seguido, da dissolução de sílica. Neste processo de nano-moldagem seqüencial observou-se que o tamanho dos cristais da silicalita-1 na creatriz, aumentou com o aumento do tamanho das nanoesferas de sílica precursoras. Materiais como as creatrizes obtidas neste processo. que possuem um sistema de micro- e mesoporos com diâmetros bem definidos e superfície externa controlável, são de grande interesse para a preparação de adsorventes de moléculas volumosas ou para a preparação de sensores químicos. Além disso, a incorporação de metais, como alumínio ou titânio, na estrutura da silicalita-1 resulta em catalisadores que, por causa de seus mesoporos, podem ser aplicados na transformação de moléculas volumosas como é muitas vezes necessário em processos de química fina, farmacêuticos ou no refino de frações pesadas de petróleo. Além disso, o processo de nano-moldagem pode resultar atraente na expectativa de obtenção de óxidos porosos ordenados não silicalíticos (20) que muitas vezes não são acessíveis por síntese.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro recebido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico para este estudo (CNPq no. 477759/2003-3 e 505157/2004-4). L. D. e M.W. agradecem ao Programa PVE/Capes, Brasil pelas bolsas concedidas.

Referências Bibliográficas

1. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
2. D. Zhao, J. /Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
3. D. Trong On, S. Kaliaguine, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3348.
4. Y. Liu, W. Zhang, T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8791.
5. I. Schmidt, C. Madsen, C.J.H. Jacobsen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2279.
6. S.-S. Kim, J. Shah, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1664.
7. A. Stein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 227.
8. A.-H. Lu, W. Schmidt, A. Taguchi, B. Spliethoff, B. Tesche, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3639.
9. M. Kang, S.H. Yi, H.I. Lee, J.E. Yie, J.M.Kim, *Chem. Commun.* **2002**, 1944.
10. J.Y. Kim, S.B. Yoon, J.-S. Yu, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1932.
11. A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 1.
12. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
13. Y. K. Ferreira, M. Wallau, E. A. Urquieta-González, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *146*, 197.
14. H. Giesche, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1994**, *14*, 189.
15. J.-S. Yu, S. B. Yoon, G.S. Chai, *Carbon* **2001**, *39*, 1442.
16. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1553.
17. E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
18. B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. de Boer, *J. Catal.* **1964**, *3*, 32.
19. Y. K. Ferreira, Tese de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2004.
20. M. Schwickardi, T. Johann, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3913.

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

Síntese "One-pot" do Éter Di-isobornílico a partir do Canfeno Catalisada por Heteropoliácido

Enio José Leão Lana[1], Kelly A. da Silva Rocha[1], Ivan V. Kozhevnikov[2], Elena V. Gusevskaya[1,*]

[1]*Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

[2]*Leverhulme Centre for Innovative Catalysis, Department of Chemistry, The University of Liverpool, Liverpool L69 7ZD, UK*

** Autor para correspondência, e-mail: elena@ufmg.br, FAX: 0055-31-499-5700*

Resumo-Abstract

Um novo processo catalítico "one-pot" para a síntese do éter di-isobornílico a partir do canfeno foi desenvolvido. A reação de hidratação do canfeno (**1**) em fase líquida, acompanhada pela sua alcoxilação por isoborneol (**2**), o produto da hidratação do canfeno, ocorre em benzeno sob condições suaves. A reação é catalisada por heteropoliácido suportado em sílica $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ (PW/SiO_2), o mais forte HPA da série de Keggin. O principal produto da reação, o éter di-isobornílico (**3**), foi obtido com 90% de seletividade, sendo que o isoborneol é o único produto minoritário. O novo composto **3** foi isolado como uma mistura de dois diastereoisômeros (**3a/3b**=100/0 – 85/15) e detalhadamente caracterizado por espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa (CG-EM), RMN de ^1H e ^{13}C e Infravermelho.

A novel one-pot catalytic synthesis of diisobornyl ether directly from camphene has been developed. The liquid-phase hydration of camphene (**1**) accompanied by its alkoxylation by isoborneol (**2**), the product of the hydration of camphene, occurs under mild conditions in benzene and is catalyzed by silica-supported heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW/SiO_2), the strongest HPA in the Keggin series. The main reaction product, i.e., diisobornyl ether (**3**), has been obtained with up to 90% selectivity, with isoborneol (**2**) being the only minor product. The new compound **3** was isolated as a mixture of two diastereoisomers (**3a/3b** =100/0 – 85/15) and fully characterized by MS-GC, NMR and IR spectroscopy.

Introdução

Os terpenos de ocorrência natural são matérias primas comercialmente importantes para as indústrias farmacêuticas, de perfumes, de flavorizantes e de aromas, além de intermediários sintéticos versáteis, podendo ser usados na síntese de produtos quirais (1,2,3). Em particular, vários ésteres e éteres de monoterpenos produzidos via reações com ácidos carboxílicos e álcoois, respectivamente, catalisadas por ácidos podem ser usados como fragrâncias (4).

O canfeno é um monoterpeno amplamente utilizado na síntese de compostos oxigenados de grande interesse industrial, principalmente para a indústria de perfumes. A conversão deste monoterpeno em borneol, isoborneol e seus acetatos é amplamente empregada na formulação de sabões, cosméticos, perfumes e fármacos (1,5). A produção industrial da cânfora, por exemplo, pode ser realizada diretamente a partir do canfeno ou através de processos catalíticos nos quais, partindo-se do canfeno, obtém-se o isoborneol como intermediário sintético (6). Recentemente, nosso grupo de pesquisa desenvolveu um processo de hidratação/acetoxilação do canfeno que permitiu a preparação do isoborneol e de seu acetato com praticamente 100% de seletividade a uma completa conversão do substrato (5).

A preparação de éteres alquil-isobornílicos via alcoxilação do canfeno é relatada na literatura (7-10), entretanto, não foram encontradas informações sobre a síntese de éteres di-isobornílicos a partir do isoborneol ou a partir do isoborneol e canfeno.

Ácidos minerais fortes, como o H_2SO_4, são freqüentemente usados na hidratação e acetoxilação de terpenos (1). Entretanto, como no caso do canfeno, a hidratação e acetoxilação são usualmente complicadas devido à formação de vários subprodutos (1), sendo que o equilíbrio na hidratação do canfeno é deslocado essencialmente para o substrato (11-12). Além disso, o uso de ácidos minerais fortes acarreta em uma série de problemas ambientais, além da corrosão.

Catalisadores ácidos sólidos, como zeólitas (13-14) e resinas de troca iônica (15-17), são também usados na hidratação do canfeno. Esses processos são ambientalmente mais favoráveis.

Heteropoliácidos (HPAs) especialmente aqueles da série de Keggin, são catalisadores ácidos promissores para síntese dos produtos de química fina (18-21). HPAs, em geral, exibem atividade catalítica muito maior em sistemas homogêneos e heterogêneos se comparada aos ácidos minerais convencionais, resinas de troca iônica, e zeólitas (18). Industrialmente, estes compostos são utilizados para hidratação de olefinas em fase líquida (21).

Os HPAs são solúveis tanto em água quanto em solventes orgânicos polares, tais como álcoois, éteres, cetonas e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, mas insolúveis em hidrocarbonetos. Isso oferece a oportunidade de realizar as reações catalíticas em fase líquida em sistemas bifásicos (líquido/líquido), com fácil recuperação do catalisador, sem neutralização, mediante uma simples precipitação com hidrocarboneto (18).

HPAs estão sendo aplicados com sucesso na hidratação e/ou alcoxilação do canfeno em soluções orgânicas aquosas ou alcoólicas levando à formação do isoborneol e seus éteres (4, 11, 12, 22). A eficiência de catalisadores como $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_4PW_{12}O_{40}$ é relatada em reações de hidratação do canfeno em sistemas homogêneos catalisados por ácidos (23). Recentemente, utilizando heteropoliácidos, nosso grupo de pesquisa desenvolveu processos eficientes para hidratação/acetoxilação do limoneno, α- e β–pinenos resultando em α-terpineol e seu acetato à temperatura e pressão ambientes, com alta seletividade e simples recuperação e reciclagem do catalisador (24). Esses produtos estão entre os 30 flavorizantes mais utilizados atualmente.

Esse trabalho descreve a utilização de $H_3PW_{12}O_{40}$, o mais forte HPA dá série de Keggin (18), como catalisador suportado em silica para a hidratação/alcoxilação do canfeno (**1**) em fase líquida, levando ao éter di-isobornílico (**3**). A alta seletividade para os produtos isoborneol (**2**) e éter di-isobornílico (**3**) foi alcançada através da otimização das variáveis de reação como concentração do catalisador, composição do solvente e temperatura.

Experimental

Reagentes

Todos os reagentes foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem tratamento, a não ser quando especificado. O ácido fosfotungstico hidratado ($H_3PW_{12}O_{40}.10H_2O$) foi adquirido da Aldrich. O benzeno foi purificado e seco segundo o procedimento descrito na literatura (26).

Catalisadores

O catalisador suportado, 20% $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ (20% PW/SiO_2) foi preparado pela impregnação de Aerosil Degussa 300 (S_{BET}, 300 $m^2.g^{-1}$). Foram utilizados 0,63 g de Aerosil e 0,17 g de $H_3PW_{12}O_{40}.10H_2O$ em 4 mL de água. Esta mistura foi então agitada durante 12 horas e posteriormente secada a 130°C sob pressão de 0.2-0.3 Torr por 90 minutos, como descrito na literatura (25). A área BET do catalisador foi 174 m^2g^{-1} e o volume dos poros 0,53 $cm^3.g^{-1}$. A estrutura do PW foi confirmada por RMN de ^{31} P, no qual o catalisador apresentou um único pico à aproximadamente 15.0 ppm (referente a 85% de H_3PO_4) característico do $H_3PW_{12}O_{40}$ (18).

Teste catalítico

As reações foram realizadas em reatores de vidro com agitação magnética constante por 3-6 horas. Foram adicionados 400 mg de canfeno a uma solução de 6 mL de benzeno com 125-250 mg de 20% PW/SiO_2 pré-termostatizada a 25-100°C. Em intervalos de tempo apropriados, foram retiradas alíquotas que, após diluição de 10 vezes em hexano, foram analisadas por cromatografia gasosa (cromatográfo Shimadzu 14B equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M e detetor de ionização de chama). Utilizou-se como padrão interno o dodecano. O novo produto **3**, obtido como uma mistura de diastereoisômeros (**3a** e **3b**) foi isolado por cromatografia em coluna de sílica (hexano/diclorometano) e identificado por espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa (espectrômetro Hewlett-Packard MSD 5890 Serie II, operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV), espectrometria na região do infravermelho (Mattson FTIR 3000/Galaxy Series) e RMN de ^1H e ^{13}C (Bruker Avance DRX-400, tetrametilsilano, $CDCl_3$, experimentos: COSY, HMBC, HMQC e DEPT).

Foram realizados os reciclos do catalisador usado. Após uma completa conversão do substrato a mistura de reação foi centrifugada e a solução foi separada do catalisador com o auxílio de uma pipeta. O catalisador foi lavado com hexano e transferido para um reator contendo uma nova quantidade de canfeno.

O balanço de massa foi de aproximadamente 90-95% baseando-se no substrato convertido. A diferença entre substrato convertido e produto formado foi atribuída à formação de oligômeros estimados semiquantitativamente, pois não são detectáveis por CG. Os oligômeros adsorvidos pela superfície do catalisador foram determinados pela diferença de pesos do catalisador antes e após o uso.

Tabela 1. Dados de RMN de ^1H e ^{13}C para o éter di-isobornílico (isômero *exo-exo*)

C	H	δ (^1H) (ppm)	δ (^{13}C) (ppm)	COSY(H-H)	HMBC
1,1'			48.76		H-8, 8'
2, 2'	2, 2'	3.16-3.20	84.46	H-3, H-3'	H-10, 10' H-6, 6'
3, 3'	3, 3'	1.55 (m, 1H)	38.48		
		1.67-1.70 (m, 1H)			
4, 4'	4, 4'	1.57-1.67 (m, 1H)	45.26		H-6, 6', H-8, 8'
5, 5'	5, 5'	1.57-1.67 (m, 1H)	27.40	H-6, 6'	H-3, 3'
		0.96 (m, 1H)			
6, 6'	6, 6'	1.42-1.50 (m, 1H)	34.47	H-5, 5'	H-10, 10' H-2, 2'
		0.96 (m, 1H)			
7, 7'			46.32		H-3, 3', H-10, 10'
8, 8'	8, 8'	0.78 (s, 3H)	20.30		H-9, 9'
9, 9'	9, 9'	0.97 (s, 3H)	20.16		
10, 10'	10, 10'	0.82 (s, 3H)	12.45		H-6, 6'

Tabela 2. Dados de RMN de ^1H e ^{13}C para o éter di-isobornílico (isômero *endo-endo*)

C	H	δ (^1H) (ppm)	δ (^{13}C) (ppm)	COSY(H-H)	HMBC
1, 1'			49.41		H-8, 8'
2, 2'	2, 2'	3.16-3.20	86.80	H-3, 3'	H-10, 10', H-6, 6'
3, 3'	3, 3'	1.57-1.67 (m, 1H)	39.79		
		1.70-1.76 (m, 1H)			
4, 4'	4, 4'	1.57-1.67 (m, 1H)	45.20		H-6, 6', H-8, 8'
5, 5'	5, 5'	1.57-1.67 (m, 1H)	27.40	H-6, 6'	H-3, 3'
		0.96 (m, 1H)			
6, 6'	6, 6'	1.42-1.50 (m, 1H)	34.47	H-5'	H-10, 10', H-2, 2'
		0.96 (m, 1H)			
7, 7'			46.47		H-3, 3', H-10, 10'
8, 8'	8, 8'	0.78 (s, 3H)	20.35		H-9, 9'
9, 9'	9, 9'	0.96 (s, 3H)	20.19		
10, 10'	10, 10'	0.87 (s, 3H)	12.07		H-6, 6'

Dados espectroscópicos dos produtos

Os dados espectroscópicos de RMN de ^1H e ^{13}C para os isômeros **3a** (*exo-exo*) e **3b** (*endo-endo*) de **3** são apresentados nas tabelas 1 e 2, respectivamente. A atribuição dos sinais de hidrogênio e carbono dos dois diastereoisômeros, bem como sua diferenciação estrutural foi realizada com o auxílio dos experimentos COSY (^1H-^1H) e HMBC (^1H-^{13}C).

Resultados e Discussão

A hidratação/alcoxilação do canfeno catalisada pelo HPA, representada na Figura 1, envolve um mecanismo via formação de carbocátion. A protonação do canfeno origina um carbocátion não clássico **4**, susceptível ao ataque nucleofílico da água proveniente do HPA hidratado, levando à formação do produto **2** (isoborneol) ou do isoborneol (produzido *in situ*), originando o éter di-isobornílico **3** como uma mistura de diastereoisômeros (**3a** e **3b**). Aparentemente, todas essas reações são reversíveis.

Os resultados da hidratação/alcoxilação do canfeno na presença de 20% PW/SiO_2 estão apresentados na Tabela 3. Geralmente, utiliza-se a sílica como suporte para o HPA, pois HPA/SiO_2 possui um maior número de sítios acessíveis para a reação do que o HPA maciço (18).

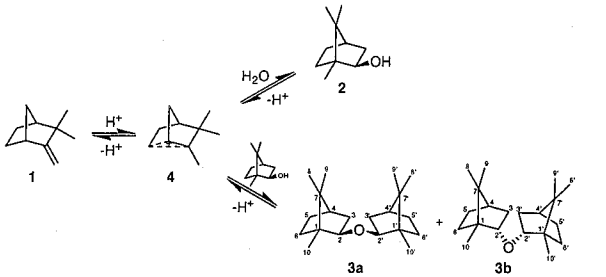


Figura 1. Possíveis transformações do canfeno na presença do $H_3PW_{12}O_{40}$

Além disso, os sítios ácidos no PW/SiO_2 são mais fracos do que no PW maciço devido à interação com os grupos da superfície da sílica e são menos susceptíveis à desativação (18). Os testes realizados na ausência de catalisador ou na presença do suporte sem dopante não conduziram a conversões significativas do substrato em 6 horas de reação à temperatura de 60°C. A hidratação/alcoxilação do canfeno na presença de 20% PW/SiO_2 levou á formação do éter di-isobornílico (**3**) como uma mistura de diastereoisômeros (**3a** e **3b**) como produto principal (64-90 mol%) e pequenas quantidades de isoborneol (**2**). Nas condições estudadas, observou-se a formação de oligômeros de alto peso molecular em pequenas quantidades (observação que pode ser confirmada pelo balanço de massa dos experimentos realizados). O catalisador PW/SiO_2, inicialmente um pó branco, tornou-se marrom durante os experimentos, indicando que houve uma deposição de oligômeros na superfície do catalisador. Uma vez que o $H_3PW_{12}O_{40}$ é insolúvel em solventes apolares, não houve lixiviação do HPA da superfície do catalisador, como era de se esperar.

Notavelmente, uma grande estereoseletividade foi observada nesta reação. Somente o isoborneol (isômero *exo*) foi formado sem qualquer traço do isômero *endo* (borneol). O ataque do isoborneol sobre o carbocátion **4** também é uma reação estereoespecífica e conduz somente a um isômero do éter **3**. O produto majoritário **3a** provavelmente tem configuração *exo–exo*, enquanto que o produto minoritário **3b** - configuração *endo–endo*. Esta conclusão foi feita baseando-se na análise de espectros de RMN de **3a** e **3b**. Realmente, no espectro de ambos isômeros, os sinais de todos os átomos têm deslocamentos químicos idênticos aos seus respectivos análogos no outro fragmento bicíclico da molécula, o que permite sugerir estruturas simétricas. Considerando que o álcool principal tem configuração *exo* (isoborneol), parece ser razoável a sugestão da estrutura *exo–exo* para o isômero majoritário do éter e *endo–endo* para o isômero minoritário.

Efeito da concentração do catalisador

As reações foram realizadas com uma proporção molar canfeno/catalisador de 1,6/1, 2,6/1 e 3,2/1 a uma temperatura de 25°C. A conversão é mais rápida com o aumento da quantidade de catalisador (exp. 1, 2 e 3), sendo que após 4 horas a rapidez da reação decresce, e a conversão do canfeno praticamente estagna-se. Isso indica que provavelmente a reação atinge o equilíbrio. Como pode ser observado na Tabela 3, a quantidade de isoborneol formado decresce quando a proporção molar catalisador/canfeno é aumentada. Assim, a melhor disponibilidade de centros ativos favorece não só o aumento na formação do isoborneol (**2**), mas também, e em maior extensão, a alcoxilação do canfeno, conduzindo ao éter di-isobornílico (**3**).

Efeito da temperatura

O efeito da temperatura da reação na transformação do canfeno é mostrado na Tabela 1 (exp. 3-6). A temperatura máxima usada foi 80°C, desde que acima desta temperatura não se verificou a conversão do canfeno. Porém, acima de 40°C, grande quantidade de oligômeros é formada e a seletividade para os produtos de interesse torna-se insatisfatória. A formação do isômero minoritário **3b** do éter **3** foi favorecida a 40°C comparando com temperatura ambiente (Tabela 3, exp. 3 vs. 4).

Efeito do solvente

A formação do isoborneol a partir do canfeno necessita da presença da água no meio de reação. Com intuito de aumentar a taxa da conversão do canfeno no final da reação, adicionamos água ao sistema. O efeito da presença de uma quantidade extra de água (além da água de hidratação presente no PW/SiO_2) é muito complicado e está associado à baixa solubilidade da água no benzeno por um lado, e à alta solubilidade do PW em água, por outro. O último fator pode contribuir para a lixiviação do PW da superfície da sílica na presença da fase aquosa.

Tabela 3. Alcoxilação/hidratação do canfeno (0,4 mol/L) catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ em benzeno

Exp.	Catalisador (mg)	T(°C)	Tempo (min)	Conversão[a] (%)	Seletividade[a](%)			
					2	3a	3b	Oligômeros
1	20%HPA/SiO_2 (125)	25	60	7	100	-	-	-
			180	19	39	61	-	-
			360	25	24	74	-	2
2	20%HPA/SiO_2 (150)	25	60	21	34	43	4	19
			180	43	2	65	10	23
			360	37	4	62	10	24
3[d]	20%HPA/SiO_2 (250)	25	180	53	3	80	3	14
	Reciclos			52	2	82	1	15
				51	4	81	1	14
				53	2	80	3	15
4	20%HPA/SiO_2 (250)	40	120	34	8	81	11	-
			240	46	6	76	13	5
			360	49	6	78	15	1
5	20%HPA/SiO_2 (250)	60	30	28	5	28	8	59
			180	36	3	10	4	83
			360	38	2	14	5	81
6	20%HPA/SiO_2 (250)	80	30	69	-	-	-	100
			120	93	-	-	-	100
7[b]	20%HPA/SiO_2 (250)	25	180	27	22	73	-	5
			360	43	8	83	8	1
8[c]	20%HPA/SiO_2 (250)	25	30	0	-	-	-	-
			180	0	-	-	-	-
		40	180	33	12	69	-	19
			300	40	6	69	14	11
9	Amberlyst-15 (250)	25	60	9	15	-	-	85
			240	15	11	-	-	89

[a] Determinada por GC e baseada no substrato convertido.
[b] Reação em atmosfera de argônio
[c] Adição de 25 µL de H_2O
[d] Após a reação, o catalisador foi removido por centrifugação e reutilizado por três vezes sem perda de atividade

Interessantemente, a 25°C a adição de água suprimiu virtualmente a formação do isoborneol e do éter (exp. 8), pelo menos na fase orgânica analisada por CG. Entretanto, um aumento na temperatura da reação para 40°C, o que facilita a dissolução de pequenas quantidades da água em benzeno, resultou na formação relativamente rápida de **2** e **3** com excelente seletividade. Conforme foi mencionado anteriormente, a formação do diastereoisômero minoritário **3b** foi observada somente a temperaturas mais altas do que a temperatura ambiente.

A reação realizada sob atmosfera de argônio não apresentou melhoras significativas com relação à rapidez da reação e distribuição dos produtos (exp.7). A utilização do catalisador ácido convencional, Ambertyst-15, sob as mesmas condições não resultou na formação do éter **3**, promovendo principalmente a oligomerização do canfeno (exp.9).

O catalisador foi facilmente separado do meio de reação por centrifugação, lavado com hexano e reutilizado por três vezes sem perda da atividade e seletividade.

Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido um novo processo catalítico de síntese do éter di-isobornílico diretamente a partir do canfeno em uma única etapa. O heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$, o mais forte HPA da série de Keggin, suportado em sílica pode ser utilizado como catalisador no processo de hidratação/alcoxilação do canfeno em fase líquida com uma grande eficiência. O éter di-isobornílico, principal produto da reação, foi obtido com uma quimiosseletividade de 90% e alta estereosseletividade (85-100%) a uma conversão de 60% do canfeno, sendo que o único produto minoritário é o isoborneol. O novo composto **3** foi isolado do meio de reação como uma mistura de dois diastereoisômeros (**3a/3b**=100/0 – 85/15) e completamente caracterizado por CG-MS, RMN e IV. O isoborneol é um valioso intermediário na indústria de fragrâncias e flavorizantes e o éter **3** também tem potencial de aplicação neste setor por possuir agradáveis características organolépticas. A utilização do catalisador ácido convencional, Ambertyst-15, sob as mesmas condições não resultou na formação do éter **3**, promovendo principalmente a oligomerização do canfeno. O catalisador pode ser facilmente recuperado do meio de reação mediante uma simples filtração ou centrifugação e reutilizado posteriormente.

Agradecimentos

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo á Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro recebido para a realização desse trabalho.

Referências Bibliográficas

1. W.E. Erman, Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook, Marcel Dekker, New York, 1985.
2. A.J. Chalk in *Catalysis of Organic Reactions,* P.N. Rylander, H. Greenfield, R.L. Augustine (Eds.); Marcel Dekker, New York, **1988;** Vol. 22, p. 43.
3. K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Common Fragance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses*, Wiley, New York, 1997.
4. A.B. Radbil', M.V. Kulikov, T.N. Sokolova, V.R. Kartashov, B.A. Zolin, B.A. Radbil', *Chem. Nat. Comp.* **1999,** 35, 524.
5. K.A. da Silva, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A,* **2003,** 192, 129.
6. A. B. Radbil', B. A. Zolin, B. A. Radbil', T. V. Ryazanova, and T. V. Klimanskaya, *Russ. J. Appl. Chem.* **2001,** 74, 1850.
7. S. P. Pavlova and N. A. Kamenkov, USSR Pat. No. 352870 (1972); Ref. Zh. Khim., 18N221P (1973).
8. B. Kane, USA Pat. No. 3354225, 1967; Ref. Zh. Khim., 7R502P (1969).
9. 6. R. M. Boden, USA Pat. No. 4582633, 1986; Ref. Zh. Khim., 23R713R (1986).
10. R. M. Boden, USA Pat. No. 4510080, 1985; Ref. Zh. Khim., 1R423P (1985).
11. M.A. Schwegler, H. van Bekkum, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990,** 99, 113.
12. A.B. Radbil', M.V. Kulikov, T.N. Sokolova, V.R. Kartashov, V.I. Klimanskii, B.A. Radbil', B.A. Zolin, *Russ. J. Appl. Chem.* **2000,** 73, 253.
13. M. Nomura, Y. Fujihara, H. Takata, T. Hirokawa, A. Yamada, *Nippon Kagaku Kaishi* **1992,** 63; Chem.Abstr. **1992,** 116, 129268r.
14. H. Valente, J. Vital, *Stud. Sci. Catal.* **1997,** 108, 555.
15. China Pat. 1.049.842, 1991; *Chem. Abstr.* **1991,** 115 P159483z.
16. S. Cao, X. Cai, Y. Li, G. Yang, Q. Chen, *Linchan Huaxue Yu Gongye* **1995,** 15, 25.
17. Z. Lin, A. Wang, Z. Ju, K. Zhu, *Linchan Huaxue Yu Gongye* **1996,** 16, 29.
18. I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998,** 98, 171.
19. T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1996,** 41, 113.
20. R. J. J. Jansen, H. M. van Veldhuizen, M.A. Schwegler, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994,** 113, 115.
21. M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.* **1990,** 64, 1.
22. A.B. Radbil', M.V. Kulikov, T.N. Sokolova, V.R. Kartashov, B.A. Zolin, B.A. Radbil', *Russ. J. Org. Chem.* **2000,** 36, 1611.
23. A.B. Radbil', M.V. Kulikov, B.A. Zolin, B.A. et al.,Zh. *Prikl. Khim.*, **2000,** 73, 63.
24. P. A. Robles-Dutenhefner, K. AA. Silva, M. Rafiq, H. Siddiqui, I.V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* **2001,** 175, 33.
25. D. D. Perrin, W. L. F., Armarego, D.R. Purification of Laboratory Chemicals, 2nd, Pergamon, Oxford, 1980.
26. I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, A.J.A. van der Weerdt, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A* **1997,** 120, 63.

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

Síntese da Nb-MCM-41 com nova fonte de nióbio e aplicação em epoxidação catalítica.

Eliezer Ladeia Gomes e Dilson Cardoso*

Laboratório de Catálise, LabCat, Depto. de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, C.P. 676, 13565-905 São Carlos - SP, Fax: (16) 3351-8266, e-mail: dilson@power.ufscar.br.

Resumo-Abstract

A peneira molecular mesoporosa Nb-MCM-41 foi sintetizada usando ácido heptafluornióbico como uma nova fonte de nióbio. O teor de nióbio na mistura reacional foi variado entre 0 e 6% molar. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X a pequenos ângulos, UV-vis, microscopia eletrônica e fisissorção de nitrogênio. A organização da mesofase diminui com o aumento do teor molar do heteroátomo na mistura reacional. Os resultados de caracterização sugerem que os átomos de nióbio na Nb-MCM-41 foram incorporados na estrutura silícica em coordenação tetraédrica e houve a formação paralela de espécies de óxido de nióbio de superfície. Os catalisadores foram testados na oxidação do ciclo-hexeno em fase líquida com peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Os catalisadores exibiram alta atividade e seletividade para a formação do epóxido de ciclo-hexeno.

The mesoporous molecular sieve Nb-MCM-41 was synthesized using heptafluoroniobic acid as a new Nb source. The Nb content in the reaction mixture was varied from 0 to 6 % molar. The materials were characterized by small angle XRD, UV-vis, electronic microscopy and N_2 physisorption. The organization of the mesophase decreases with increasing of molar content of heteroatom in reaction mixture. The characterization results suggest that Nb atoms in Nb-MCM-41 may be incorporated within the siliceous framework possibly in a tetrahedral coordination and there was the parallel formation of dispersed surface niobium oxide species. The catalysts were tested in the liquid phase cyclohexene oxidation with hydrogen peroxide as the oxidising agent. The catalysts exhibited high activity and selectivity for the formation of the cyclohexene epoxide.

Introdução

As peneiras moleculares substituídas com metais de transição têm sido amplamente estudadas devido ao seu potencial para a utilização em reações de oxidação de moléculas orgânicas. Processos industriais que utilizam catalisadores homogêneos, geralmente compostos solúveis metálicos, geram efluentes difíceis de descartar e que exigem etapas de separação caras e ineficientes. As peneiras moleculares têm contribuído na solução destes problemas e têm apresentado novas perspectivas para a catálise heterogênea em reações redox (1, 2).

Um importante representante destas peneiras moleculares, utilizada industrialmente pela ENICHEM Co., é a TS-1 (titanossilicalita-1), um catalisador com estrutura MFI e substituída com Ti, que é usada na oxidação seletiva de vários compostos orgânicos na presença de peróxido de hidrogênio (3). Outro exemplo é a zeólita Ti-Beta, que apresenta excelentes propriedades na oxidação catalítica de ciclo-alcanos e ciclo-alcenos (4). Contudo, o uso destes materiais é limitado a moléculas com diâmetros cinéticos menores que 5,5 Å (TS-1) ou 6,5 Å (Ti-Beta) devido à limitação difusional para moléculas maiores através de seus canais. Neste sentido, há um forte incentivo para a síntese de catalisadores que permitam a oxidação de moléculas com diâmetros maiores. Muitos estudos apontam para as novas peneiras moleculares mesoporosas, tais como a Ti-MCM-41 (5) e a Nb-MCM-41 (6). Como no caso das zeólitas, as peneiras moleculares mesoporosas também apresentam propriedades de substituição isomórfica. O nióbio é uma alternativa promissora como metal substituinte ao silício, pois os materiais contendo nióbio apresentam propriedades ácidas e de oxi-redução (7).

Nowak e colaboradores (8) demonstraram a importância do método de síntese na incorporação do nióbio na estrutura da Nb-MCM-41 usando oxalato de nióbio como fonte de nióbio. A aplicação destes materiais na epoxidação do ciclo-hexeno apresentou excelentes resultados de conversão e seletividade ao epóxido. Gao e colaboradores (9) investigaram a

incorporação do nióbio na Nb-MCM-41 e em catalisadores Nb_2O_5/SiO_2 utilizando etóxido de nióbio como fonte de nióbio. Os autores demonstraram que espécies de óxido de nióbio semelhantes estão presentes em ambos os materiais e que o heteroátomo pode ser incorporado em arranjo tetraédrico na estrutura da Nb-MCM-41. Testes catalíticos indicaram que os cátions nióbio dispersos nos dois tipos de catalisadores formam sítios ativos redox para a oxidação do metanol.

As fontes de nióbio mais comuns usadas para a síntese da Nb-MCM-41 são o oxalato de nióbio (6) e o etóxido de nióbio (10). Outras fontes alternativas usadas para esta síntese são o oxaloniobato de amônio e o $NbCl_5$ (11). O uso do ácido hexafluortitânico (H_2TiF_6) para a inserção do titânio em várias peneiras moleculares em nosso laboratório (12) resultou na consideração de uma fonte similar para a síntese da Nb-MCM-41: o ácido heptafluornióbico (H_2NbF_7), de fácil preparação, manipulação e baixo custo. Milestone e colaboradores (13), usando uma fonte de nióbio similar, sintetizaram a Nb-ZSM-5 com sucesso.

Assim, o objetivo deste trabalho foi sintetizar a Nb-MCM-41 baseando-se em um método de síntese otimizado (14), empregando-se esta nova fonte de nióbio (H_2NbF_7). O catalisador obtido foi aplicado à oxidação catalítica do ciclo-hexeno em fase líquida, usando-se peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

Experimental

1. Reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados: ortossilicato de tetraetila (TEOS, Aldrich), brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, Riedel de Häen), óxido de nióbio hidratado (CBMM, 17,5 % em peso em água), hidróxido de amônio (25 %) e HF (40 %).

2. Preparação do Ácido Heptafluornióbico

Preparou-se 50 ml de solução 5% de Nb_2O_5 em massa, digerindo-se 6,06 g de Nb_2O_5 hidratado com 17,12 g de solução de HF. Adicionou-se 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado (98%) para evitar a precipitação por hidrólise. Procedeu-se à evaporação da fase líquida (banho de areia, 120 °C por 12 horas) até a obtenção de um líquido viscoso. O produto resultante foi diluído em água desionizada até completar o volume desejado.

3. Preparação da Si- e Nb-MCM-41

O método de síntese utilizado é baseado naquele de Cai e colaboradores (14). A composição da mistura reacional foi: **(1-2x) SiO_2: x Nb_2O_5: 0,15 CTABr: 19,5 NH_3: 82,5 H_2O**, onde $0 \leq x \leq 0{,}03$. O CTABr foi dissolvido na quantidade necessária de água, sob agitação a 60 °C. Após o resfriamento, a solução de NH_4OH foi adicionada. O H_2NbF_7 foi adicionado gota a gota ao TEOS, sob agitação, e em seguida esta solução foi misturada à solução de CTABr. Após 2 h de agitação, permitiu-se o envelhecimento da mistura reacional por 24 h a T_{amb}. Após este procedimento a mistura seguiu para tratamento térmico a 100 °C durante 48 horas. Os sólidos foram então filtrados, lavados e secos a 110 °C por 24 horas. Para eliminar o surfactante ocluído, as amostras foram tratadas por 4 horas em nitrogênio, rampa de 2 °C/min até alcançar 540 °C e calcinadas por 6 horas em ar.

As amostras foram codificadas da seguinte maneira: Nbxx-C: onde xx = teor molar de Nb na mistura reacional (00 = silícica; 10, 20, 30, 40, 60 = teor molar multiplicado por 10); C = amostra calcinada.

4. Caracterização

a) Difração de raios X a ângulos pequenos: utilizou-se um difratômetro D-5000 (Siemens), método do pó, no intervalo $0{,}6° < 2\theta < 10°$. Utilizou-se a radiação CuKα (40 kV, 40 mA), filtro de Ni e velocidade de 0,6°/min.

b) Espectroscopia na região do UV-visível por reflectância difusa (DRS-UV-Vis): Foi utilizado um aparelho Cary 5 da Varian (região de $200 < \lambda < 400$ nm).

c) Adsorção / Dessorção de N_2: As medidas foram realizadas na temperatura do N_2 líquido usando um equipamento da Quantachrome Co. (Nova-1200). Antes da análise, cerca de 30 mg de amostra eram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 150°C por 2 horas (15).

d) Microscopia eletrônica de transmissão (MET): as micrografias foram obtidas em um microscópio Philips modelo CM-120 , operando em 120 kV.

e) Microscopia eletrônica de varredura (MEV): as micrografias foram obtidas em um microscópio Zeiss modelo DSM 960, operando a 30 kV e 77 mA.

5. Atividade Catalítica

A oxidação em fase líquida do ciclo-hexeno foi realizada em um reator batelada encamisado. A composição do meio reacional para os experimentos, antes da adição do catalisador foi (12): 20 mmoles de ciclo-hexeno, 5 mmoles de peróxido de hidrogênio e 30 mL de acetonitrila Todas as reações foram realizadas a 60 °C, usando-se 100 mg de catalisador seco. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa. Vários autores (16, 30) verificaram que a acetonitrila é um solvente que não se oxida em extensão e, portanto, não consome o agente oxidante em quantidades mensuráveis. As conversões foram normalizadas a 100 %, visto que a conversão máxima que pode ser obtida é de 25% (5 mmoles de H_2O_2 / 20 mmoles de ciclo-hexeno). A reação foi conduzida por somente 4 h visto que o estado estacionário é geralmente alcançado após 30 h (16) e o objetivo aqui foi estudar o comportamento destes catalisadores no início da reação.

Resultados e Discussão

1. Síntese da Nb-MCM-41

A Figura 1 apresenta os difratogramas das amostras originais de Nb-MCM-41, variando o teor de Nb na mistura reacional. Comparando-se com os dados disponíveis na literatura (17) é possível identificar os

materiais como a fase MCM-41. O método de síntese levou a estruturas bem organizadas com picos nítidos da fase hexagonal. O TEOS tem uma importante função durante a formação da mesofase: como a sílica está na forma monomérica, esta se organiza facilmente em torno das micelas de surfactante e assim estruturas bem organizadas são obtidas (18). Aumentando-se o teor de Nb na mistura reacional, há uma diminuição na intensidade dos picos de difração. Isto indica que a construção da estrutura mesoporosa é afetada pela presença do Nb. De forma a manter o ordenamento durante a polimerização das espécies inorgânicas, os heteroátomos devem ser capazes de se organizar na mesma velocidade das espécies silícicas. O ácido heptafluornióbico, constituído por diferentes complexos em solução (19), facilmente fornece Nb para a incorporação estrutural durante o processo de condensação / polimerização da MCM-41. Análises recentes da solução de H_2NbF_7 utilizando espectroscopia Raman (20), mostraram que esta solução é constituída principalmente de complexos $NbOF_5^{2-}$.

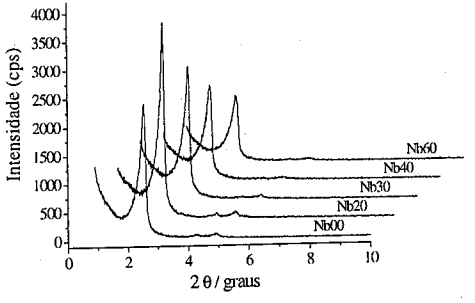


Figura 1. Difratogramas da Nb-MCM-41: amostras originais com diferentes teores de nióbio.

As isotermas de fisissorção das amostras foram do tipo IV, típicas para a MCM-41 (Figura 2). A histerese observada foi entre os tipos H3 e H4 da classificação de Sing (21). Este tipo de histerese caracteriza-se por dois ramos paralelos quase horizontais e a sua ocorrência foi atribuída à adsorção / dessorção em estreitos poros em fenda. No entanto, recentes resultados para sistemas bem definidos questionam esta interpretação (22). Muitos trabalhos sugeriram que este tipo de histerese poderia surgir pela formação de vazios (poros defeituosos cercados por nanocanais) que são produzidos pelo espaçamento interpartículas (porosidade intergranular) (23, 24). A análise t-plot para a adsorção (P/P_0<0,3) não indicou a existência de microporos. A Tabela 1 apresenta as características texturais das amostras deste estudo. As amostras apresentam áreas superficiais específicas na ordem de 610 a 840 m^2/g, como observado em estudos anteriores (14, 19). Altas áreas específicas, e grandes diâmetros de poros são característicos da MCM-41.

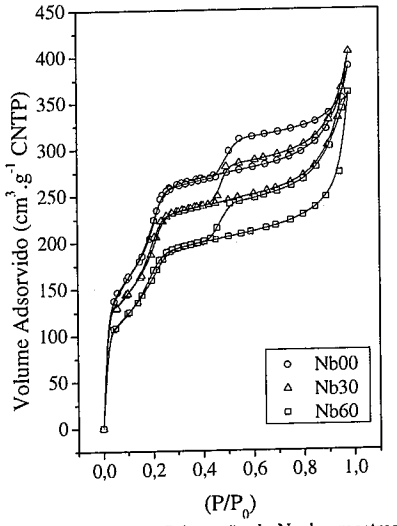


Figura 2. Isotermas de fisissorção de N_2 de amostras de Nb-MCM-41: Nb00-C, Nb40-C and Nb60-C.

Tabela 1. Características texturais das amostras de Nb-MCM-41 preparadas com diferentes teores de Nb.

Amostra	I_{100} [a]	a_H [b] (Å)	D_P [c] (Å)	t [d] (Å)	V_t [e] (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)
Nb00-C	69	40,0	28,9	12,5	0,58	837
Nb20-C	100	42,0	29,6	13,8	0,64	791
Nb30-C	68	41,3	28,0	14,6	0,61	757
Nb40-C	50	40,6	26,8	15,1	0,53	653
Nb60-C	30	41,8	26,2	16,8	0,47	614

[a] I_{100} = Intensidade (%) da reflexão DRX (100) com respeito àquela do material mais ordenado deste estudo. [b] parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal. [c] Diâmetro de poro medido por fisissorção de N_2 (22). [d] Espessura de parede $t = a_H - (D_P/1.05)$ (23). [e] Volume total de poros (raios menores do que 500 Å (p/po=0.98)).

As amostras apresentam muitas similaridades: o parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal, a_H, está entre 40 e 42 Å, o diâmetro de poro entre 26 e 30 Å e conseqüentemente as espessuras de parede entre 13 e 17 Å. O volume total de poros pode ser usado em conjunto com o grau de organização (I_{100}) e a área específica como um a indicação do grau de ordenamento destes materiais (25).

Pode-se observar que há um aumento na espessura de parede e uma diminuição na organização possivelmente devido à dificuldade na construção da fase mesoporosa quando a quantidade de Nb é aumentada no meio reacional. Assim, pode-se dizer que ocorre a evolução do sistema para uma fase hexagonal mal formada, levando a paredes irregulares e de espessuras não uniformes, aumentando a distância entre os poros formados. Pode-se

concluir que o aumento no teor de Nb na mistura reacional permite a formação da mesofase, mas tem um efeito prejudicial na sua construção.

A Figura 3 apresenta uma micrografia (MEV) de uma das amostras deste estudo. A morfologia das partículas é similar àquela observada por Cai e colaboradores (14) e Voegtlin e colaboradores (26). O tratamento térmico a 100 °C não modifica a morfologia das partículas comparadas às obtidas a temperatura ambiente citadas por estes autores. Um mecanismo foi sugerido por Cai (14) para explicar a morfologia observada: em soluções diluídas, micelas mais longas e cilíndricas são formadas nos primeiros estágios do crescimento de partículas, as quais são depositadas ao longo do cilindro micela/silicato. Como conseqüência, partículas hexagonais são formadas com o eixo **c** cristalográfico mais longo e que pode ser distorcido de acordo com a natureza da aglomeração da micela. Baixas concentrações de surfactante resultam em micelas de menor comprimento. Isto fornece partículas menores que são depositadas sobre as maiores, provocando o intercrescimento observado.

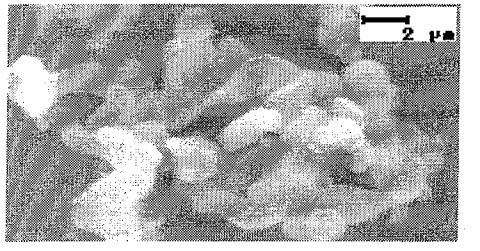


Figura 3. Micrografia (MEV) da amostra Nb40.

A Figura 4 apresenta micrografias (MET) obtidas para uma amostra de Nb-MCM-41, que mostram uma estrutura uniforme de poros para a amostra calcinada. Ziolek and Nowak (6) observaram características similares para amostras de Nb-MCM-41 sintetizadas usando-se oxalato de nióbio como fonte de Nb. O empacotamento dos diferentes domínios da amostra de Nb-MCM-41 é incoerente. Assim, alguns domínios do material estão suficientemente alinhados ao feixe de elétrons de forma que o arranjo hexagonal dos poros é visível (Figura 4a). Outras regiões exibem linhas paralelas devido à resolução em uma das direções cristalográficas equivalentes (Figura 4b). A natureza irregular das partículas observadas é uma conseqüência do procedimento de preparação, que exige que as amostras sejam trituradas antes da mistura com acetona. A modificação do método de síntese resultou na formação da fase MCM-41, mesmo na presença de nióbio. Conclui-se destas micrografias que o uso do ácido heptafluornióbico como fonte de Nb permite a construção da mesofase desejada, e é possível obter um material bem ordenado.

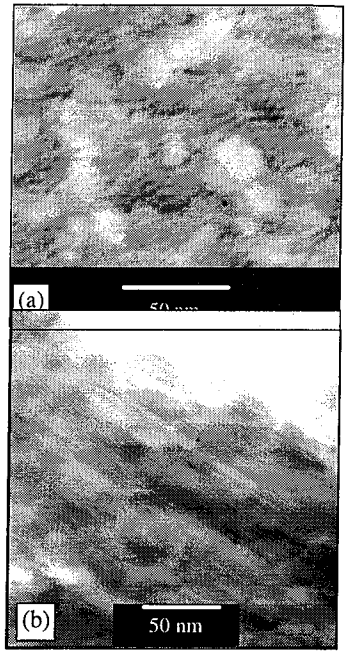


Figure 4. Imagens MET em campo claro da amostra Nb40-C. (a) Vista ao longo da direção [100] e (b) ao longo da direção [010], com o padrão paralelo de canais.

A Figura 5 apresenta o espectro UV-vis de amostras de Nb-MCM-41 originais com diferentes teores de Nb. Duas bandas podem ser observadas com máximos em ~211 nm e ~260 nm para a Nb-MCM-41. Para o óxido de nióbio duas bandas são visíveis em ~216 nm e ~280 nm. Zhang e colaboradores (10) observaram duas bandas em 210 e 245 nm para a Nb-MCM-41. A primeira banda foi atribuída à transferência de carga ligante-metal, onde o Nb está ligado a quatro átomos de oxigênio (estrutura tetraédrica). Prakash e Kevan (27) concordam com a interpretação da primeira banda (~210 nm), que também é observada no espectro UV-vis da NbS-1 (nióbio-silicalita-1). A banda em 245 nm foi atribuída a um arranjo tetraédrico distorcido de rede do Nb que, devido ao seu grande raio covalente, pode interagir com uma ou duas moléculas de água (10). Gao e colaboradores (9) observaram que para a Nb-MCM-41 (1 % molar Nb no gel), a banda em ~245 nm diminui levemente após a desidratação, sugerindo que ocorrem mudanças nos ligantes em torno dos cátions Nb no processo de hidratação/desidratação. Tanaka e colaboradores (28) estudaram a superfície de sílica com nióbia altamente dispersa e atribuíram a banda em ~270 nm a nanopartículas de Nb_2O_5 sobre a superfície.

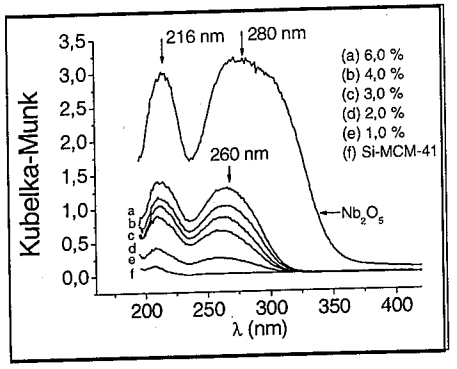


Figura 5. Espectro DRS UV-Vis das amostras originais de Nb-MCM-41 com diferentes teores de Nb na mistura reacional.

Assim, pode-se dizer que as bandas entre 210 e 220 nm observadas neste estudo (Nb-MCM-41) correspondem ao Nb tetraédrico coordenado de rede, possivelmente distorcido pela presença de água. Pode-se também dizer que a banda em 260 nm está relacionada a nanopartículas de nióbia hidratada (ou outras formas de coordenação).

Na Figura 5 pode-se também observar que as bandas em 216 e 260 nm aumentam proporcionalmente, mantendo uma razão aproximadamente constante entre as áreas sob as curvas. A inserção do nióbio na estrutura parece ser acompanhada por quantidades crescentes e proporcionais de espécies de nióbia de superfície. O aumento de intensidade da banda em 260 nm poderia ser associado a um aumento da quantidade destas espécies de superfície. Possivelmente o ácido heptafluornióbico não permite uma inserção completa, assim levando à formação desta nióbia superficial. Resultados similares foram obtidos por Gao e colaboradores (9) para a Nb-MCM-41, o que significa que, qualquer que seja a fonte de Nb, a nióbia de superfície será formada. Jahn e Cardoso (12), quando utilizaram ácido hexafluortitânico como fonte de Ti para a preparação da Ti-Beta, também observaram um comportamento similar ao que foi observado aqui, e a banda em mais altos comprimentos de onda foi atribuída a ilhas de Ti na rede da Ti-Beta.

2. Atividade Catalítica

Os catalisadores foram testados na oxidação do ciclo-hexeno em fase líquida usando-se H_2O_2 como agente oxidante. Conversões de ciclo-hexeno de até 32% foram observadas após 240 min de reação para o catalisador Nb40-C. Na Figura 6 pode-se observar que a conversão aumenta com o tempo de reação. Aumentando-se o teor de Nb, para tempos de reação menores que 120 min, a conversão aumenta. Este comportamento pode ser explicado se a densidade de sítios no catalisador for considerada. Quando a densidade de sítios é baixa, ocorre um aumento na atividade com o aumento do teor de Nb. Quando uma maior densidade de sítios é alcançada, na qual os sítios começam a interferir entre si, a atividade tende a diminuir. Isto significa que átomos de Nb isolados são mais ativos do que átomos de Nb concentrados como grupamentos na superfície. Barthomeuf (29) descreveu comportamento similar para zeólitas que continham quantidades crescentes de alumínio. Após 120 min de reação observa-se que o catalisador com teor de 6% de nióbio (Nb60-C) não apresenta atividade tão alta comparada com aqueles com menores teores. Provavelmente este comportamento é resultado do envenenamento dos sítios ativos do catalisador Nb60-C porque a atividade deste catalisador é maior que o observado para o catalisador Nb40-C antes de 120 min. Isto foi justificado pela forte adsorção de produtos polares sobre a superfície, a qual foi verificada por outros pesquisadores (16, 30).

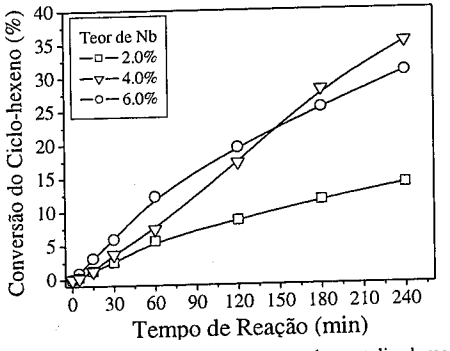


Figura 6. Conversão do ciclo-hexeno sobre catalisadores com diferentes teores de Nb.

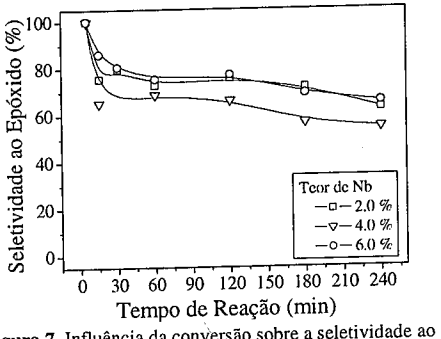


Figura 7. Influência da conversão sobre a seletividade ao epóxido de ciclo-hexeno.

A Figura 7 mostra que a seletividade para a formação do epóxido de ciclo-hexeno diminui com o tempo de reação. Esta diminuição é devida possivelmente à abertura dos anéis epóxi, catalisada pelos sítios ácidos e formando subprodutos (isto é, glicol e compostos oxigenados). De acordo com Nowak e colaboradores (8), a geração de sítios ácidos de Lewis, que participam na transferência de oxigênio durante a oxidação, ocorre na calcinação. A natureza ácida das espécies de nióbio extra-estruturais é também provavelmente um fator na diminuição da seletividade para a formação do epóxido. Neste trabalho foram obtidas conversões similares àquelas reportadas por outros autores (8), porém a seletividade observada foi inferior.

Conclusões

A Nb-MCM-41 foi preparada através de um novo método que empregou ácido heptafluornióbico como fonte de nióbio. O método proposto resultou em uma estrutura bem organizada, com possibilidades de aplicação em catálise.

A presença do nióbio interfere na construção da mesofase. Isto é evidente ao se observar a diminuição no grau de organização das amostras de Nb-MCM-41 com o aumento do teor de nióbio no meio reacional. Provavelmente a cinética da formação da MCM-41 é dependente das velocidades de incorporação da sílica e do nióbio na estrutura mesoporosa.

A espectroscopia UV-vis indica que o Nb está presente provavelmente em um arranjo tetraédrico distorcido e há também óxido de nióbio finamente disperso sobre a superfície dos poros. A formação de ambas as espécies de Nb é proporcional ao teor de nióbio na mistura reacional.

Os resultados de microscopia de varredura e transmissão demonstraram que a rota de síntese produz partículas uniformes com hábito hexagonal e elongação do eixo cristalográfico **c** que pode ser distorcido de acordo com a maneira na qual as micelas são aglomeradas. As imagens MET da Nb-MCM-41 estão de acordo com os resultados obtidos por DRX, confirmando o arranjo hexagonal dos canais.

Altas conversões e seletividades à formação do epóxido de ciclo-hexeno foram observadas durante a reação de oxidação com os catalisadores sintetizados neste estudo. A densidade de sítios e o seu gradual envenenamento interferem na conversão e seletividade dos catalisadores.

Agradecimentos

À FAPESP (Proj. 01/07621-3) e CAPES pela bolsa de doutorado. Ao PRONEX pelo suporte financeiro e à CBMM (Cia. Brasileira de Metalurgia e Mineração) pelos reagentes.

Referências Bibliográficas

1. W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt. *Zeolites*, **1993**, *18*, 408.
2. A. Corma, H. Garcia. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3837.
3. M. Taramasso, G. Perego, B. Notari. U.S. Patent 4 410 501, 1993.
4. B. Notari. *Adv. in Catal.*, **1996**, *41*, 253.
5. A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 147.
6. M. Ziolek, I. Nowak. *Zeolites*, **1997**, *18*, 356.
7. I. Nowak, M. Ziolek. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3603.
8. I. Nowak, B. Kilos, M. Ziolek, A. Lewandowska. *Catal. Today*, **2003**, *78*, 487.
9. X. Gao, I.E. Wachs, M.S. Wong, J.Y. Ying. *J. Catal.*, **2001**, *203*, 18.
10. L. Zhang, J. Ying. *AIChE J., Ceram. Process.*, **1997**, *43(11A)*, 2793.
11. I. Nowak. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**, *241*, 103.
12. S.L. Jahn, D. Cardoso in Proc. 12th International Zeolite Conference, Baltimore, USA, 1998, 1885.
13. N.B. Milestone, N.S. Sahasrabudhem, in Proc. 12th International Zeolite Conference, Baltimore, USA, 1998, 1901.
14. Q. Cai, W-Y. Lin, F-S. Xiao, W-Q. Pang, X-H. Chen, B-S. Zou. *Microp. Mesop. Mater.*, **1999**, *32*, 1.
15. R. Schmidt, E.W. Hansen, M. Stocker, D. Akporiaye, O.H. Ellestad. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4049.
16. I. Nowak, B. Kilos, M. Ziolek, A. Lewandowska, *Catal. Today*, **2003**, *78*, 487.
17. 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, et alli. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834.
18. M.S. Holmes, V.L. Zholobenko, A. Thursfield, R.J. Plaisted, C.S. Cundy, J. Dwyer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, *94(14)*, 2025.
19. R.N. Das, P. Pramanik. *Mater. Lett.*, **2000**, *46*, 7.
20. E.L. Gomes, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
21. K.S.W. Sing. *Chem. Ind.* **1968**, *44*, 1520.
22. M. Kruk, M. Jaroniec. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3169.
23. M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, C.H. Ko. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 292.
24. S. Gontier, A. Tuel. *Microp. Mater.*, **1995**, *5*, 161.
25. M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari. *Langmuir*, **1997**, *13*, 6267.
26. A.C. Voegtlin, F. Ruch, J.L. Guth, J. Patarin, L. Huve. *Microp. Mater.*, **1997**, *9*, 95.
27. A. Prakash, L. Kevan. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 13148.
28. T. Tanaka, H. Nojima, H. Yoshida, H. Nakagawa, T. Funabiki, S. Yoshida. *Catal. Today*, **1993**, *16*, 297.
29. D. Barthomeuf. *Mater. Chem. Phys.*, **1987**, *17*, 49.
30. M. Hartmann, A.M. Prakash, L. Kevan. *Catal. Today*, **2003**, *78*, 467.

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

Síntese da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 a temperatura ambiente.

Marco A. Logli[1,2], Jivaldo R. Matos[1], Luis C. C. Silva[1], Márcia C. A Fantini[3]

[1]IQ-USP, CP 26077, 05599-970, São Paulo, SP, Brasil

[2]Oxiteno S.A. Ind. Com., Av. Ayrton S. da Silva, 3001, 09380-440, Mauá- São Paulo, Brasil

[3]IF-USP, CP 66318, 05315-970, São Paulo, Brasil

**E-mail: jdrmatos@usp.br*

Resumo-Abstract

O material mesoporoso ordenado Al-MCM-41 foi preparado a temperatura ambiente por hidrólise de Tetraetil ortosilicato (TEOS) e $Al_2(SO_4)_3$, usando brometo de cetil trimetil amônio (CTMABr) como direcionador e NH_4OH como agente mineralizador. A amostra foi caracterizada por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), adsorção de nitrogênio, termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). A curva TG/DTG mostra que a decomposição térmica do surfactante ocorre entre 170°C a 540°C. SAXS mostra picos típicos do MCM-41 que podem ser indexados a uma estrutura hexagonal. A isoterma de adsorção de nitrogênio mostra-se do tipo IV. A estrutura dos poros observados por HRTEM mostra uma estrutura com formato de favo de mel , resultante do empacotamento hexagonal de poros cilíndricos unidimensionais sem interconecção.

Al-MCM-41 ordered mesoporous materials were prepared at room temperature by hydrolysis of tetraethyl ortosilicate (TEOS) and Al2(SO4)3, using cethyltrimethylammonium bromide (CTMABr) as template and NH4OH as mineralizer agent. The sample was characterized by small angle X-ray diffraction (SAXRD), N2 adsorption isotherm, thermogravimetry/derivative thermogravimetry (TG/DTG) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The TG/DTG curves show that the surfactant thermal decomposition occurs between 170oC and 520oC. SAXRD data depict diffraction peaks typical of MCM-41 hexagonal structure. The nitrogen adsorption and desorption isotherms show the characteristic type-IV isotherm. A porous structure with a honeycomb like pore arrangement was observed by the HRTEM image.

Introdução

A descoberta dos aluminosilicatos MCM-41 criaram uma nova classe de peneiras moleculares com estruturas mesoporosas ordenadas, denominada de série M41S pelos pesquisadores da *Mobil Co. Group* [1,2]. Estes materiais podem ser preparados em uma extensa faixa de razão Si/Al empregando o mecanismo "modelo de cristal líquido" [3].

Variando o tamanho da cadeia do surfactante usado como direcionador destes materiais e também utilizando agentes dilatadores de poros podemos sintetizar estruturas com uma faixa de tamanhos de poros entre 2 e 10 nm. Devido a sua alta área superficial e volume de poros, estes materiais chamaram a atenção de pesquisadores das áreas de adsorção e catálise. Os conhecimentos adquiridos na sínteses, propriedades e potenciais aplicações dos materiais mesoporosos MCM-41 foram recentemente reportados [3-7]. A maioria dos trabalhos publicados na literatura apresenta os procedimentos de preparação a alta temperatura. Estudos relacionados a preparação de sílica mesoporosa ordenada MCM-41 a temperatura ambiente foram pouco explorados. O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma rota de síntese para obtenção da sílica mesoporosa ordenada Al-MCM-41 a temperatura ambiente utilizando uma fonte de alumínio de baixo custo. As amostras de Al-MCM-41 obtidas foram caracterizadas por termogravimetria/ termogravimetria derivada (TG/DTG), difração de raio-X a baixos-ângulos (SAXS), Isoterma de adsorção de N_2 a 77 K e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

Experimental

Preparação e caracterização da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41.

As amostras de aluminosilicato utilizadas neste estudo foram denominadas Al-MCM-41 e foram sintetizados utilizando os seguintes materiais: tetraetil ortosilicato – TEOS (*Aldrich Chemical Co.*-98%), sulfato de aluminio $[Al_2(SO_4)_3]$ (*Riedel de Häen Ag.* 98%), água destilada, brometo de cetiltrimetilamonio (CTMABr) como direcionador (*Aldrich Chemical Co.*-98%), e hidróxido de amônia (NH_4OH) como agente mineralizador (*Merck* 28-30%). Os reagentes foram misturados com o objetivo de se obter um gel com a seguinte composição molar: $0{,}05Al_2O_3{:}1SiO_2{:}38{,}5NH_4OH{:}0{,}12CTMABr{:}430\ H_2O$.

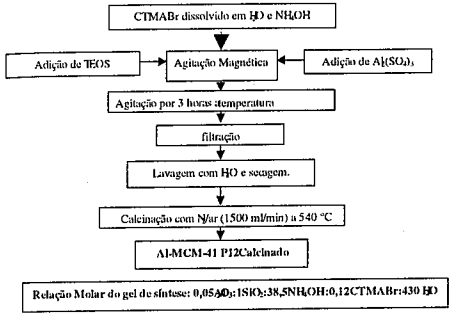


Figura 1- Fluxograma de preparação do Al-MCM-41

A Figure 1 apresenta o fluxograma do procedimento de síntese para obtenção do Al-MCM-41 (razão molar de Si/Al = 20) a temperatura ambiente, utilizando um processo baseado na literatura [1-3,8].

Ensaios de Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) foram executados a partir de uma termobalança modelo TA-51 (Shimadzu), sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 5°C min^{-1} e cadinho de platina contendo aproximadamente 10 mg de amostra. Para avaliação do processo de calcinação a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 900°C.

A amostra foi caracterizada por difração de raios-X a baixo ângulo (SAXS) após calcinação (Figura 1). Os difratogramas de SAXS foram obtidos com uma câmara de baixo ângulo (Rigaku), com geometria de transmissão, usando radiação monocromatica do Cu-K "*alpha*" e "*lambda*" = 0.15406 nm. As isotermas foram obtidas em um equipamento Micromeritics Instruments - TriStar 3000. As imagens HRTEM foram obtidas em um microscópio eletrônico de alta resolução HRTEM (JEM 3010 URP, 300 kV, resolução de 0,17 nm). As amostras foram misturadas em acetona e dispersa em ultrassom e a suspensão foi depositada em uma grade de cobre de 400 mesh recoberta com filme de carbono.

Resultados e Discussão

E ensaio de termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG), Figura 2, indicam que o material seco contém 2,2 %m de substâncias fisicamente adsorvidas que dessorvem em temperatura máxima de 100-120°C e que aproximadamente 40 %m da massa obtida na síntese corresponde ao direcionador utilizado na síntese. O direcionador sofre decomposição na faixa de temperatura de 200 a 540°.

Sugere-se que o processo de calcinação seja realizado de uma forma controlada utilizando-se uma razão de aquecimento de 5 °C min^{-1}, inicialmente com atmosfera de nitrogênio com aquecimento da temperatura ambiente até 540°C e após deve-se proceder a troca da atmosfera do forno de calcinação para ar sintético mantendo neste patamar de 540°C por um intervalo de 2 horas, este expediente se faz necessário para minimizar os efeitos exotérmicos da degradação do surfactante, que podem induzir ao colapso da estrutura do aluminosilicato.

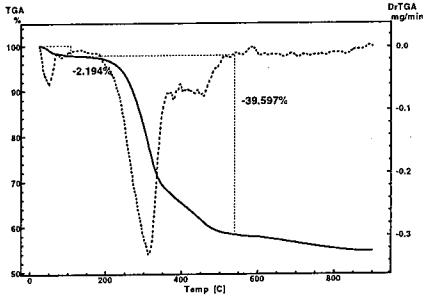


Figura 2- Ensaio de termogravimetria (TG) e termogravimetria Derivada (DTG) na amostra de aluminosilicato mesoestruturado Al-MCM-41.

O difratograma de raios-X a baixo ângulo para a amostra de Al-MCM-41 calcinada é mostrado nas Figuras 3 e 4. O padrão de SAXS obtido para a amostrade Al-MCM-41 calcinada apresenta pelo menos três reflexões que podem ser indexadas aos índices de Miller (100), (110) e (200) [1-3]. A distância interplanar [a(nm)] está

relacionada as distâncias atômicas [d(hkl)] da rede hexagonal é apresentada na Figura 4.

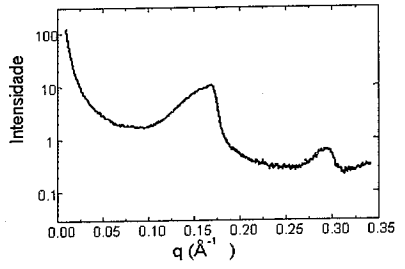


Figura 3- Intensidade versus q (Å-1) do Al-MCM-41.

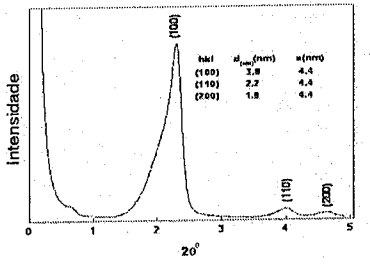


Figura 4- Intensidade versus 2 θ - Al-MCM-41.

A Figura 5 apresenta a isoterma de adsorção de N_2 da amostra Al-MCM-41, preparada a temperatura ambiente, não é praticamente observada histerese.

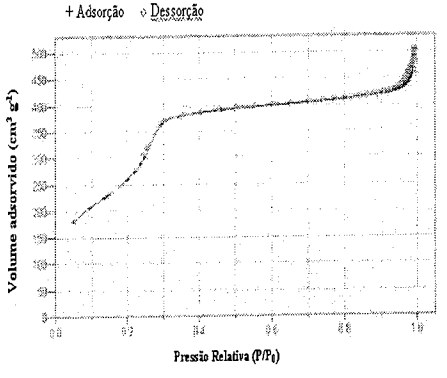


Figura 5- Isoterma de Adsorção de Nitrogênio do Al-MCM-41.

A Tabela 1 mostra os parâmetros relevantes calculados obtidos no equipamento Micromeritics Instruments - TriStar 3000. Kruk e colaboradores [9] sugerem que os dados obtidos na Tabela 1 podem ser correlacionados com os dados de SAXS.

Tabela 1- Dados do Al-MCM-41 sintetizado a temperatura ambiente obtidos por adsorção de nitrogênio.

Al-MCM-41	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	$Ø_P$ = BJH (nm)
Al-MCM-41 P12	1034	0,76	2,9

S_{BET}=BET area superficial; V_p =volume de poros; $Ø_P$ = BJH diâmetro de poros médio

O perfil da isoterma obtido é do tipo IV (IUPAC), característico de materiais mesoporosos com tamanhos de poros pequenos, pois não se observa o *loop* de histerese[1-3]. O diâmetro médio foi obtido pela razão 4V/A da dessorção.

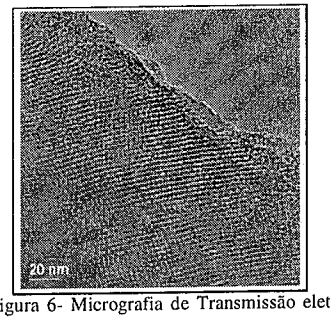


Figura 6- Micrografia de Transmissão eletrônica do Al-MCM-41.

A imagem de HRTEM (Figura 6) mostra o arranjo hexagonal no formato característico de favo de mel para a amostra Al-MCM-41, preparada a temperatura ambiente.

Segundo Igarashi e colaboradores [10] a síntese a temperatura ambiente, utilizando-se TEOS, conduz a um material com espessura de parede muito fina provavelmente devido a baixa razão de condensação do silicato gerando um material com estrutura menos estável, no presente trabalho não foi avaliada esta questão.

Romero e colaboradores [11] obtiveram melhores resultados de preparação do MCM-41 a temperatura ambiente utilizando tempo de condensação de 24 horas, o Al-MCM-41 objeto deste trabalho foi preparado com tempo de condensação de 3 horas.

Conclusões

O método de síntese proposto para o material mesoporoso ordenado a temperatura ambiente foi confirmado com sucesso. A possibilidade de uma nova rota na preparação de materiais mesoporosos, mais econômica do que a que é empregada no tratamento hidrotérmico convencional, pode ser considerada.

Sugerimos a continuidade do trabalho abordando a síntese com tempo de condensação de 24 horas como abordado por Romero e colaboradores [11] e estudo mais aprofundado tanto da caracterização quanto da estabilidade da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 preparada a temperatura ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Oxiteno S.A Ind. e Com., FAPESP, CNPq e o LME/LNLS pelas análises de TEM..

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.E. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc.**1992**, 114, 10834.
2. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature **1992**, 359, 710.
3. Matos, J.R.; Mercuri, L.P.; Jaroniec, M.; Kruk, M.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O. J. Mater. Chem.**2001**, 11, 2580.
4. R. Schmidt, M. Sto¨ cker, E. Hansen, D. Akporiaye, O.H. Ellestad, Micropor. Mater.**1995**, 3, 443.
5. P.J. Branton, P.G. Hall, K.S.W. Sing, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1993**, 1257.
6. P.L. Llewellyn, F. Schu¨ th, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.K. Unger, Langmuir **1995**, 11, 574.
7. A. Corma, A. Martinez, V. Mattinez-Soria, J.B. Monton, J. Catal.**1995**, 153, 25.
8. Q.Cai, W-Y Lin, F-S Xiau, W-Q Pang, X-H Chem, B-S Zou, Microporous and Mesoporous Materials **1999**, 32, 1.
9. Kruk, M.; Jaroniek, M.; Sayari, Chem. Mater **1999**, 11, 492.
10. Igarashi, N.; Koyano. K.A.; Tanaka, Y.; Nakata, S.; Hashimoto, K.; Tatsumi, T, Microporous and Mesoporous Materials **2003**, 59, 43-52.
11. Romero, F.J.; Jiménez, C.; Huc, I.; Oda, R., Microporous and Mesoporous Materials, **2004**, 69, 43-48.

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

Síntese da Si- e Ti-MCM-41 e aplicação à epoxidação do ciclo-hexeno.

Danilo Oshiro, Eliezer Ladeia Gomes, Dilson Cardoso*

Laboratório de Catálise, LabCat, Depto. de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, C.P. 676, 13565-905 São Carlos - SP, Fax: (16) 3351-8266, e-mail: dilson@power.ufscar.br.

Resumo-Abstract

Neste trabalho estudou-se o efeito da relação OH^-/SiO_2 e do tempo de tratamento térmico na formação da Si-MCM-41. Foi empregado o Aerosil-380 como fonte de sílica, que forneceu materiais bem organizados. Altas concentrações de OH^- foram empregadas com a finalidade de solubilizar a sílica e viabilizar a formação da peneira mesoporosa. A melhor matriz silícica foi obtida com a razão OH^-/SiO_2 de 0,19 e tempo de tratamento térmico de 4 dias. A Ti-MCM-41 foi sintetizada nestas condições otimizadas. A inserção do titânio na estrutura foi realizada utilizando-se o ortotitanato de tetraetila (TEOT) como fonte de metal. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia UV-vis e por termogravimetria. Estes catalisadores foram aplicados na epoxidação do ciclo-hexeno. Foram observadas altas conversões do substrato e a seletividade ao epóxido demonstrou ser dependente da acidez destes catalisadores.

In this work we have studied the effect of the OH^-/SiO_2 ratio and the time of thermal treatment in the formation of Si-MCM-41. It was used Aerosil-380 as a silica source, which has produced well-organized materials. High OH^- concentrations were used with the aim to solve silica and allow the formation of mesoporous sieve. The best siliceous matrix was obtained when OH^-/SiO_2 ratio was 0,19 and the time of thermal treatment of 4 days. The Ti-MCM-41 was synthesized in these optimized conditions. The metal insertion in the structure was carried using tetraethyl orthotitanate (TEOT) as metal source. The materials were characterized by X-ray diffraction, UV-vis spectroscopy and thermogravimetry. These catalysts were applied in cyclo-hexene epoxidation. It was observed high substrate conversions and the selectivity to epoxide has shown to be dependent on the acidity of these catalysts.

Introdução

A pesquisa sobre a síntese e aplicação catalítica de peneiras moleculares é um campo que tem se desenvolvido grandemente nas últimas décadas. A diversidade de estruturas permite focalizar suas aplicações para a produção de insumos e produtos importantes para a petroquímica e química fina (1).

A Mobil Oil Co. desenvolveu a peneira molecular mesoporosa MCM-41, que possui uma estrutura hexagonal de mesoporos uniformes (20 a 150 Å) (2), ajustáveis por variação de parâmetros de síntese. Este material é obtido por síntese térmica, apresentando altas áreas superficiais e excelente estabilidade a altas temperaturas. Sua capacidade de substituição isomórfica leva a materiais que atuam como catalisadores em diversas reações de importância econômica. Outra importante aplicação é a adsorção seletiva de grandes moléculas (3).

Recentemente a peneira molecular Ti-MCM-41 tem sido aplicada a reações de epoxidação (4, 5). A vantagem deste catalisador com relação à TS-1, o catalisador mais tradicionalmente empregado para estas reações, reside na maior área específica destes catalisadores e na menor restrição difusional dos reagentes e produtos nos mesoporos, aumentando a acessibilidade de grandes moléculas aos sítios de Ti (6). Assim, a diferença na atividade catalítica entre as estruturas mesoporosas e microporosas torna-se muito mais pronunciada para substratos mais volumosos. Os diferentes comportamentos catalíticos são também atribuídos a diferenças na polaridade da superfície destes catalisadores (mais hidrofílicos ou mais hidrofóbicos) (4). Sobre uma superfície hidrofílica o substrato orgânico tem seu acesso limitado ao sítio ativo devido à forte

adsorção de água. Foi também encontrado que uma maior concentração de OH^- na superfície, típico de peneiras moleculares mesoporosas, aumenta a velocidade de decomposição de peróxido nas reações de oxidação (4).

Este trabalho tem como objetivo o estudo da formação das peneiras moleculares mesoporosas Si- e Ti-MCM-41 utilizando-se o Aerosil 380, uma fonte de sílica pura e barata. No caso da Si-MCM-41 analisou-se a influência da razão OH^-/SiO_2, com o intuito de solubilizar a sílica e possibilitar a formação de uma fase hexagonal organizada. Foi verificado também o efeito do tempo de tratamento térmico na formação das amostras de Si-MCM-41. O catalisador Ti-MCM-41 foi obtido utilizando-se como fonte de Ti o ortotitanato de tetraetila (TEOT) (6), empregando-se as melhores condições para a obtenção da matriz silícica.

Experimental

Métodos de síntese da Si- e Ti-MCM-41

A preparação da Si-MCM-41 é baseada no método de Cheng e colaboradores (7). Os reagentes utilizados foram: Aerosil 380 (Degussa), CTABr (brometo de cetiltrimetilamônio, Riedel de Häen) e $TMAOH.5H_2O$ (hidróxido de tetrametilamônio penta-hidratado, Aldrich). A composição química da mistura reacional para as amostras de Si-MCM-41 foi 1 SiO_2: 0,27 CTABr: **x** TMAOH: 40 H_2O, onde $0,19 \leq x \leq 0,26$. Para as amostras de Ti-MCM-41 empregou-se como fonte de titânio o TEOT (ortotitanato de tetraetila, Aldrich). O TEOT foi diluído em álcool isopropílico (10% em peso) para melhor manipulação. A composição química foi 1 SiO_2: **y** TiO_2: 0,27 CTABr: 0,19 TMAOH: 40 H_2O, onde $0,005 \leq y \leq 0,030$.

O CTABr e o TMAOH foram dissolvidos na quantidade calculada de água. Agitou-se a mistura a 60°C até a dissolução dos sólidos. Após o resfriamento, adicionou-se a sílica pirolisada e manteve-se a mistura sob agitação durante 2 horas. Permitiu-se um envelhecimento da mistura reacional por 24 horas a T_{amb} antes do tratamento térmico. Este tratamento foi realizado em autoclaves a 100°C por diferentes períodos (1 a 7 dias). O material obtido foi filtrado, lavado e seco a 110°C por 24 horas. Em seguida as amostras foram calcinadas por 4 horas em N_2, numa taxa de 2 °C/min até 540 °C, quando o gás foi trocado para ar sintético, permanecendo a esta temperatura por 6 horas (4).

No caso da Ti-MCM-41, a preparação é similar, sendo que o TEOT é adicionado por último ao meio reacional, seguindo-se o mesmo procedimento a partir deste ponto.

Caracterizações

a) *Análise Termogravimétrica:* As análises foram realizadas num equipamento Therma Analyst 2100 (TA Instruments), utilizando-se 10 mg de material, sob fluxo de ar sintético para o intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C e uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

b) *Difração de raios-X a ângulos pequenos:* Os difratogramas foram obtidos utilizando-se o método do pó, no intervalo $0,6° < 2\theta < 10°$ em um difratômetro D-5000 (Siemens). Utilizou-se a radiação CuKα (40 kV, 40 mA), filtro de níquel e velocidade de 0,6°/min.

c) *Espectroscopia na região do UV-visível por reflectância difusa (DRS-UV-Vis):* Foi utilizado um aparelho Cary 5 da Varian (região de $200 < \lambda < 400$ nm). Os espectros foram obtidos utilizando-se uma massa constante de 50 mg por análise.

d) *Análise Química:* A composição química das amostras com titânio foi determinada por espectrometria de absorção atômica (EAA).

Avaliação Catalítica

Em todos os experimentos foi empregada a seguinte composição do meio reacional prévia à adição do catalisador, segundo proposto por Jahn (8): 20 mmoles de ciclo-hexeno, 5 mmoles de H_2O_2, 30 ml de acetonitrila e 100 mg de catalisador. As reações foram realizadas em um reator batelada encamisado de 50 mL, e o período de reação máximo foi de 4 h. Todas as reações foram realizadas a 60 °C. Vários autores (9, 10) verificaram que a acetonitrila é um solvente que não se oxida em extensão e, portanto, não consome o agente oxidante em quantidades mensuráveis. As conversões foram normalizadas a 100 %, visto que a conversão máxima que pode ser obtida é de 25% (5 mmoles de H_2O_2 / 20 mmoles de ciclo-hexeno).

Resultados e Discussão

Si-MCM-41

Rendimento em sólidos: A Figura 1 apresenta o rendimento em sólidos da Si-MCM-41 em função do tempo de tratamento térmico a 100 °C. Cada curva representa um conjunto de amostras com relação OH^-/SiO_2 fixa.

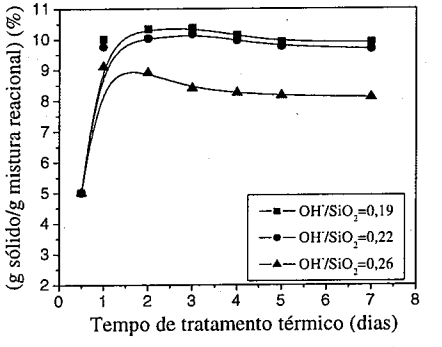


Figura 1. Rendimento em sólidos para várias relações OH-/SiO_2. Amostras de Si-MCM-41.

Para uma mesma relação OH^-/SiO_2, o rendimento em sólidos passa por um máximo e após aproximadamente 4 dias, sua tendência é se manter constante. Este efeito está ligado a um mecanismo de construção / dissolução da fase mesoporosa pelo agente mineralizante (OH^-). Para um tempo de tratamento térmico fixo e aumentando-se a relação OH^-/SiO_2, ocorre uma diminuição do rendimento. Possivelmente um excesso de OH^- interfere no mecanismo de construção da fase, ou seja, há uma dinâmica envolvendo a velocidade de dissolução da sílica precipitada e da construção da fase mesoporosa. Se a velocidade de dissolução supera a de reconstrução da fase silícica, ocorre uma diminuição do rendimento.

Ainda com relação à Figura 1, ao aumentarmos a relação OH^-/SiO_2, a posição do máximo em rendimento desloca-se para tempos menores (de 3 dias com OH^-/SiO_2=0,19 para 1 dia com OH^-/SiO_2=0,26). Ao aumentarmos a concentração de OH^-, o ponto ótimo entre a velocidade de dissolução e de construção da fase silícica é alcançado mais rapidamente. Comportamento semelhante foi obtido por Cheng e colaboradores (7), que justificaram suas observações através da cinética da dissolução da sílica neutra.

Na Figura 2 pode-se observar que o pH final do meio reacional diminui com o tempo de tratamento térmico, qualquer que seja a relação OH/SiO_2.

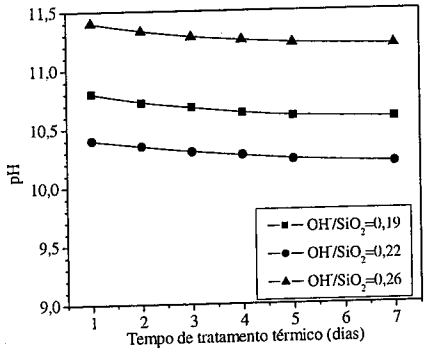


Figura 2. Evolução do pH com o tempo de tratamento térmico a 100 °C.

A dissolução da sílica precipitada ocorre segundo a seguinte reação:

$$\equiv SiOSi\equiv + OH^- \rightarrow \equiv SiO^- + HO\text{-}Si\equiv \quad (1)$$

A carga dos ânions polissilicato é balanceada pelas cabeças catiônicas das micelas e a formação das unidades $\equiv SiOSi\equiv$ ocorre segundo a reação:

$$\equiv Si\text{-}OH + HO\text{-}Si\equiv \rightarrow \equiv SiOSi\equiv + H_2O \quad (2)$$

Como resultado, o pH continua a diminuir durante o período de nucleação e se estabiliza quando a nucleação é completa. Cheng e colaboradores (7) obtiveram o mesmo resultado na síntese da Si-MCM-41 em diferentes temperaturas. Os autores afirmaram que a cinética da dissolução da sílica precipitada comanda a reação.

Ainda na Figura 2, deveríamos esperar valores crescentes de pH com o aumento da relação OH^-/SiO_2. Contudo, observamos uma inversão para as relações 0,22 e 0,19. Isto pode ser devido a um efeito da preparação (homogeneização, adição de reagentes, etc.).

Difração de Raio-X a ângulos pequenos: A Figura 3 apresenta os difratogramas das amostras originais da Si-MCM-41 com 1, 4 e 7 dias de tratamento térmico a 100 °C. Por comparação com os dados da literatura (2), podemos identificar os materiais obtidos como sendo a fase MCM-41. O método de síntese fornece materiais bem organizados, com excelente resolução dos picos correspondentes à fase hexagonal.

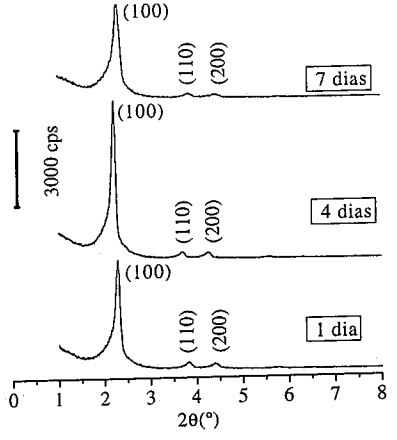


Figura 3. Difratogramas das amostras de Si-MCM-41 originais, variando-se o tempo de tratamento térmico, OH^-/SiO_2 = 0,19.

Ao aumentarmos o tempo de tratamento térmico, observa-se um aumento na organização do material (4 dias). A amostra com 7 dias, no entanto, apresenta diminuição na intensidade de picos. Isto pode ser devido à dissolução da fase hexagonal como discutido no item anterior. Para tempos longos de síntese a Si-MCM-41 evolui para uma fase lamelar ou amorfa, seguindo a regra de Ostwald (7, 8).

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros obtidos a partir dos difratogramas das amostras com diferentes relações OH^-/SiO_2. Pode-se dizer que há um aumento do parâmetro da rede hexagonal a_H com o tempo de tratamento térmico para as amostras com razão OH^-/SiO_2 igual a 0,19 e 0,22. Este comportamento não se reproduz para a razão 0,26 provavelmente devido à alta taxa de dissolução da mesofase.

Tabela 1. Grau de organização (G.O.), distância interplanar (d_{100}) e parâmetro de cela unitária (a_H).

Amostra	OH^-/SiO_2	Dias a 100°C	G.O.[a]	d_{100} [b] (Å)	a_H [c] (Å)
1	0,19	1	69,8	38,3	44,2
2		4	100,0	39.6	45,7
3		7	77,3	40,0	46,2
4	0,22	1	47,0	38,0	43,9
5		4	77,2	38,5	44,5
6		7	74,4	39,6	45,7
7	0,26	1	30,4	37,3	43.1
8		4	18,8	33,6	38,8
9		7	7,1	32,5	37,5

[a] Grau de organização: Intensidade(%) da reflexão (100) de DRX com respeito àquela do material mais ordenado obtido neste estudo. [b] Distância interplanar (plano (100)). [c] Parâmetro de cela unitária.

Análise termogravimétrica: A análise de uma amostra não calcinada (OH^-/SiO_2=0,19, um dia de tratamento térmico), apresentou o mesmo comportamento encontrado por Araújo e Jaroniec (11) e Pastore (12). Verificou-se que entre 25 e 120°C há evaporação de água adsorvida; entre 160 e 320°C ocorre degradação do surfactante; entre 320 e 530°C há queima total do surfactante; acima desta temperatura ocorre condensação dos grupos silanóis de superfície.

Síntese Ti-MCM-41 e a oxidação do ciclo-hexeno

De acordo com o que foi discutido na primeira parte deste estudo, pôde-se observar que a melhor condição de síntese, ou seja, que apresenta melhor grau de organização e o maior rendimento é a Si-MCM-41 obtida com relação OH^-/SiO_2 igual a 0,19 e com 4 dias de tratamento térmico a 100 °C. A síntese da Ti-MCM-41 foi padronizada segundo estas condições.

Rendimento e incorporação de titânio no sólido: O rendimento em sólidos variou entre 6,5 e 9,0% para o método empregado, sendo semelhante àqueles obtidos para Si-MCM-41. De acordo com a análise química (Tabela 2) pode-se verificar que o titânio no sólido, que se constitui de titânio estrutural e extra-estrutural (anatase), sempre é incorporado em quantidades inferiores àquelas adicionadas à mistura reacional. É conhecido que há uma dificuldade de inclusão de titânio na rede silícica (4).

No nosso caso, isto pode ser devido a dois fatores: à lenta e difícil solubilização da sílica precipitada em unidades menores para posterior construção da fase Ti-MCM-41 e à velocidade de inserção do heteroátomo. A lenta solubilização interfere na incorporação do titânio na rede e este, estando disponível no meio reacional, termina por se transformar em TiO_2, como poderemos verificar mais adiante com a análise de UV-vis. Assim, pode-se concluir que a cinética de dissolução da sílica precipitada e a posterior incorporação dos oligômeros na rede são de fundamental importância para a construção da fase e incorporação do titânio.

Tabela 2. Análise química: amostras Ti-MCM-41 (fonte:TEOT).

Amostra	Teor no gel (% molar)	Teor no sólido (% molar)
A 1,0	1,0	0,24
A 2,0	2,0	0,59
A 3,0	3,0	1,07

Difração de Raio-X a ângulos pequenos: Na Figura 4 são apresentados os difratogramas da Ti-MCM-41 sintetizada com diferentes teores de titânio no meio reacional. Pode-se observar que os picos apresentam menores intensidades que aqueles observados para as amostras de Si-MCM-41, pois o heteroátomo interfere na formação da fase hexagonal. Com o aumento do teor molar em titânio há um decréscimo na intensidade dos picos, ou seja, há uma diminuição do grau de organização da estrutura.

Este efeito está ligado à competição que ocorre entre o silício e o titânio para a inserção na estrutura, e, como dito anteriormente, a despolimerização da sílica e a incorporação do titânio acabam por prejudicar a formação de uma fase bem estruturada.

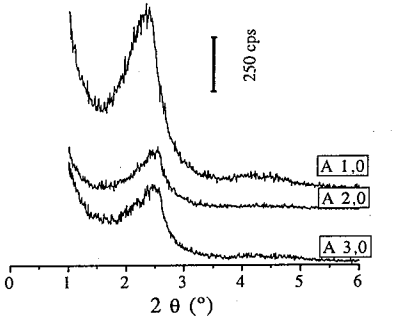


Figura 4. Difratograma das amostras de Ti-MCM-41 originais, variando-se o teor molar de metal.

Espectroscopia na região do UV-visível por refletância difusa (DRS-UV-Vis): Os espectros das amostras originais (Figura 5) mostraram a presença de três bandas: a primeira na região entre 210 e 225 nm (banda I), a segunda entre 230 e 270 nm (banda II) e a terceira entre 320 e 340 nm (banda III).

A banda I, centrada em ~220 nm é geralmente atribuída às transições de transferência de carga dos íons titânio em coordenação tetraédrica (13). Pode-se assim inferir que em todas as amostras temos átomos de titânio

estruturais tetraedricamente coordenados e em sítios isolados.

Ahn e colaboradores (14) atribuíram as bandas entre 220 e 270 nm a transferências de carga ligante-metal envolvendo átomos de titânio em coordenação octaédrica, na qual moléculas de água formam parte da esfera de coordenação do metal. Com o aumento do teor de titânio, as bandas I e II crescem proporcionalmente, mantendo uma relação aproximadamente constante entre as áreas sob as curvas.

O anatase e o rutilo apresentam bandas em 330 e 410 nm respectivamente. A banda III é assim atribuída à anatase, que deve permanecer nos poros da Ti-MCM-41 e é um composto indesejável para aplicações catalíticas.

Ainda com relação à Figura 5, observa-se a presença de uma quantidade maior de titânio octaédrico com relação ao tetraédrico. Borin (15) discutiu a formação de "ilhas de titânio" quando utilizou esta fonte de sílica na síntese da TS-1 (peneira molecular MFI contendo titânio). Com relação ao comportamento da sílica precipitada no meio reacional, o autor observou a baixa taxa de despolimerização da SiO_2, provocando a formação das "ilhas de titânio", tornando a região hidrofílica. Assim, através dos resultados obtidos neste trabalho para a Ti-MCM-41, possivelmente deve ocorrer a formação destas ilhas de titânio de tal forma que o sistema apresenta uma maior quantidade de titânio octaédrico com relação ao tetraédrico.

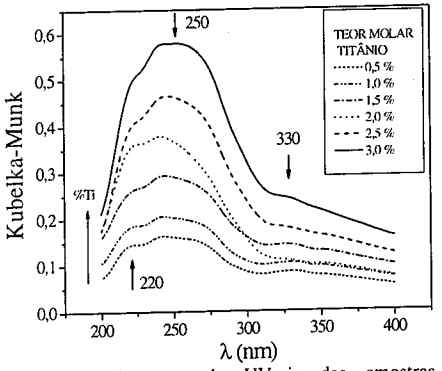


Figura 5. Espectros de UV-vis das amostras Ti-MCM-41 originais, vários teores, TEOT.

Aspectos texturais da Si- e Ti-MCM-41: Neste item são comparados os aspectos texturais das peneiras moleculares Si- e Ti-MCM-41. As amostras de Ti-MCM-41 foram sintetizadas nas mesmas condições da Si-MCM-41. Foi atribuído o máximo grau de organização para a Si-MCM-41 (100%) e os demais valores para as amostras Ti-MCM-41 foram referenciados a este padrão. Como discutido anteriormente, a diminuição na organização se deve à competição entre a inserção do heteroátomo e dos silicatos na construção da estrutura. A Tabela 3 apresenta os dados obtidos para quatro amostras de Si-MCM-41 e Ti-MCM-41.

De uma forma geral, os dados obtidos estão coerentes com aqueles citados pela literatura. As áreas superficiais (equação de BET), da ordem de 1000 m^2/g, foram encontradas por diversos autores (5, 13, 16). As amostras sintetizadas apresentam grandes semelhanças: parâmetro da rede hexagonal a_H (DRX) da ordem de 40 Å, diâmetros de poro (BJH) da ordem de 25 Å e conseqüentemente espessuras de parede de cerca de 20 Å. O volume de poros total não apresentou uma variação significativa.

Tabela 3. Parâmetros texturais obtidos a partir da difração de raios X a pequenos ângulos. Amostras calcinadas.

Amostra*	G.O.[a] (%)	a_H (Å)	d_p[b] (Å)	t[c] (Å)	S_{BET} (m^2/g)	V_t[d] (cc/g)
silícica	100	46.1	28.6	17.5	931	0.82
Ti 1,0	23	42.7	24.3	18.4	991	0.81
Ti 2,0	28	42.7	28.3	14.4	1163	0.91
Ti 3,0	22	39.8	24.2	15.6	885	0.78

[a]G.O. para os ensaios preliminares; [b] Diâmetro de poro medido por adsorção de N_2 (Método de BJH); [c] Espessura de parede: $t = a_0 - D_P$; [d] Volume total de poros, raios menores que 500 Å a P/P_0=0,98. * Os números ao lado do Ti correspondem aos teores molares no meio reacional.

Epoxidação do Ciclo-Hexeno

Foram realizados testes catalíticos para diferentes porcentagens de Ti (1, 2, 3% no gel). A Figura 6 mostra a conversão do ciclo-hexeno em função do tempo de reação estudado.

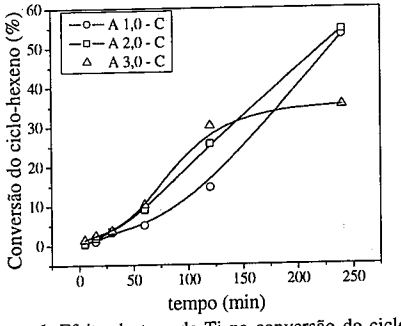


Figura 6. Efeito do teor de Ti na conversão do ciclo-hexeno.

Pode-se notar que para todas as amostras as conversões são crescentes no intervalo de tempo estudado. Após 120 min de reação observa-se que o catalisador com teor de 3% de Ti (A3,0-C) não apresenta atividade tão alta comparada com aqueles com menores teores. Provavelmente este comportamento é resultado do envenenamento dos sítios ativos do catalisador A3,0-C,

pois a atividade deste catalisador é maior que o observado para os demais catalisadores antes de 120 min. Isto pode ser justificado pela forte adsorção de produtos polares sobre a superfície, a qual foi verificada por outros pesquisadores (8).

A Figura 7 mostra que a seletividade para o epóxido de ciclo-hexeno decresce com o aumento da conversão. Este decréscimo é maior a baixas conversões, provavelmente devido à abertura dos anéis do epóxido catalisados por sítios ácidos, formando produtos paralelos como o glicol e compostos oxigenados, que poderiam estar gradualmente envenenando os sítios catalíticos.

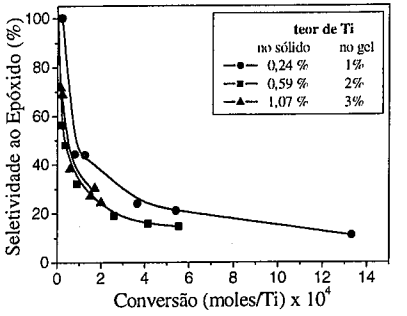


Figura 7. Seletividade ao epóxido em função da conversão específica.

Conclusões

O método para a obtenção das peneiras moleculares Ti-MCM-41 sintetizadas com TEOT foram efetivos na formação da fase hexagonal. Verificou-se que o Ti está sempre presente no sólido em quantidades inferiores àquelas adicionadas à mistura reacional, devido à lenta e difícil solubilização da sílica precipitada e à velocidade de inserção do heteroátomo. O grau de organização diminui ao se elevar o teor de Ti na mistura reacional.

Os resultados de UV-vis mostraram que ao aumentar o teor de Ti, a intensidade das bandas cresce proporcionalmente, mantendo uma relação aproximadamente constante entre as áreas sob as curvas. Possivelmente este comportamento está relacionado à presença de ilhas de Ti na Ti-MCM-41, ou seja, há uma maior quantidade de espécies de Ti octaédrico com relação às espécies tetraédricas.

Os catalisadores apresentaram altas conversões do ciclo-hexeno. Altos teores de Ti levam a um envenenamento mais pronunciado do catalisador, apresentando uma queda na conversão para os maiores tempos de reação.

A alta seletividade ao epóxido em baixas conversões demonstra que estes catalisadores são muito promissores para a aplicação a este tipo de reação, desde que haja uma supressão dos sítios ácidos.

Os catalisadores apresentaram alta acidez, pois a seletividade ao epóxido foi prejudicada pela abertura dos anéis do epóxido, gerando subprodutos (glicol e compostos oxigenados).

Referências Bibliográficas

1. J. Weitkamp. *Solid State Ionics*, **2000**, *131*, 175.
2. J.S. Beck; J.C. Vartuli; W.J. Roth *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
3. G. Oye; J. Sjoblom; M. Stocker. *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **2001**, *89*, 439.
4. A. Corma; M.T. Navarro; J. Perez-Pariente; F. Sanchez. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, *84*, 69.
5. A. Bhaumik; T. Tatsumi. *J. Catal.*, **2000**, *189*, 31.
6. E.L. Gomes. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
7. C.F. Cheng; D.H. Park; J. Klinowski. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, *93(1)*, 193.
8. S.L. Jahn. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 1998.
9. I. Nowak, B. Kilos, M. Ziolek, A. Lewandowska, *Catal. Today*, **2003**, *78*, 487.
10. M. Hartmann, A.M. Prakash, L. Kevan. *Catal. Today*, **2003**, *78*, 467.
11. A.S. Araújo; M. Jaroniec. *Thermochimica Acta*, **2000**, *363*, 175.
12. H.O.Pastore. Tese de Livre Docência, Universidade Estadual de Campinas, 1998.
13. M.L. Peña; V. Dellaroca; F. Rey; A. Corma; S. Collucia; L. Marchese. *Microp.and Mesop. Mater.*, **2001**, *44*, 345.
14. W.S. Ahn; D.H. Lee; T.J. Lee; G. Seo; R. Ryoo. *Appl. Catal. A: General*, **1999**, *181*, 39.
15. M.F. Borin. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2000.
16. R. A. Melo. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2000.

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

Síntese de Mordenita empregando argila como fonte de Al e Si

Marcelo L. Mignoni[1], Diego I. Petkowicz[1], Nádia R. C. Fernandez Machado[2], Sibele B. C. Pergher[1*].

1) Departamento de Química – URI – Campus Erechim. Av. Sete de Setembro 1621. Erechim – RS. CEP 99700-000.
2) Departamento de Engenharia Química – UEM. Av. Colombo, 5790. Maringá – PR. CEP87020-900.

Resumo-Abstract

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da síntese da zeólita mordenita empregando uma argila natural como fonte de Si e Al. A argila empregada foi uma caulinita na sua forma natural e calcinada. Estudou-se a influência do tempo de cristalização e adição de sementes. As zeólitas obtidas foram caracterizadas por diferentes métodos, tais como: DRX, MEV, adsorção de nitrogênio e análises químicas. A argila natural mostrou-se ser uma promissora fonte de Si e Al para a síntese da zeólita mordenita. A adição de semente conduziu a fases mais cristalinas. O emprego da argila na forma natural conduz a formação da fase mordenita, enquanto que na forma calcinada a fase ZSM-5 também é formada. Tempos maiores de síntese e adição de sementes favorecem a formação da fase mordenita.

The main purpose of this work was study mordenite zeolite synthesis using a natural clay as Si and Al source. The used clay was one caulinite in natural form and calcinated. The influence of crystallization time and use of seeds was studied. The obtained zeolites were characterized by different methods: XRD, SEM, nitrogen adsorption and chemical analysis. The natural clay shows be promising Si and Al source for mordenite zeolite synthesis. Seeds addition gives more crystalline phases. Using clay in natural form gives mordenite phase, but using calcinated clay ZSM-5 phase is also formed. High synthesis time and seeds favor the mordenite formation phase.

Introdução

A mordenita possui estrutura ortorrômbica, poros largos e parâmetros de cela de (1):

a = 18,13 Å b = 29,49 Å c = 7,52 Å

O fato da mordenita apresentar relações Si/Al ≥ 5 a faz muito resistente a tratamentos térmicos e químico. Esta zeólita, quando apresenta uma relação Si/Al igual a 5, e se encontra na forma sódica e completamente hidratada, possui a seguinte fórmula química por cela unitária: $Na_8A_{18}Si_{40}O_{96}.24H_2O$ (1)

A estrutura da mordenita possui dois sistemas de canais de abertura elíptica que interceptam entre si:

Um sistema de canais grandes, paralelo ao eixo c, ao qual se ingressa por anéis de 12MR com um diâmetro de 5,9 x 7,1 Å.

Um sistema de canais pequenos, paralelo ao eixo b, ao qual se penetra por anéis de 8MR com diâmetro de 2,7 x 5,7 Å.

Devido a sua alta estabilidade térmica e ácida, a mordenita tem sido utilizada como catalisador de importantes reações, tais como: hidrocraqueamento, hidroisomerização, alquilação, reforma, dewaxing e produção de dimetilaminas (2-6). A mordenita também tem sido utilizada em processos de adsorção e separação de misturas de gases ou líquidos (6,7).

Em vista do exposto é importante o estudo da síntese da mordenita, principalmente buscando rotas mais econômicas, por exemplo a que se empregam argilas como fontes alternativas de matéria prima (8-17). O objetivo deste trabalho é o estudo da síntese da mordenita empregando uma argila natural como fonte de Si e Al.

Experimental

Síntese da Mordenita procedimento padrão(IZA)(18)

Prepara-se um gel com a seguinte composição: $6Na_2O:Al_2O_3:30SiO_2:780H_2O$. Prepara-se uma solução contendo 10 g de H_2O e 4,75 g de NaOH. Adiciona-se nesta solução 3,575 g de aluminato de sódio e agita-se até dissolução. Posteriormente, adiciona-se 161,25 g de H_2O, mistura-se. E finalmente adiciona-se 24,55 g de SiO_2 e agita-se por 30 minutos. O gel assim preparado é colocado em autoclaves de aço inoxidável com fundas internas de teflon (60 mL de capacidade). A temperatura de cristalização empregada foi de 170 °C. Estudou-se a influencia do tempo de cristalização (12, 24 e 36 horas) e da adição de sementes.

Síntese da Mordenita procedimento empregando Argilas

Empregou-se uma argila natural como fonte de Si e Al, e seguiu-se o procedimento anterior de síntese. A argila empregada é um caulim natural denominado MINA, fornecido pela mineração Tabatinga Ltda situada no município de Tijucas do sul –PR.

Empregou-se a argila na forma natural e na forma calcinada e estudou-se também a influencia do tempo de cristalização e a adição de sementes.

Caracterização dos Materiais

Os materiais sintetizados, bem como as argilas de partida, foram caracterizados por diversas técnicas complementares: Difração de raios X, análise química, analise textural por adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura.

As análises de difração de raios X foram realizadas num DIFFRAKTOMETER modelo D5000 (Siemens) utilizando filtro de Ni e radiação Cu – kα (λ = 1,54 Å).

A caracterização textural dos materiais foi feita utilizando um AUTOSORB-1 da Quantachrome.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas num MEV SSZ 550 Shimadzu.

Resultados e Discussão

Síntese da mordenita procedimento padrão(IZA)

Os difratogramas dos materiais preparados empregando a síntese padrão são apresentados nas Figuras 1 e 2. Observa-se que a fase obtida é a mordenita. Empregando a amostra comercial CBV10A como padrão, observa-se que os materiais sintetizados possuem alta cristalinidade chegando a valores maiores que 100 %. Quer dizer as amostras sintetizadas são mais cristalinas que a própria mordenita comercial.

A Tabela 1 apresenta os valores de área superficial BET obtidas pelos dados de adsorção de N_2 e os valores de cristalinidade obtidos pelo DRX.

Observa-se que a adição de semente conduz a formação de mordenitas com elevada cristalinidade e área superficial. Materiais preparados sem o emprego de sementes também conduziram a materiais com elevada área superficial e cristalinidade embora um pouco inferior àquelas preparadas com o uso de sementes.

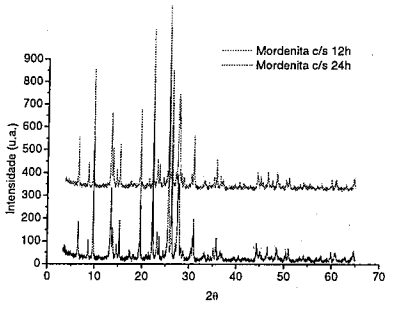


Figura 1. Difratogramas de Raios X dos materiais preparados pela síntese padrão empregando semente. (C/S = com semente)

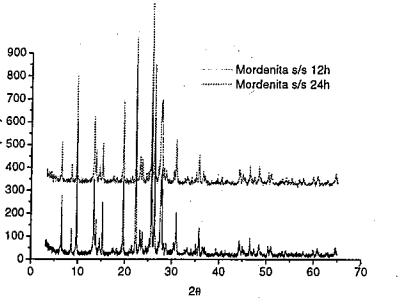


Figura 2. Difratogramas de Raios X dos materiais preparados pela síntese padrão sem semente. (S/S = sem semente)

Tabela 1. Áreas superficiais específicas e cristalinidades dos materiais preparados pela síntese padrão.

	Tempo de cristalização (h)	Área superficial BET (m^2/g)	Critalinidade (%)*
Adição de Sementes	12	361	112,7
	24	334	115,6
Sem adição de Sementes	12	319	95,3
	24	319	97,4

* cristalinidade calculada usando a razão da soma das áreas dos 5 picos mais intensos das amostras preparadas (2θ = 10,8; 20,6; 23,2; 26,6; 27,3) com os mesmos picos do padrão (CBV10A) e multiplicados por 100.

Síntese da mordenita procedimento empregando argilas

Tabela 2 apresenta os resultados de caracterização da matéria prima. Observa-se que a mesma é essencialmente uma caulinita e que possui alto teor de Si e Al, sendo então indicada para a síntese de zeolitas. Observa-se também que possui pequenas quantidades de vários metais compensadores de carga que poderão influenciar no processo de síntese.

O difratograma de raios X da argila natural está representado na Figura 3, onde se observa que o material é constituído de caulinita, mica, gibsita e quartzo. A caulinita possui estrutura lamelar formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 onde cada camada consiste de uma folha de tetraedros de Si e uma folha de octaedros de Al, com espaçamento basal de aproximadamente 7,0 Å.

Tabela 2. Caracterização da Matéria Prima Mina

Análise Química		Análise Mineralógica	
SiO_2 (%)	54,45	Caulinita (%)	79
Al_2O_3 (%)	34,33	Mica (%)	4
Fe_2O_3 (%)	1,43	Quartzo (%)	12
MgO (%)	0,09	Gibsita (%)	5
MnO (%)	0,01		
Cão (%)	0,09		
K_2O (%)	0,21		
Na_2O (%)	0,05		
P_2O_5 (%)	0,04		
Zr (mg/L)	785		

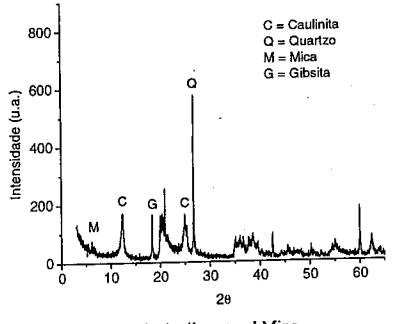


Figura 3. Difratograma da Argila natural Mina.

Síntese da Mordenita empregando a argila natural

As Figuras 4 e 5 e a Tabela 3 apresentam os resultados dos materiais preparados empregando a argila natural. Observa-se que se obteve em todos os casos a fase mordenita. Os materiais possuem alta área superficial e cristalinidades superiores a 70%. Materiais sintetizados com adição de sementes conduziram geralmente a fases mais cristalinas.

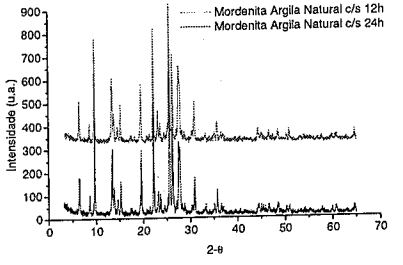


Figura 4. Difratograma da Mordenita empregando-se argila natural e semente. (C/S = com semente)

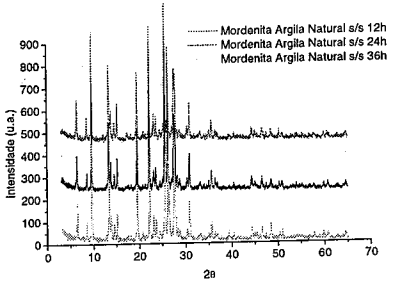


Figura 5. Difratogramas da Mordenita empregando argila natural sem emprego da semente. (S/S = sem semente).

Síntese da Mordenita empregando Argila Calcinada

Surpreendentemente ao empregar a argila calcinada obtêm-se resultados diferentes. As Figuras 6 e 7 e Tabela 4 apresenta estes resultados.

Tabela 3. Áreas superficiais específicas e cristalinidades dos materiais preparados pela síntese empregando argila natural.

	Tempo de cristalização (h)	Área superficial BET (m^2/g)	Critalinidade (%)*	Relação Si/Al#
Adição de Sementes	12	315	80,2	20,6
	24	331	72,4	20,9
Sem adição de Sementes	12	336	74,2	20,6
	24	353	75,3	20,2
	36	286	70,7	21,1

* cristalinidade calculada usando a razão da soma das áreas dos 5 picos mais intensos das amostras preparadas (2θ = 10,8; 20,6; 23,2; 26,6; 27,3) com os mesmos picos do padrão (CBV10A) e multiplicados por 100. # Relação Si/Al obtida pela Análise química

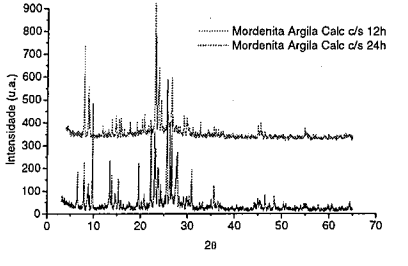


Figura 6. Difratogramas da Mordenita empregando-se argila calcinada e semente. (C/S = com semente).

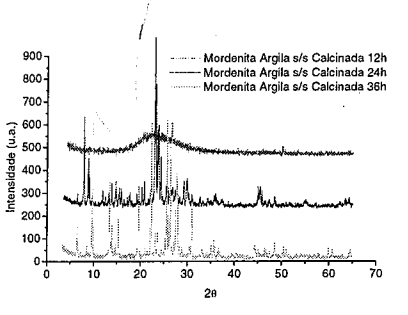


Figura 7. Difratogramas da Mordenita empregando-se argila calcinada e sem semente. (S/S = sem semente).

Observa-se que ao preparar os materiais sem semente em 12 h obtém-se um material amorfo, que em 24 horas transforma-se numa mistura de duas fases zeoliticas: ZSM-5 e Mordenita (16,7%) e em 36 horas obtém-se somente mordenita e com alta cristalinidade.

Tabela 4. Áreas superficiais específicas e cristalinidades dos materiais preparados pela síntese empregando argila calcinada.

	Tempo de cristalização (h)	Área superficial BET (m^2/g)	Critalinidade (%)*	Relação Si/Al#
Adição de Sementes	12	133	Traços&	25
	24	94	59&	20,2
Sem adição de Sementes	12	9	amorfo	33,0
	24	169	17&	19,9
	36	315	93	19,4

** cristalinidade calculada usando a razão da soma das áreas dos 5 picos mais intensos das amostras preparadas (2θ = 10,8; 20,6; 23,2; 26,6; 27,3) com os mesmos picos do padrão (CBV10A) e multiplicados por 100. # Relação Si/Al obtida pela Análise química. & Fase ZSM-5 presente.

Ao realizar o mesmo experimento empregando semente sabe-se que irá agilizar e aumentar a velocidade de cristalização, observa-se que em 12h obtém-se ZSM-5 com traços de mordenita e em 24 horas obtém-se ZSM-5 e mordenita (59%). Neste caso o tempo favorece a formação de mordenita e a fase ZSM-5 aparece em tempos menores de cristalização.

Uma explicação para a diferença de fases zeolíticas obtidas quando se emprega a argila natural e a argila calcinada seria que o material calcinado possui sua estrutura laminar destruída, quer dizer, os grupos SiO_4 e AlO_4 estariam menos conectados entre si . Ao formar a nova estrutura zeolitica parece ser mais fácil a conecção entre tetraedros de Si, incorporando mais Si na estrutura que alumínio e conduzindo desta forma a estruturas tipo pentasil – ZSM-5. Por outro lado, quando a argila se encontra em sua forma natural, sua estrutura mantém-se na forma laminar e mantém-se a união entre os grupos SiO_4 e AlO_4, desta forma quando a nova fase zeolítica é formada, conduz a uma incorporação maior de Al na rede conduzindo a fase mordenita.

A Figura 8 apresenta as micrografias do material obtido a partir da argila calcinada, mantido a 24 h de cristalização e com adição de semente. Efetivamente, se observam cristais com duas morfologias diferentes: uma com forma acicular que é a morfologia da mordenita e outra na forma de "novelo" característica da ZSM-5.

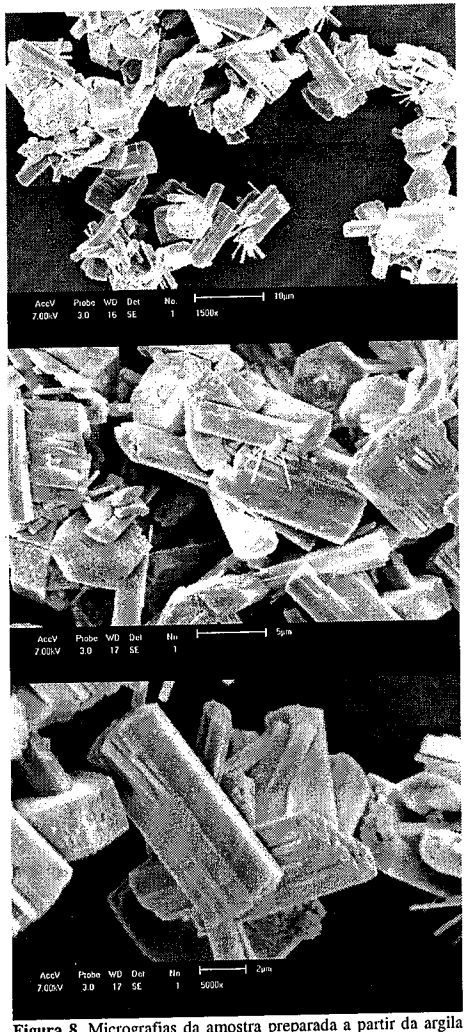


Figura 8. Micrografias da amostra preparada a partir da argila calcinada, 24h de cristalização e adição de semente.

Conclusões

A argila natural mostrou-se ser uma promissora fonte de Si e Al para a síntese da zeólita mordenita.

A adição de semente conduziu a fases mais cristalinas.

O emprego da argila na forma natural conduz a formação da fase mordenita, enquanto que na forma calcinada a fase ZSM-5 também é formada. Tempos maiores de síntese e adição de sementes favorecem a formação da fase mordenita.

Agradecimentos

Dra Soraia Teixeira Brandão pelas análise de MEV.
Fabio Gomes Costa pelas análises química por FRX.

Referências Bibliográficas

1. G. Gianeto, *Zeolitas Características, propriedades y aplicaciones industriales,* Editoral Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
2. F. Haimidi, R. Duartre, F. diRenzo, A. Bengueddach, F. Fajula, in: Proceedings of the 12th International Zeolite Conference, 1999, 3, 1803.
3. T. Sano, S. Wakabayashi, Y. Oumi, T. Uozumi, Micropor. Mesopor. Mater., 2001, 46, 67.
4. A. A. Shaikh, P. N. Joshi, N. E. Jacob, V. P. Shiralkar, Zeolites, 1993, 13, 511.
5. H. Toshio, H. Katsumi, EP 1077084A2, 21/02/2001. 12pp
6. P. K. Bajpai, Zeolites, 1986, 6, 2.
7. C. Shao, H. Y. Kim, X. Li, S. J. Park, D. R. Lee, Mater. Lett. 2002, 56, 24.
8. F. Farzaneh, M. K Oskooie e M.M.A. Nejad, J. Sc. Isl. Rep. Iran.1989 v.1, n.1, p.23-28.
9. E. I. Basaldella, A. Kikot e E. Pereira, Reactivity of Solids.1990, v. 8, p.169-177.
10. B. G. Karle, C. J. Brinker e M. L. F. Phillips, Mat. Res. Society. 1996 v. 431, p.237-244.
11. E. I. Basaldella, R. T. Sánchez, S. L. P. Vargas, XVI Simpósio Iberoamericano de Catálisis, Cartagena de Indias, Colombia, 1998, Vol.1 2021.
12. V. Sanhueza, U. Kelm e R. J. Cid, Chem. Tech. and Biot..1999, n.74, p.358-363.
13. W. Kim, Q. Zhang, e F. Saito, J. of Chem. Eng. of Japan. 2000, v. 33, n. 2, p. 217-222.
14. D. C. Minatelli, Tese de Mestrado, Escola Politécnica da Univ. de São Paulo, 1992.
15. Y. Contreras, F. Imbert, A. Uzcátegui e G. Delgado, In: Actas XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise, Porto, Portugal, 2000.
16. S. Rodrigues, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade. de São Paulo, 1984.
17. Moraes, E. P., tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química da Univerisidade Estadual de Maringá, 2004.
18. www.iza-online.org (G. J. Kim, W. S. Ahn, Zeolite, 1991, 11, 745.)

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

Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas do Tipo Al-MCM-41 com Agente Direcionador de Baixo Impacto Ambiental

Jacyra de Aguiar Monteiro e Alexandre Moura Stumbo*

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Laboratório de Ciências Químicas; Av. Alberto Lamego, 2000, Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes – RJ, CEP 28013-602; e-mail: stumbo@uenf.br

Resumo-Abstract

Peneiras moleculares do tipo Al-MCM-41, que já demonstraram ser bons suportes para catalisadores de hidrocraqueamento, são comumente preparadas empregando-se agentes direcionadores que geram substâncias tóxicas quando de sua retirada da estrutura. Agentes direcionadores constituídos por derivados etoxilados de ésteres de sorbitol com ácidos graxos (TWEEN-20 e TWEEN-60), que são baratos, biodegradáveis e não dão origem a subprodutos poluentes, foram testados com sucesso na síntese de peneiras moleculares mesoporosas contendo alumínio. Foram estudados o efeito da natureza da fonte de alumínio e de sua ordem de adição ao meio reacional. Os melhores resultados foram obtidos com TWEEN-60 e sulfato de alumínio.

Al-MCM-41 molecular sieves were already successfully used as supports for hydrocracking catalysts. However, templates that produce toxic substances are commonly employed in their preparation. Al-contanining mesoporous molecular sieves were obtained using ethoxylated derivatives of the fatty acids of sorbitan, namely TWEEN-20 and TWEEN-60, as structure-directing agents. The sorbitan surfactants are less expensive, non-toxic and biodegradable. The effect of the nature and order of addition of the aluminum source were studied. The best results were obtained using TWEEN-60 and aluminum sulphate.

Introdução

A maior parte do petróleo extraído no Brasil atualmente é proveniente da Bacia de Campos. Comparado com o petróleo extraído de outros poços no país e no exterior, o petróleo desta região apresenta características bastante específicas e diferenciadas, sendo as principais o baixo teor de enxofre, e o elevado teor de nitrogênio (aproximadamente cinco vezes maior que o de um petróleo do tipo Árabe Leve).

Os compostos nitrogenados, além de causarem problemas nos produtos já refinados (alterações da cor, formação de gomas), representam um veneno para diversos catalisadores empregados durante o refino. Um dos processos afetados é o hidrocraqueamento (HCC), no qual transforma-se frações mais pesadas do petróleo, gasóleos pesados e resíduos, em frações mais leves, como nafta, querosene e diesel, produtos estes de valor econômico bastante superior ao das frações originais. Compostos nitrogenados básicos desativam os sítios ácidos (geralmente situados no suporte, sendo estes sólidos ácidos como sílicas-aluminas e zeólitas) do catalisador, reduzindo consideravelmente sua atividade.

Uma nova linha de suportes que vem sendo estudada mais recentemente é a do MCM-41. Este é membro de uma família de silicatos (alumínio pode ser introduzido na estrutura para gerar sítios ácidos, comparáveis ao das sílicas-aluminas) denominada M41S. São peneiras moleculares mesoporosas com estrutura de poros hexagonais e de tamanho uniforme. O diâmetro destes poros pode ser ajustado na faixa de 1,5 a 10 nm, pela simples variação das condições de síntese (natureza e concentração dos reagentes, pH, temperatura) (1-3).

Uma das vantagens da utilização deste material como suporte nos catalisadores é o fácil acesso das moléculas mais volumosas, presentes em quantidades significativas nas frações mais pesadas do petróleo, aos sítios ativos, dada a grande largura dos poros (4,5). Outra vantagem de extrema importância é a considerável tolerância a compostos nitrogenados quando testados em condições semelhantes às empregadas no HCC, além de uma boa seletividade para a produção de destilados médios (cuja produção é de grande interesse econômico para atender à demanda do mercado nacional) (6,7). Estes materiais são, portanto, de grande interesse para a indústria nacional,

sendo potencialmente úteis no preparo de catalisadores de HCC melhor adaptados ao petróleo extraído em território brasileiro. Catalisadores de HCC à base de Al-MCM-41 foram preparados e testados em um trabalho anterior, com resultados promissores: a atividade dos catalisadores de MCM-41, na presença de compostos nitrogenados básicos, foi bem superior à de um catalisador comercial de HCC à base de sílica-alumina (8,9).

Contudo, quando se considera a possibilidade de, num futuro próximo, partir para a produção destes materiais em maior escala, um dos problemas que se coloca é o dos resíduos poluentes gerados na síntese da peneira molecular. No preparo do Al-MCM-41, emprega-se uma fonte de Si, uma de Al, um componente para o ajuste de pH, um solvente (geralmente água) e um agente direcionador, fundamental para a formação da estrutura mesoporosa, comumente constituído por um composto do tipo haleto ou hidróxido de alquiltrimetilamônio (cadeias na faixa de C_{12} a C_{16}) (10). As paredes da peneira molecular se formam em torno de estruturas geradas pela associação destas moléculas, que devem ser eliminadas após a síntese, para liberar os poros, o que se faz geralmente por meio de lavagem e/ou calcinação (11). Os subprodutos gerados na eliminação do agente direcionar constituem uma mistura complexa de compostos, muitos deles nitrogenados, que, além de serem poluentes e apresentarem odor desagradável, são geralmente tóxicos (12,13).

Uma maneira de resolver este problema seria empregar como agente direcionador os derivados etoxilados de ésteres do sorbitol com ácidos graxos. Tais compostos, que já são produzidos em larga escala por uma empresa nacional, a Oxiteno, são mais baratos que os sais de amônio quaternários. Além de serem atóxicos e biodegradáveis, já foram empregados na síntese de silicatos mesoporosos com textura semelhante ao desejado para os suportes dos catalisadores de HCC (áreas específicas de 600 a 770 $m^2.g^{-1}$ e poros de 30 a 40 Å) (13). Porém, resta ainda verificar se a inserção do alumínio na estrutura do silicato mesoporoso, indispensável para a criação dos sítios ácidos necessários para o craqueamento, pode ser realizada a contento com este tipo de agente direcionador, já que nenhuma síntese deste tipo foi encontrada na literatura.

O objetivo principal deste trabalho é preparar peneiras moleculares do tipo Al-MCM-41 a partir de um procedimento de síntese que empregue um agente direcionador biodegradável, que não gere resíduos tóxicos quando de sua retirada da estrutura da peneira molecular. Um procedimento de síntese com essas características seria mais facilmente adaptável da escala de bancada para a escala industrial. Para isto, adaptou-se uma síntese de silicato descrita na literatura (13) de forma a possibilitar a incorporação de alumínio. Foi estudado o efeito da natureza da fonte de Al e de sua ordem de adição.

Experimental

Síntese

A síntese do Al-MCM-41 foi feita a partir de uma solução aquosa contendo o agente direcionador, tetraetilortossilicato (TEOS, Fluka) como fonte de silício, um eletrólito (NaCl ou NaBr, ambos Vetec) e uma fonte de alumínio (foram testados: $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, ambos Vetec, $NaAlO_2$, Indústrias Químicas Cataguases e isopropóxido de alumínio, Aldrich). Os agentes direcionadores testados foram o TWEEN-20 e o TWEEN-60, da Oxiteno, que são derivados etoxilados de ésteres do sorbitol com, respectivamente, ácido láurico (cadeia de 12 carbonos) e ácido esteárico (cadeia de 18 carbonos). A composição molar do meio reacional foi TWEEN-(20 ou 60), 0.02; TEOS, 0.16; NaX, 0,004; e H_2O, 55,6. A quantidade de fonte de alumínio era calculada para alcançar uma razão molar sílica/alumina (SAR) de 40.

Inicialmente, foram feitas sínteses sem a presença do alumínio, para testar a viabilidade do uso de NaCl ou NaBr como substitutos do NaF (cuja comercialização é controlada no Brasil), mineralizador mais comumente empregado neste tipo de preparo. O agente direcionador foi inicialmente dissolvido em água destilada. A seguir, o TEOS foi adicionado gota a gota, sob agitação magnética, até que a dissolução fosse completa. A mistura foi tratada com ultra-som por 10 minutos e deixada em repouso por 24 h, em funil de separação. Obteve-se uma solução transparente com uma camada de espuma sobrenadante. Após o descarte da espuma, adicionou-se o eletrólito. Esta solução permaneceu num banho termostatizado a 308 K por 48 h. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água destilada, secado e calcinado em forno mufla (473 K, por 6 h, e 893 K, por 6 h; velocidade de aquecimento de 10 $K.min^{-1}$).

A etapa seguinte foi avaliar a influência da ordem de adição da fonte de alumínio. Nestes testes empregou-se NaCl como eletrólito, TWEEN-20 como agente direcionador e $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ e $NaAlO_2$ como fontes de alumínio. O procedimento foi o mesmo descrito anteriormente, a não ser pelo tempo de aquecimento a 308 K, que teve que ser estendido para 144 h (6 dias). A fonte de alumínio ora foi adicionada logo após o TEOS, ora após a dissolução do eletrólito.

Finalmente, estudou-se a influência da natureza da fonte de alumínio. Nestes testes empregou-se NaCl como eletrólito, TWEEN-20 e TWEEN-60 como agentes direcionadores e $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $NaAlO_2$ e isopropóxido de alumínio como fontes deste elemento (adicionados logo após a dissolução do TEOS; o restante do procedimento foi como descrito anteriormente).

Caracterização

A composição elementar das amostras sintetizadas foi determinada por Fluorescência de Raios-X (FRX), empregando-se um aparelho Shimadzu EDX-700.

As análises de difração de Raios-X das peneiras moleculares após a calcinação foram realizadas em um difratômetro Miniflex-Rigaku, usando radiação Cu Kα (1,54184 Å) a 30 kV (15 mA), utilizando o método de medida a tempo fixo em uma faixa de varredura de 1,2° a 10°, com passos de 0,02° e tempos de retenção a cada passo de 2 segundos.

A área específica (calculada pelo método BET), o volume de poros e a distribuição de diâmetros dos poros (ambos calculados pelo método BJH na dessorção) foram determinados por fisissorção de N_2, empregando-se um equipamento Autosorb 1C da Quantachrome. As amostras foram previamente aquecidas sob vácuo, a 573 K, durante uma hora.

Resultados e Discussão

Influência do eletrólito

Sínteses sem incorporação de alumínio foram realizadas para testar o efeito do uso de NaCl ou NaBr para ajustar a força iônica do meio reacional, em substituição ao NaF, mais comumente empregado nas sínteses encontradas na literatura (13). No Brasil, a comercialização de fluoretos é controlada pelo Exército, pois estes compostos podem ser usados na fabricação de armas químicas, gerando consideráveis entraves burocráticos para sua aquisição.

Tabela 1. Caracterização textural [área específica ($m^2.g^{-1}$) / volume de poros ($cm^3.g^{-1}$) / diâmetro médio de poro (Å)] das amostras preparadas sem alumínio.

Eletrólito	TWEEN-20	TWEEN-60
NaCl	600 / 0,24 / 18	683 / 0,31 / 23
NaBr	591 / 0,27 / 18	687 / 0,34 / 23

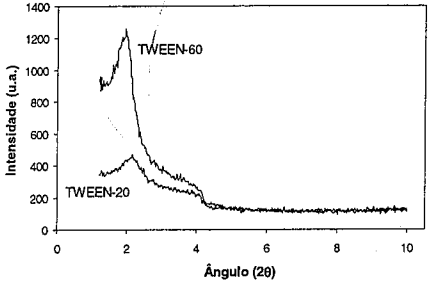


Figura 1. Difratogramas das amostras preparadas sem alumínio

Os resultados obtidos não mostraram diferenças significativas entre as amostras preparadas com NaCl ou NaBr empregando o mesmo agente direcionador. As áreas específicas, volumes de poros e diâmetros médios de poros, mostrados na Tabela 1, são muito próximos entre si. O mesmo foi observado em relação aos difratogramas de Raios-X, mostrados na Figura 1, que são consistentes com o esperado de uma estrutura mesoporosa semelhante à da MCM-41 (2), embora as bandas correspondentes às reflexões 110 e 200 não estejam resolvidas, aparecendo como um ombro (entre 3° e 4°) na banda principal (aproximadamente 2°), correspondente à reflexão 100. Estes resultados mostraram-se próximos aos descritos na literatura para sínteses empregando o NaF, que apresentaram áreas específicas na faixa de 600 a 770 $m^2.g^{-1}$ (13). Dada a similaridade dos resultados, optou-se por realizar o restante das sínteses, para testar a incorporação do Al, com apenas um dos eletrólitos, o NaCl.

Ao comparar-se os resultados obtidos com o mesmo eletrólito e agentes direcionadores diferentes, observou-se que as amostras obtidas com o TWEEN-60 apresentaram áreas específicas e volumes de poros maiores que as preparadas com o TWEEN-20. Os difratogramas obtidos com as amostras preparadas com o TWEEN-60 apresentaram bandas de intensidade bem maior que as sintetizadas com o TWEEN-20. Estes resultados sugerem que o uso do TWEEN-60 resultou na formação de estruturas mais organizadas, com poros mais uniformes, o que foi confirmado pela fisissorção, como se pode ver na Figura 2. A amostra feita a partir do TWEEN-60 mostra uma distribuição de diâmetro de poros mais estreita, em torno de um único máximo, enquanto que a do TWEEN-20 é mais larga e praticamente bimodal, com parte dos poros em torno de 20 Å e parte entre 30 e 150 Å O diâmetro médio de poro mais elevado das amostras preparadas com TWEEN-60 estaria relacionado ao comprimento maior da cadeia do ácido graxo (C_{18}) em relação ao do TWEEN-20 (C_{12}).

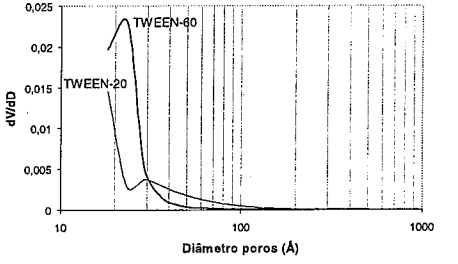


Figura 2. Distribuição de diâmetros de poros das amostras preparadas sem alumínio.

Influência da ordem de adição e da natureza da fonte de Alumínio

A presença da fonte de Al no meio reacional de alguma forma diminuiu a velocidade de reação. Enquanto que, nos preparos dos silicatos puros, todo o sólido já havia se formado após 48 h, nas sínteses com alumínio quase nada havia sido formado neste intervalo, tendo sido necessário prolongar o tempo de reação para até seis dias para que a reação se completasse.

Nos testes para determinar a influência da ordem de adição, observou-se que, quando a fonte de Al foi adicionada após o período de repouso de 24 h, logo após a dissolução do eletrólito, nenhum sólido foi obtido, independentemente da natureza da fonte utilizada ($AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ ou $NaAlO_2$).

Quando a adição foi feita antes do período de repouso, logo após a dissolução da fonte de silício, sólidos com estrutura com algum grau de organização foram obtidos com o uso de $AlCl_3$ ou $Al_2(SO_4)_3$. Quando se empregou o $NaAlO_2$, nenhum sólido foi obtido, enquanto que o uso de isopropóxido de alumínio gerou pequena quantidade de sólidos quase amorfos, de área específica bem menor que a dos demais, conforme indicado na Tabela 2.

Tabela 2. Caracterização textural [área específica ($m^2.g^{-1}$) / volume de poros ($cm^3.g^{-1}$) / diâmetro médio de poro (Å)] das amostras preparadas com alumínio.

Fonte de Al	TWEEN-20	TWEEN-60
Sulfato	559 / 0,14 / 18	882 / 0,42 / 18
Cloreto	633 / 0,18 / 18	799 / 0,33 / 18
Isopropóxido	175 / - / -	292 / - / -

As análises de Fluorescência de Raios-X das amostras preparadas com sulfato e cloreto de alumínio, com ambos os agentes direcionadores, indicaram teores de alumínio próximos entre si, mas bem menores que o esperado. O SAR de todas as amostras foi próximo de 80, ou seja, apenas metade do alumínio presente no meio reacional permaneceu na estrutura dos sólidos formados.

Os difratogramas das amostras obtidas com o TWEEN-20, mostrados na Figura 3, indicam estruturas com grau de organização similar. O difratograma da amostra obtida usando o sulfato é um pouco mais intenso que a obtida com o cloreto como fonte de Al, mas, em ambos os casos, as bandas são menos intensas e mais largas do que na amostra sem Al, indicando que a introdução deste heteroátomo provocou distorções na estrutura. Isto geralmente ocorre porque o comprimento da ligação Al–O (1,75 Å) é maior que o da Si–O (1,60 Å) (14). A largura das bandas sugere uma distribuição ampla de diâmetros de poros, o que foi confirmado pelos resultados de fisissorção de N_2, que em ambas as amostras mostraram poros indo de menos de 20 Å até quase 60 Å.

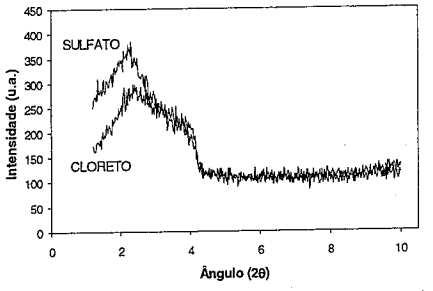


Figura 3. Difratogramas das amostras preparadas com alumínio empregando o TWEEN-20.

No caso dos preparos com TWEEN-60, o resultado variou muito com a natureza da fonte de Al, como se pode ver na Figura 4. A amostra preparada com o sulfato apresentou difratograma de intensidade semelhante ao do silicato puro, embora com bandas mais largas, e área específica superior. O difratograma da amostra obtida com o cloreto apresentou bandas bem menos intensas, sugerindo uma estrutura bem menos organizada, embora sua área específica também tenha sido elevada.

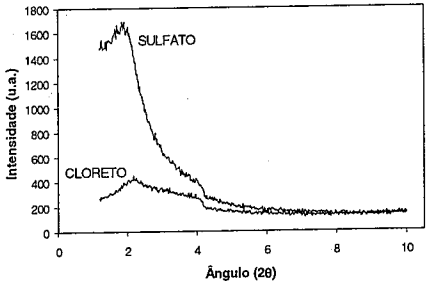


Figura 4. Difratogramas das amostras preparadas com alumínio empregando o TWEEN-60.

Já foi sugerido que, quando se usa surfactantes não-iônicos etoxilados, estes atuam na formação da peneira molecular não apenas auxiliando na organização da estrutura, mas também como catalisadores da hidrólise do TEOS (15,16). Nestes casos, em que o pH é quase neutro, trabalha-se próximo ao limite mínimo de reatividade na hidrólise do TEOS (17). A introdução da fonte de Al alteraria o meio reacional, diminuindo ainda mais esta reatividade e, em alguns casos, impedindo o prosseguimento da reação de polimerização do silicato.

Conclusões

Demonstrou-se ser possível incorporar alumínio a peneiras moleculares mesoporosas empregando como agente direcionador derivados etoxilados de ésteres de sorbitol com ácidos graxos. Estes agentes são biodegradáveis e sua degradação não produz resíduos tóxicos, o que recomenda seu uso em processos de produção em larga escala. Nos casos estudados, o TWEEN-60 mostrou-se bem mais eficaz que o TWEEN-20 e o sulfato de alumínio foi a fonte que apresentou os melhores resultados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq/PIBIC/UENF pela bolsa de Iniciação Científica de J.A.M., ao NUCAT/UFRJ pelas análises de DRX, ao LECIV/UENF pelas análises de FRX e à Oxiteno pela doação dos agentes direcionadores, TWEEN-20 e TWEEN-60.

Referências Bibliográficas

1. J. S. Beck, C. Chu, Z. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth e J. C. Vartuli, World Patent WO 91/11390, 1991.
2. 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; J. B. Higgins; J. L. Schlenker *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
3. M. J. B. Souza; A. O. S. Silva; A. M. G. Pedrosa; J. M. F. B. Aquino; V. J. Fernandes Jr.; A. S. Araujo in Anais do 12° Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, 2003, Vol. 1, 38.
4. F. S. Bastos; J. B. T. Magalhães; A. P. G. Coelho; L. D. Fernandes in Anais do 12° Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, 2003, Vol. 1, 28.
5. X. S. Zhao; G. Q. Lu; G. J. Millar *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2075.
6. M. R. Apelian; T. F. Degnan; M. E. Leonowicz; C. T. Kresge; D. O. Marler; D. N. Mazzone; W. J. Roth; J. C. Vartuli, World Patent WO 93/01884, 1993.
7. A. Cornia; A. Martínez; V. Martínez-Soria; J.B. Montón *J. Catal.* **1995**, *153*, 25.
8. F. A. Barbosa; A. C. B. Santos; M. I. P. Silva; A. M. Stumbo in Anais do 11° Congresso Brasileiro de Catálise e 1° Congresso de Catálise do Mercosul, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 2, 821.
9. F. A. Barbosa; A. C. B. Santos; M. I. P. Silva; A. M. Stumbo *Catal. Today* **2004**, *98*, 109.
10. A. Sayari *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *102*, 1.
11. A. Corma; V. Fornés; M. T. Navarro; J. Pérez-Pariente *J. Catal.* **1994**, *148*, 569.
12. S. A. Bagshaw, E. Prouzet; T. J. Pinnavaia *Science* **1995**, *269*, 1242.
13. E. Prouzet; F. Cot; G. Nabias; A. Larbot; P. Kooyman; T. J. Pinnavaia *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1498.
14. K. M. Reddy; C. Song *Catal. Lett.* **1996**, *36*, 103.
15. S. A. Bagshaw; E. Prouzet; T. J. Pinnavaia *Science* **1995**, *269*, 1242.
16. E. Prouzet; T. J. Pinnavaia *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1997**, *36*, 516.
17. C. J. Brinker *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31.

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

Síntese de zeólitas a partir de uma sodalita nacional

Élida P. Moraes Corveloni [1]*, Nádia R. C. Fernandes Machado [1], Sibele B. C. Pergher [2]

1 Dpto de Eng. Química/ Programa de Pós-Graduação em Eng. Química, Univ. Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, CEP: 87020-900, Maringá, PR, Brasil. E-mail: elidapm@ig.com.br e nadia@deq.uem.br.
2 Dpto de Química, Univ. Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI), Campus Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, CEP: 99700-000, Erechim, RS, C. P. 743, Brasil. E-mail: pergher@uricer.edu.br.

Resumo-Abstract

Resumo

Uma sodalita catarinense foi pré-tratada e utilizada na síntese de zeólitas. O pré-tratamento consistiu de uma lixiviação ácida seguida de uma ativação térmica. As amostras naturais e as pré-tratadas foram caracterizadas por: análise química por Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX) e as amostras sintetizadas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção Atômica (AA), Ressonância Magnética Nuclear Si^{29} (MAS), Espectroscopia no Infravermelho (IV) e Análise Termogravimétrica (ATG). A partir da sodalita pré-tratada foi sintetizado material zeolítico. Foi possível obter uma mistura de zeólitas NaA e HS a partir da sodalita catarinense.
Palavras-chave: sodalita, tratamento térmico, pré-tratamento, síntese de zeólitas.

Abstract

A catarinense sodalite were pretreated for further utilization in zeolite synthesis. The pretreatment consists in acid leaching followed by thermal activation of sodalite. Chemical Analysis and X-Ray Diffraction (XRD) were used for characterize the natural samples and the pretreated samples and X-Ray Diffraction (XRD), Atomic Absorption Spectrometry (AA), Nuclear Magnetic Resonance-MAS (NRM-MAS), Infrared Spectrometry (IR) and Thermogravimetry Analysis (TGA) were used for characterize synthesized samples. From the sodalite pretreated was synthesized zeolite mixture. It was possible obtain a mixture of zeolites NaA and HS from catarinense sodalite.
Keywords: sodalite, thermal treatment, pretreatment, zeolite synthesis.

Introdução

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com larga aplicação industrial. Numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores a base de zeólitas. As razões de seu êxito em catálise são: sua alta área superficial, capacidade de adsorção, seus centros ácidos, tamanho de seus canais e cavidades e sua seletividade de forma. Estas características fazem com que as zeólitas sejam materiais interessantes para serem utilizados também como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes.

A síntese tradicional de zeólitas utiliza hidrogéis como matéria prima. Novos processos de síntese de zeólitas empregando matérias-primas mais econômicas vem sendo objeto de vários estudos. Matérias-primas naturais, tais como diatomito, caulinita, caulim e outros argilominerais, vem sendo empregadas na síntese de zeólitas, tais como A (1–6), X (1, 2, 7, 6), HS (1,4), ZSM-5 (8), Ofretita (7), mordenita (9) entre outras.

Os rendimentos das sínteses são mais baixos do que os obtidos pela síntese tradicional e muitas vezes mais de uma fase está presente. Apesar deste inconveniente, a síntese de zeólitas a partir de matéria-prima natural continua sendo atraente devido ao baixo custo de síntese e da possibilidade de utilizar matéria-prima natural, para uma aplicação mais nobre tais como adsorventes, trocadores iônicos e peneiras moleculares, contribuindo desta forma com o meio ambiente.

A síntese de zeólitas empregando matéria-prima natural é muitas vezes complexa. As impurezas presentes nos materiais naturais podem causar perturbações na síntese de zeólitas. Tais contaminantes podem permanecer insolúveis durante a cristalização e ocasionar uma espécie não desejada. Em virtude disso, se faz necessário um estudo geológico e mineralógico da amostra. Pré-tratamentos são muitas vezes necessários para retirar parte ou toda a impureza da amostra, e até mesmo para melhorar a atividade dessa matéria prima.

No presente trabalho foi feita a síntese de zeólitas a partir de uma sodalita catarinense, onde foi avaliada a influência da temperatura de calcinação e do tempo de envelhecimento na formação dos produtos cristalinos.

Experimental

Como matéria–prima natural foi utilizada Sodalita Calcossódica CS-95 extraída e comercializada pela Empresa Rio Deserto em Criciúma - SC. A Sodalita foi lixiviada com HCl 5mol/L, em refluxo, por 4 horas e depois lavada e calcinada a 600°C e 800°C por duas horas. Após o pré-tratamento foram feitas sínteses com fusão alcalina seguida de refluxo. Foi avaliada a influência do tempo de refluxo, entre 0,5 a 4 horas.

Como a composição da matéria-prima natural normalmente não é adequada para sínteses zeolíticas, normalmente ajusta-se essas relações com compostos sintéticos. Para o ajuste das relações molares da composição da mistura de síntese usou-se Alumina Catapal B (Boemita) (min. 72%) da Sasol e Hidróxido de Sódio (min 97%) do Grupo Química.

A composição molar da mistura reacional foi de:

SiO_2/Al_2O_3= 3,00, Na_2O/SiO_2 = 1,40, H_2O/Na_2O = 43,00. A sodalita, a alumina e o NaOH foram misturadas mecanicamente e tratadas termicamente a 350°C por 2 horas. Depois da mistura esfriar, foi adicionada água e, então a mistura foi novamente aquecida até ponto de bolha e corrigiu-se o pH entre 12 e 14 com NaOH (1N). A mistura reacional foi então colocada em refluxo e depois o produto foi filtrado, lavado com água desionizada e colocado para secar por 12 horas a aproximadamente 100°C.

As amostras de partida e as amostras que sofreram pré-tratamento foram caracterizadas por Fluorescência de Raios-X (FRX) e Difração de Raios-X (DRX) e os produtos de síntese por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção Atômica (AA), Ressonância Magnética Nuclear Si^{29} (MAS), Espectroscopia no Infravermelho (IV) e Análise Termogravimétrica (TGA).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra a composição química da Sodalita natural e lixiviada que foi determinada por Fluorescência de Raios-X. É possível observar que a Sodalita CS-95 possui significativa quantidade de SiO_2 e Al_2O_3. Entretanto, possui uma quantidade significativa de ferro, que provoca algumas influências negativas no processo de síntese de zeólitas. Por esse motivo a Sodalita foi submetida a um processo de lixiviação.

Tabela 1. Composição da Sodalita natural e lixiviada (% mássica).

Elemento %	Sodalita natural	Sodalita lixiviada
SiO_2	53,47	80,77
Al_2O_3	15,87	7,67
TiO_2	0,65	0,46
Fe_2O_3	6,59	2,06
CaO	1,40	0,50
MgO	0,17	0,53
Na_2O	5,93	0,95
K_2O	2,41	2,18
P_2O_5	0,04	0,02

Analisando-se a Tabela 1, e comparando-se a composição da Sodalita natural e da Sodalita lixiviada, é possível observar que a lixiviação, cujo principal objetivo era a retirada do ferro, removeu 69% de Fe_2O_3, mas também removeu 52% de Al_2O_3, 29% de TiO_2, 64% de CaO, 84% de Na_2O, 50% de P_2O_5 e 10% de K_2O. A lixiviação do alumínio, indesejada, implicou na adição extra de Al na formulação da síntese.

Na Figura 1 encontram-se os difratogramas da Sodalita natural e pré-tratadas. O processo de lixiviação destruiu fases cristalinas enquanto que a calcinação reduziu a intensidade dos picos cristalinos. Após a calcinação a 800°C o material está praticamente amorfo.

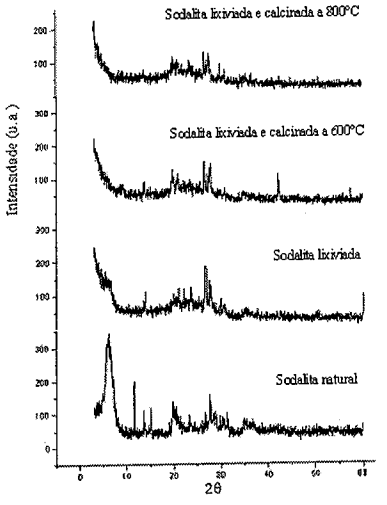


Figura 1. Difratogramas da Sodalita natural e pré-tratada.

Em função da maior amorficidade, para a síntese foi utilizada a amostra calcinada a 800°C. A Tabela 2 apresenta a metodologia com seus respectivos tempos de refluxo utilizados na síntese e os resultados quantitativos da zeólita A presente nos produtos de síntese.

Os resultados da Difração de Raios X (Figura 2 e Tabela 2) das amostras sintetizadas mostraram a presença das zeólitas A e HS. Pode-se observar que o tempo de refluxo aumentou a cristalinidade do produto mas reduziu a quantidade de zeólita A, nos dois primeiros tempos de refluxo. Após 1h de refluxo, apenas hidroxissodalita está presente.

Tabela 2. Porcentagem da fase zeólita A nas amostras Sod1-5 em função do tempo de refluxo.

Tempo de refluxo	% Fase (Zeólita A)	Amostra
0,5 hora	47*	Sod1
1 hora	5*	Sod2
2 horas	*	Sod3
3 horas	*	Sod4
4 horas	*	Sod5

* presença de zeólita HS.

A presença de zeólita A apenas nos menores tempos de refluxo pode ser explicado pelo fato da mesma ser uma fase metaestável, enquanto a hidroxissodalita é uma fase estável. O fato de ter uma fase mais estável mesmo com tempo de síntese pequeno, é devido à presença de fase zeolítica na sodalita natural (cerca de 10%) que serviria como semente de síntese.

Com o aumento do tempo de refluxo de 0,5 a 1 hora ocorre a transformação de grande parte da zeólita A em zeólita HS, de 1 a 2 horas de refluxo toda zeólita A presente transforma-se em zeólita HS. Na Figura 2 é possível ver que em tempos de refluxo maiores que 2 horas só está presente a zeólita HS, o que esta de acordo com resultados obtidos na literatura (10, 11), ou seja, com o aumento de tempo de síntese (refluxo) as fases metaestáveis tranformam-se sucessivamente em fases cada vez mais estáveis.

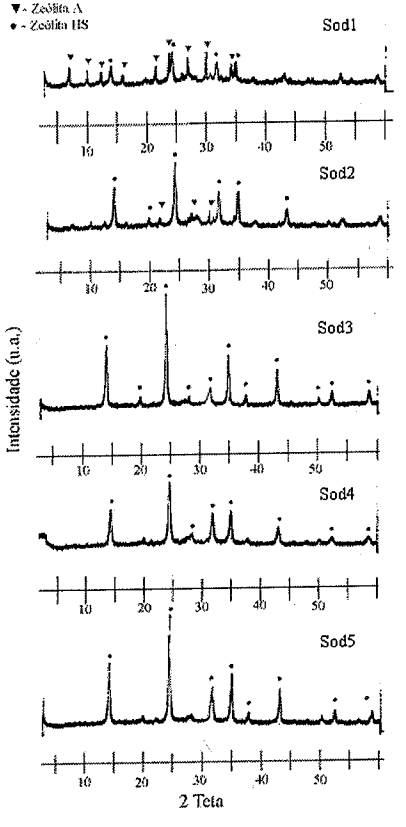


Figura 2. Difratogramas das amostras Sod1-5.

O produto com maior quantidade de zeólita A, Sod1, obtido com 0,5 hora de refluxo. Com essa amostra foram realizadas mais caracterizações.

A Composição química (% mássica) da Sod1 foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica e pode ser vista na Tabela 3. Observou-se uma concentração de ferro que pode estar fazendo parte da estrutura zeolítica ou mesmo compensando carga.

Tabela 3. Composição química (% mássica) da amostra Sod1.

Elemento	%	Elemento	%
SiO_2	34,2	MgO	0,7
Al_2O_3	23,2	Na_2O	27,0
Fe_2O_3	4,6	K_2O	0,4
TiO_2	0,3	MnO	0,04
CaO	0,4		

Foi também realizada uma análise de Ressonância Magnética Nuclear Si^{29} (MAS) para a amostra Sod1. Na Figura 3 estão os espectros de RMN da amostra.

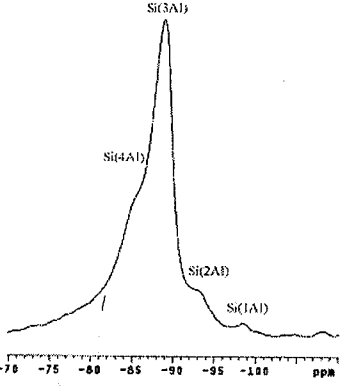


Figura 3. Espectros de RMN Si^{29} (MAS) da amostra Sod1.

Com a análise de RMN da amostra Sod1 foi possível determinar a relação Si/Al estrutural = 1,31, enquanto que a relação Si/Al global = 1,42 foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica.

A diferença excedente entre as razões Si/Al corresponde ao Si fora da estrutura zeolítica.

Os resultados do espectro na região do infravermelho podem ser vistos na Figura 4 e na Tabela 4 encontram-se as bandas características das zeólita A e HS.

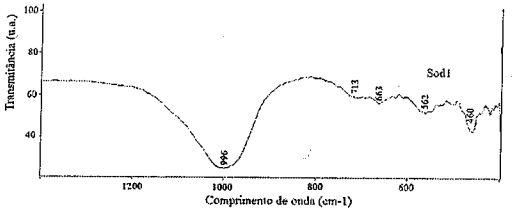


Figura 4. Espectros no infravermelho da amostra Sod1.

Tabela 4. Atribuição das bandas no IV das zeólitas A e HS (adaptado 12).

Interno ao Tetraedro (ligações internas nos TO_4)	(cm^{-1})	
	A	HS
Estiramento assimétrico	1090 – 995	1096 – 986
Estiramento simétrico	660	729 – 660
Modo de curvatura T-O	464	461 – 432
Ligações externas (ligações entre os TO_4)		
Anel duplo	550	-
Abertura de poro	378	461 – 432

Associando o espectro da amostra Sod1 (Figura 4) aos dados da Tabela 4, é possível observar que o espectro no infravermelho confirma os resultados obtidos por Difração de Raios X, pois a amostra Sod1 apresentou bandas das zeólitas A e HS.

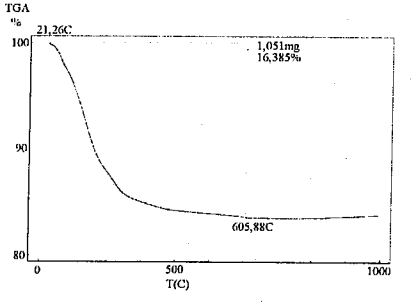


Figura 5. Análise Termogravimétrica da amostra Sod1.

A Análise Termogravimétrica representada na Figura 5, mostrou uma perda de massa que vai de 21°C a 605°C, referente a perda de água presente na amostra, que se mostrou estável até 1000° C, não sendo observado de transformação das fases.

Conclusões

Na síntese a partir da sodalita, mesmo com os menores tempos de refluxo, a zeólita HS já estava presente no produto de síntese, indicando que em um tempo menor ainda uma fase metaestável da zeólita HS esteve presente.

Foi possível sintetizar zeólita A a partir da sodalita, sendo o melhor produto a amostra Sod1, que apresentou um teor de 47% de zeólita A, em um tempo relativamente pequeno de síntese, de 0,5 hora. Nesse tempo foi possível tornar um material amorfo em um material com 47% de cristalinidade, com potencial utilização como adsorvente e trocador iônico.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao laboratório de Catálise do DEQ/ UFSCAR pelas análises de Raios X, ao DQI/ UEM pelas análises de Infravermelho e a CAPES pela concessão de bolsa.

Referências Bibliográficas

1. F. Farzaneh, M. K Oskooie e M.M.A. Nejad, *J. Sc. Isl. Rep. Iran*, **1989**, v.1, n.1, p.23-28.
2. E. I. Basaldella, A. Kikot e E. Pereira, *Reactivity of Solids*, **1990**, v. 8, p.169-177.
3. B. G. Karle, C. J. Brinker e M. L. F. Phillips, *Mat. Res. Society*, **1996**, v. 431, p.237-244.
4. E. I. Basaldella, R. T. Sánchez, S. L. P. Vargas, in Anais XVI Simpósio Iberoamericano de Catálisis, Cartagena de Indias, Colombia, 1998, p. 2021-2026,.
5. V. Sanhueza, U. Kelm e R. J. Cid, *Chem. Tech. and Biot.*, **1999**, n.74, p.358-363.
6. W. Kim, Q. Zhang, e F. Saito, *J. of Chem. Eng. of Japan*, **2000**, v. 33, n. 2, p. 217-222.
7. D. C. Minatelli, Tese de Mestrado, Escola Politécnica da Univ. de São Paulo, 1992.
8. Y. Contreras, F. Imbert, A. Uzcátegui e G. Delgado, In Actas XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise, Porto, Portugal, 2000, 16-21 de julho.
9. S. Rodrigues, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Univ. de São Paulo, 1984.
10. A. Gualtieri, P. Norby, G. Artioli e J. Hanson, *Microporous Materials*, **1997**,v. 9, pp.189 – 201
11. D. Boukadir, N. Bettahar. e Z. Derriche, *Ann. Chim. Science Mat.* **2002**, v. 27, n. 4, pp. 1-13.
12. D.W. BRECK, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York, 1984.

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

Síntese, caracterização e avaliação da estabilidade hidrotérmica de materiais mesoporosos com estrutura MCM-41 contendo terras raras

Joana Maria de Farias Barros[1*], Antonio Osimar Souza da Silva[2], Marcelo José Barros de Souza[2], José Antônio de Moura[1], Viviane Munis Fonseca[3] e Antonio Souza de Araujo[1]

[1] *Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Laboratório de Catálise e Petroquímica, CP 1662, CEP 59078-970, Natal/RN. E-mail: joanaquino@yahoo.com*

[2] *Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, CP1662, CEP 59078-970, Natal/RN*

[3] *Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, DEMa/CCT, Campina Grande/PB*

Resumo-Abstract

Neste trabalho a peneira molecular mesoporosa tipo SiMCM-41 foi modificada com diferentes terras raras (Ln) (Ln=Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Yb e Lu) para a obtenção de novos materiais nanoestruturados com propriedades catalíticas. Os catalisadores foram sintetizados pelo método hidrotérmico a 100°C por 120 horas. Todas as amostras, no gel de síntese, apresentaram razão molar Si/Ln = 50. Os materiais resultantes, após calcinação a 500°C por 2 horas, foram caracterizados por: FRX por energia dispersiva, DRX e TG/DTG. A estabilidade hidrotérmica dos materiais foi avaliada a 700 e 900°C.

In this work the mesoporous molecular sieves MCM-41 was modified with different rare earth (Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Yb e Lu) for a obtain new nanostructured materials with catalytic properties. The catalysts were synthesized by the hydrothermal method at 100°C for 120 hours. All the samples, in the synthesis gel, presented molar ratio Si/Ln = 50. The obtained materials after calcination at 500°C for 2 hours were characterized by dispersive energy XRF, XRD and TG/DTG. The hydrothermic stability of the materials was evaluated at 700 and 900°C.

Introdução

A descoberta de materiais nanoestruturados denominados de família M41S no início da década de 90 pelos cientistas da Mobil Oil Research and Development Co. [1,2], abriu novas perspectivas para o desenvolvimento de novos materiais com estruturas organizadas e tamanho de poros na faixa de 2 a 10 nm. De acordo com a IUPAC, estes materiais foram classificados como mesoporosos [3]. As principais nanoestruturas da famíla M41S são: MCM-41, com fase hexagonal; MCM-48, fase cúbica; e o MCM-50, que é constituído de uma fase lamelar não estável. Na síntese destes, são usados vários precursores inorgânicos e agentes direcionadores anfifílicos, obtendo-se sistemas hexagonais de canais uniformes mesoporosos (Figura 1). O método mais utilizado para a síntese é o hidrotérmico [4], apesar de terem sido empregados outros métodos, como microondas e cristalização à temperatura ambiente. Em geral, o aumento do tamanho dos poros ocorre sem solubilização da estrutura, entretanto os produtos finais ocorrem com baixa estabilidade térmica e hidrotérmica.

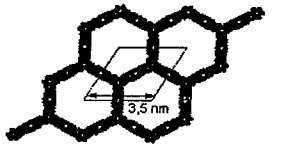


Figura 1 - Estrutura do material nanoestruturado tipo MCM-41 [5].

Medidas de adsorção mostraram que silicatos nanoestruturados apresentam alta porosidade (0,7-1,2 cm^3g^{-1}) e área superficial de BET da ordem de 1000 m^2g^{-1}. Isotermas de adsorção e dessorção de MCM-41 são do tipo IV, na classificação da IUPAC [3]. Devido à alta área superficial e grande acessibilidade de seus sistemas de poros, estes materiais nanoestruturados estão sendo bastante promissores como catalisadores ácidos em processos petroquímicos [6-8], suportes para heteropoliácidos [9-11], catálise em fase líquida [12-13], e em tecnologia de materiais avançados, por exemplo: fotosensores de transferência de elétrons [14], semicondutores [15], polímeros [16], fibras de carbono [17], sensores [18], clusters [19] e materiais com propriedades ópticas não-lineares [20].

Recentemente, tem sido reportado que as estabilidades térmica e hidrotérmica de materiais nanoestruturados do tipo MCM-41 [21] e MSU-X [22] podem ser aumentadas pela incorporação de uma pequena quantidade de elementos lantanídeos, principalmente o lantânio e o cério, em suas estruturas sem alterar o tamanho de poros. O conhecimento das características dos lantanídeos tem estimulado vários pesquisadores para investigar novas rotas de síntese e formulações químicas para o desenvolvimento e aplicações destes materiais em catálise [23].

Neste projeto serão sintetizados novos materiais inorgânicos nanoestruturados baseados em sílica com estrutura do tipo MCM-41 contendo elementos da série lantanídica. Estes serão obtidos pelo método hidrotérmico, caracterizados por vários métodos de análise e testados como catalisadores na reação de desidratação do isopropanol.

Experimental

Síntese hidrotérmica da peneira molecular MCM-41

O material MCM-41 foi sintetizado através do método hidrotérmico usando sílica gel, silicato de sódio, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) como direcionador estrutural e água. Estes reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com composição molar: 1,00 CTMABr: 4,00 SiO_2: 1,00Na_2O: 200,00 H_2O. Para a obtenção do gel a sílica foi adicionada ao silicato de sódio e a metade da água requerida para a síntese. O sistema foi submetido à agitação por 2 horas a 60°C, em seguida uma solução aquosa do direcionador (CTMABr mais a outra metade da água) foi adicionada a mistura que permaneceu sob agitação por mais 1 hora a temperatura ambiente. Após o preparo do gel, este foi transferido para um vaso de teflon e posto em uma autoclave de aço inoxidável e aquecido em estufa a 100°C por 120 horas (5dias), a cada 24 horas foi feita a correção do pH do gel para a faixa entre 9,5 a 10,0 com uma solução 30% de ácido acético. Após 96 horas com o pH já estável foi adicionado acetato de sódio numa proporção molar direcionador/sal igual a 3 para a completa estabilização da sílica. Em seguida, o sistema permaneceu por mais 24 horas na estufa a 100°C. Após a cristalização a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até a temperatura ambiente. O seu conteúdo foi lavado com água destilada e em seguida com uma solução 2% de ácido clorídrico em etanol para a remoção de parte do surfactante. Finalmente, o sólido resultante do processo de cristalização foi submetido à estufa a 100°C por 12 horas.

Obtenção dos Sais de Terra Rara

As soluções de cloretos de terras raras foram obtidas a partir dos respectivos óxidos, com exceção do cério que teve como precursor o cloreto de cério, de acordo com o seguinte procedimento: Uma quantidade previamente calculada (necessária para se obter no gel de síntese uma razão molar Si/Ln = 50) do óxido de terra rara foi colocada em um Becker e suspensa em aproximadamente 10 mL de uma solução de ácido clorídrico 4:1. Após todo óxido ter sido consumido pela solução ácida, o sistema foi colocado em banho maria a 70°C até a completa evaporação do solvente.

Síntese da Peneira Molecular MCM-41 Contendo Terras Raras (Ln-MCM-41, Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Ga, Dy, Yb e Lu)

O material MCM-41 contendo terras raras foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito para a síntese da peneira molecular MCM-41 acrescentando-se à composição do gel de síntese a fonte de cada terra rara de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 1,00 CTMABr: 4,00 SiO_2: x LnO: 1,00Na_2O: 200,00 H_2O (o valor de "x" foi ajustado para que a razão molar Si/Ln permanecesse igual a 50 em todas as amostras).

Calcinação dos catalisadores

O processo de calcinação desta série de catalisadores ocorreu em duas etapas onde inicialmente a amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} da temperatura ambiente até 500°C em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 100 mL min^{-1}. Após ter atingido a temperatura de 500°C , o sistema permaneceu nesta condição por 1 hora. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético na vazão de 100 mL min^{-1} por tempo adicional de 1 hora. Este processo de calcinação visa a remoção do direcionador estrutural dos poros dos catalisadores.

Caracterização dos catalisadores

Determinação da composição química

Os catalisadores sintetizados na forma de óxidos foram submetidos à análise química via fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento Shimadzu modelo EDX-800, onde foram quantificadas as concentrações de Si, Y, La, Ce, Nd, Pr, Ga, Eu, Dy, Yb e Lu.

Difração de raios X

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000 utilizando-se uma fonte de radiação de CuKa com voltagem de 30kV, corrente de 30 mA com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 1 a 10 graus com velocidade de goniômetro de 2° min^{-1} com um passo de 0,02 graus.

Os difratogramas de raios X foram utilizados para a identificação da estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos tipo MCM-41. O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_o (parâmetro de rede) da estrutura MCM-41 é obtido através do pico de reflexão para o plano (100), o qual é o mais característico no difratograma de raios-X, sendo calculado pela equação: $a_o = 2d_{100}/3^{½}$.

Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG/DTG) dos materiais em estudo foram realizadas em uma termobalança da Mettler Toledo TGA/SDTA 851, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}, na faixa de temperatura ambiente até 900 °C, utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de 25 mL min^{-1}. Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de 70 mL e uma massa de amostra de aproximadamente 15 mg.

A partir das curvas termogravimétricas das amostras antes da etapa de calcinação, foram determinadas as quantidades de água e de direcionador orgânico presente (CTMABr), bem como, as faixas de temperatura onde estas moléculas foram removidas. Estes dados foram fundamentais para a determinação da menor temperatura de calcinação necessária para a remoção do direcionador orgânico dos poros dos materiais.

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bomem modelo Mb 102, usando KBr como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 0,7 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de 8 ton cm^{-2}, formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1}.

Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da Philips modelo ESEM. O procedimento de preparação dos materiais para a análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro para melhorar a condução da amostra. As micrografias foram obtidas com ampliações variando entre 500 e 2000 vezes.

Determinação da área superficial

A área superficial dos materiais foi determinada através da adsorção de N_2 a 77K usando o método BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000. Antes de cada análise cerca de 0,5g de amostra, previamente calcinada, foi pré-tratada a 200°C sob vácuo por 3 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. A partir desta análise obteve-se informações importantes sobre os materiais, tais como: área superficial, área externa e volume mesoporoso. Os dados de área superficial são importantes para se avaliar a influência da incorporação das terras raras no material mesoporoso MCM-41.

Avaliação da estabilidade hidrotérmica

O procedimento experimental utilizado para testar os materiais quanto a sua estabilidade hidrotérmica, foi o seguinte: Foi pesado aproximadamente 100 mg de catalisador em cadinho de porcelana e colocado dentro de uma mufla sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 100 mL min^{-1}. O sistema foi aquecido da temperatura ambiente a 700°C a uma taxa de aquecimento de 20°C min^{-1}. Ao atingir 700°C, o fluxo de nitrogênio foi desviado para arrastar vapor de água até a amostra durante 120 min. A estrutura dos materiais resultantes do teste hidrotérmico foi avaliada por difração de raios-X.

Resultados e Discussão

A razão molar Si/Ln das amostras da peneira molecular MCM-41 contendo terras raras estão

apresentadas na Tabela 1. Estes dados evidenciam a presença dos íons lantanídeos em todas as amostras sintetizadas, comprovando a eficiência do método de síntese.

Tabela 1 – Quantidade de lantanídeo (Ln) impregnado no MCM-41

Amostra	Razão molar Si/Ln teórico	Razão molar Si/Ln experimental	% de lantanídeo impregnado
Y-MCM-41	50	96	52
La-MCM-41	50	67	75
Ce-MCM-41	50	71	70
Pr-MCM-41	50	72	69
Nd-MCM-41	50	74	68
Eu-MCM-41	50	65	75
Gd-MCM-41	50	94	53
Dy-MCM-41	50	98	51
Yb-MCM-41	50	100	50
Lu-MCM-41	50	104	48

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que a quantidade de lantanídeos no material mesoporoso após a etapa de calcinação é menor do que a quantidade presente no gel de síntese em todas as amostras. Isto pode estar relacionado com algumas propriedades características das terras raras, tais como: eletronegatividade e contração lantanídica. A Figura 2 apresenta uma correlação experimental obtida entre o percentual de terra rara impregnado e raio iônico dos elementos estudados .

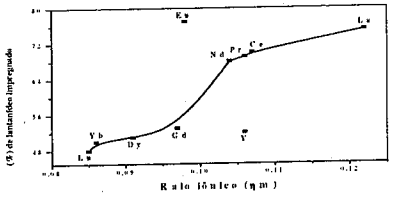


Figura 2 – (%) de Ln impregnado em função da contração lantanídica

A amostra contendo európio apresenta-se de forma discordante, isto deve ocorrer devido a uma irregularidade particular que é conferida ao elemento Eu pela presença de três elétrons na banda de condução 5d/6s. Para o lantânio, como não existe elétrons 4f, não há repulsão intereletrônica, conseqüentemente ele consegue se estabilizar mais na estrutura de sílica. Para os demais elementos, é observado um efeito eletrostático associado diretamente com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f.

As propriedades estruturais da amostra MCM-41 pura e contendo terras raras foram caracterizadas por medidas de DRX. Os resultados desta análise estão apresentados nas Figura 3. Os padrões de DRX de todas as amostras apresentam três picos típicos, um com uma elevada intensidade, atribuída a linha de reflexão do plano (100) e dois outros com menor intensidade atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa como descrito por Beck et al.[1], A presença destes picos nas amostras indica que a ordem estrutural foi mantida após a incorporação das terras raras. Observa-se que os difratogramas das amostras modificadas com lantanídeos são similares ao difratograma padrão do MCM-41, exceto nas posições e intensidades do pico (100).

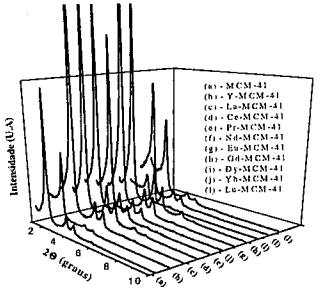


Figura 3 – Difratogramas de raios-X das amostras calcinadas a 500°C.

Um pico em 2θ = 2,19 nm correspondente à reflexão (100) na amostra MCM-41, nos fornece, de acordo com a regra de Bragg a dimensão do parâmetro de rede hexagonal (a_0) para o MCM-41 de 4,65 nm. Em todas as amostras contendo terras raras observou-se uma diminuição do a_0, indicando que houve uma contração da rede. Nas amostras contendo lantânio, cério, praseodímio, neodímio, európio e gadolínio a contração da estrutura não foi acompanhada de uma diminuição do ordenamento estrutural. A diminuição da intensidade de reflexão dos planos (100, 110 e 200) nas amostras contendo ítrio (Y-MCM-41), disprósio (Dy-MCM-41), itérbio (Yb-MCM-41) e lutécio (Lu-MCM-41) indicam uma diminuição no ordenamento da estrutura hexagonal, apresentando um arranjo de canais não muito regular.

Estes resultados estão apresentados na Tabela 2 e indicam que a obtenção da fase MCM-41 ordenada é possível com a incorporação das terras raras mais leves na estrutura.

Tabela 2 - Parâmetros relativos à difração de raios – X das amostras

Amostras	2θ	khl	d(ηm)	a_0(ηm)
MCM-41	2,19	(100)	4,05	4,65
Y-MCM-41	2,37	(100)	3,73	4,31
La-MCM-41	2,26	(100)	3,91	4,51
Ce-MCM-41	2,26	(100)	3,91	4,51
Pr-MCM-41	2,22	(100)	3,98	4,59
Nd-MCM-41	2,28	(100)	3,88	4,48
Eu-MCM-41	2,30	(100)	3,84	4,43
Gd-MCM-41	2,26	(100)	3,91	4,51
Dy-MCM-41	2,43	(100)	3,64	4,20
Yb-MCM-41	2,09	(100)	3,94	4,55
Lu-MCM-41	2.24	(100)	3,94	4,55

A análise termogravimétrica do material mesoporoso do tipo MCM-41 apresenta três perdas de massa principais, podendo-se fazer as seguintes atribuições para estes eventos:

(I) Dessorção de água fisicamente adsorvida;

(II) Decomposição do surfactante;

(III) Decomposição do surfactante residual e condensação de grupos silanóis

A amostra MCM-41 bem como todas as outras contendo íons lantanídeos apresentaram as três perdas de massa características do material mesoporoso tipo MCM-41. A Tabela 3 apresenta as faixas de temperaturas e as respectivas perdas de massa para cada evento.

Tabela 3 - Quantificação das etapas de perda de massa da peneira molecular MCM-41 pura e modificada com íons lantanídeos.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)		
Evento	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
MCM-41	31-137	137-382	382-531	9,26	21,58	3,50
Y-MCM-41	30-141	141-351	351-556	4,22	20,31	4,71
La-MCM-41	31-136	146-353	353-464	7,36	9,23	1,79
Ce-MCM-41	31-139	139-365	365-553	2,77	31,79	6,28
Pr-MCM-41	31-137	137-357	357-448	2,11	15,69	3,53
Nd-MCM-41	30-139	139-356	356-454	8,31	8,46	3,37
Eu-MCM-41	30-137	137-345	345-494	7,51	5,98	1,99
Gd-MCM-41	31-130	130-365	365-563	4,07	32,07	6,08
Dy-MCM-41	31-141	148-352	352-492	4,25	8,96	4,84
Yb-MCM-41	31-142	142-360	360-467	2,09	23,40	4,76
Lu-MCM-41	30-142	142-368	368-540	6,72	24,67	4,94

A estabilidade hidrotérmica é uma das propriedades físicas mais importantes para a determinação das aplicações dos materiais mesoporosos com estrutura do tipo MCM-41.

Os difratogramas de raio-x das amostras calcinadas após tratamento hidrotérmico a 700°C sob fluxo de nitrogênio saturado com vapor d'água estão apresentados na Figura 4. Observa-se que a presença de terras raras interfere na estabilidade hidrotérmica do material mesoporoso MCM-41.

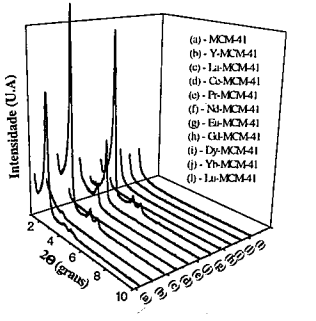


Figura 4 – Difratogramas de raio-X das amostras após teste hidrotérmico a 700°C

A ausência dos picos de reflexão dos planos (100, 110 e 200) na maioria das amostras contendo lantanídeos (Y-MCM-41, Ce-MCM-41, GaMCM-41, Dy-MCM-41, Yb-MCM-41 e Lu-MCM-41) indica que a estrutura hexagonal foi destruída após o tratamento hidrotérmico que estas amostras foram submetidas. O aparecimento de apenas uma reflexão (100) com baixa intensidade nas amostras Nd-MCM-41 e Pr-MCM-41 sugere a formação da estrutura hexagonal desordenada. A presença do lantânio e do európio na estrutura do MCM-41 contribuiu de forma positiva na estabilidade hidrotérmica, ou seja, a estrutura hexagonal se manteve mais ordenada, uma vez que na amostra MCM-41 pura os picos relacionados às reflexões dos planos (110 e 200) praticamente desaparecem indicando um menor ordenamento estrutural. Como também, a intensidade da reflexão (100) é maior nas amostras La-MCM-41 e Eu-MCM-41em relação à sílica pura, como mostra os padrões de DRX

As amostras contendo lantânio e európio foram submetidas a outro teste hidrotérmico a 900°C. Os difratogramas de raio-X estão apresentados na Figura 5.

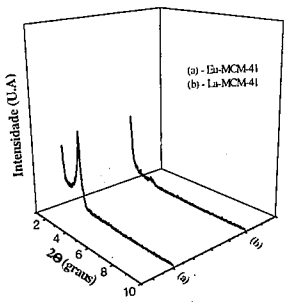


Figura 5 – Difratogramas de raio-X das amostras após teste hidrotérmico a 900°C

A 900°C sob exposição a vapor d'água o material mesoporoso tipo MCM-41 contendo lantânio tem a sua estrutura haxagonal destruída e o material modificado com európio exibe ainda a estrutura hexagonal mas com canais mesoporosos desordenados. Como mostra a Figura 5, os difratogramas de raio-X das amostrsa não apresentam mais os picos relacionados as reflexões dos planos (110) e (200), respectivamente.

Conclusões

A síntese de materiais mesoporosos com estrutura do tipo MCM-41 contendo terras raras foi realizada com sucesso através do método hidrotérmico a 100°C por 120 horas, utilizando o brometo de cetiltrimetilamônio como direcionador da estrutura. Os materiais após calcinação a 500°C apresentaram os picos relacionados aos planos de reflexão característicos desta estrutura. As amostras contendo európio e lantânio conseguem manter a estrutura mais ordenada do que o material contendo apenas sílica após teste de estabilidade hidrotérmica a 700°C.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) e a Agência Nacional do Petróleo (ANP/PRH-14), pelas bolsas concedidas.

Referências Bibliográficas

1. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beck, J.S., Nature 359 (1992) 710.
2. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834.
3. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Pure Appl. Chem., 31 (1978) 578; J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing and K.K. Unger, Pure Appl. Chem., 66 (1994) 1739.24 - S.I. Zones, M.M. Olmstead, D.S. Santilli, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 4195
4. Y. Sun, W. Lin, J. Chen, Y. Yue e W. Pang, Stud. Surf. Sci. Catal., 105 (1997) 77.
5. M. Stocker, Stud. Surf. Sci. Catal., 102 (1997) 167.
6. J. B. Kim e T. Inui, Catal. Lett., 36 (1996) 255.
7. R. Mokaya, W. Jones, Z. Luan, M.D. Alba e J. Klinowski, Catal. Lett., 37 (1996) 113.
8. M.J. Girgis e Y.P. Tsao, Ind. Eng. Chem. Res., 35 (1996) 386.
9. I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, K. Parmin e H. Van Bekkum, Catal. Lett.,30 (1995) 241.
10. C.T. Kresge, D.O. Marler, J.S. Rav e B.H. Rose, US Patent 5 366 945 (1994).
11. K. Nokinska, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1990) 44.
12. T.J. Pinnavaia, P.T. Tanev, e W. Zhang, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 371(1995) 53.
13. Corma, M.T. Navarro e J. Perez-Pariente, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1994) 147.
14. A Corma, V. Fornés, H. Garcia, M.A. Miranda e M.J. Sabater, J. Amer. Chem. Soc.,116 (1994)9767.
15. R. Leon, D. Margolese, G.D. Stucky e P.M. Petroff, Phys. Rev., B, 52 (1995) R2285.
16. C.G. Wu e T. Bein, Science, 264 (1994) 1757.
17. C.G. Wu e T. Bein, Science, 266 (1994) 1013.
18. D.H. Olson, G.D. Stucky e J.C. Vartuli, US Patent 5 364 797 (1994).
19. T. Abe, Y. Tachibana e M. Iwamoto, J. Chem. Commun., (1995) 1617.
20. J.S. Beck, G.H. Kuehl, D.H. Olson, J.L. Schlenker, G.D. Stucky e J.C. Vartuli, US Patent 5 364 797(1994).
21. N. He, S.L. Bao, Q. Xu, Stud. Surf. Sci. Catal., 105 (1997)85
22. W. Zhang and T.J. Pinnvaia, Chem. Commun., 1998, 1185.
23. A. S Araujo e M. Jaroniec, J. Colloid Interf. Sci., 218 (1999) 462.

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

Síntesis de azlactonas catalizada por heteropoliácidos soportados sobre sílice-alúmina

Gustavo P. Romanelli,[1,2] Juan C. Autino,[2] Patricia G. Vázquez,[1] Luis R. Pizzio,[1] Mirta N. Blanco,[1] Carmen V. Cáceres[1]*

1 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), UNLP-CONICET. Calle 47 No 257, B1900AJK La Plata, Argentina e-mail: ccaceres@quimica.unlp.edu.ar

2 Laboratorio de Estudio de Compuestos Orgánicos (LADECOR), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Calles 47 y 115, B1900AJL La Plata, Argentina.

Resumen-Abstract

Se han preparado 4-arilmetiliden-2-feniloxazol-5-onas (azlactonas) mediante la síntesis de Erlenmeyer utilizando aldehídos aromáticos, ácido hipúrico y cantidad estequiométrica de anhídrido acético. Se emplearon catalizadores a base de ácidos molibdofosfórico o tungstofosfórico soportados sobre sílice-alúmina. El soporte fue obtenido por el método sol-gel y los catalizadores fueron preparados por impregnación a llenado de poros del soporte, utilizando soluciones en etanol-agua de los heteropoliácidos. Se determinaron las propiedades texturales de los catalizadores mediante la técnica de adsorción/desorción de nitrógeno. Además fueron caracterizados mediante difracción de rayos X y espectroscopía de reflectancia difusa. La acidez de los mismos fue medida mediante titulación potenciométrica con n-butilamina. Se ensayaron diferentes condiciones de reacción, tales como la temperatura, la relación molar de catalizador a reactivo y el tiempo de reacción. Los productos se obtuvieron con alta conversión y selectividad. Los mismos catalizadores se usaron varias veces sin pérdida apreciable de la actividad catalítica.

4-arylmethylidene-2-phenyloxazol-5-ones (azlactones) were prepared by the Erlenmeyer synthesis using aromatic aldehydes, hippuric acid and stoichiometric amount of acetic anhydride. Catalysts based on molybdophosphoric or tungstophosphoric acids supported on silica-alumina, were used. The support was obtained via sol-gel method, and the catalysts were prepared by pore filling impregnation of the support, using ethanol-water solutions of the heteropolyacids. The catalyst textural properties were determined by nitrogen adsorption/desorption technique. Also, they were characterized by X-ray diffraction and diffuse reflectance spectroscopy. Their acidity was measured by potentiometric titration with n-buthylamine. Different reaction conditions, as temperature, catalyst/reactive molar ratio, and reaction time, were assayed. The products were obtained with high conversion and selectivity. The catalysts were used several times without significant loss of catalytic activity.

Introducción

Las azlactonas son anhídridos de α-acilaminoácidos. Particularmente las 4-arilmetiliden-2-feniloxazol-5-onas pueden ser consideradas como azlactonas insaturadas (1). Las azlactonas han sido principalmente de interés como intermedios en la síntesis de una variedad de compuestos que exhiben actividad biológica, por ejemplo anticancerígena, antitumoral e inhibidora del sistema nervioso central (2).

Las 4-arilmetiliden-2-feniloxazol-5-onas también fueron utilizadas en la síntesis de pirroles N-sustituidos (3), α-acilaminoalcoholes (4), compuestos heterocíclicos con bioactividad potencial (5, 6), para la síntesis asimétrica de aminoácidos (7, 8) y la homologación de ácidos carboxílicos (9).

Recientemente, Zimmermann y colaboradores informaron el uso de azlactonas para la preparación de macromonómeros de metacrilamidopéptidos, usados en la síntesis de soportes de hidrogel para cultivos celulares in vitro (10).

Desde la primera descripción de la síntesis de azlactonas, que fue publicada por Plochl (1883), se han

desarrollado varios métodos para esta reacción. Los usuales están basados en la síntesis de Erlenmeyer. Este método consiste en la condensación de un aldehído con ácido hipúrico en presencia de anhídrido acético y comúnmente de acetato de sodio (1).

Hay diferentes métodos para llevar a cabo la ciclodeshidratación de ácido hipúrico, por ejemplo mediante anhídrido acético-acetato de sodio, acetato de plomo (11), ácido perclórico (12), ácido polifosfórico (13), cloruro de cinc anhidro (14), carbodiimidas (15) y SO_3 / DMF (16).

Sin embargo, algunos de estos métodos presentan inconvenientes tales como el uso de ácidos corrosivos, o compuestos peligrosos o tóxicos, contaminantes. Desde este punto de vista, hay una necesidad de desarrollo de métodos ambientalmente benignos.

En años recientes, varios métodos fueron desarrollados utilizando catalizadores sólidos ácidos o básicos bajo condiciones heterogéneas, en presencia de anhídrido acético en exceso o en cantidad estequiométrica. Ejemplos de estos catalizadores son Al_2O_3-H_3BO_3 (17), bismuto (III) (18), acetato de calcio bajo irradiación por microondas (19), o KF-alúmina (20).

Por otra parte, se ha incrementado el interés en el área de transformaciones orgánicas catalizadas por heteropoliácidos (HPA) en virtud de sus notables propiedades catalíticas. Los heteropolicompuestos con estructura Keggin, son complejos polinucleares constituidos principalmente por molibdeno, tungsteno o vanadio como poliátomos (M) y fósforo, silicio o germanio como átomo central o heteroátomo (X). La estructura de Keggin está formada por un tetraedro central XO_4, rodeado por 12 octaedros MO_6. Ellos se comportan como oxidantes multielectrónicos o como ácidos fuertes, con una fuerza ácida mayor que la de los ácidos clásicos. Los HPA se utilizan tanto soportados como másicos, siendo posible la catálisis homogénea o heterogénea.

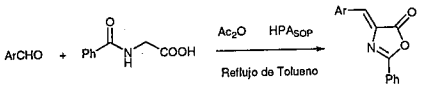
La preparación de catalizadores soportados a partir de los ácidos tungstofosfórico (TPA) o molibdofosfórico (MPA) sobre diferentes soportes ha sido previamente estudiada por nuestro grupo de investigación (21-25).

Por otra parte, los óxidos metálicos tienen muchas aplicaciones en los procesos químicos como soportes para materiales catalíticamente activos y como catalizadores. Entre los óxidos metálicos, los óxidos mixtos con dos o más componentes, son de significante interés científico y comercial, debido al aumento de estabilidad o modificación de las propiedades químicas con respecto a los componentes óxido en particular. Entre estos materiales, las sílica-alúminas, han sido empleadas como catalizadores ácidos industriales sólidos (26, 27).

La síntesis vía sol-gel de los óxidos mixtos permite un excelente control del mezclado mientras que estabiliza considerablemente las características texturales, fundamentalmente conduce a alta superficie específica y volumen de poros. Además, las propiedades superficiales y acídicas de los materiales pueden ser modificadas variando los parámetros de preparación durante la síntesis sol-gel.

En trabajos previos hemos usado los ácidos molibdofosfórico y tungstofosfórico soportados en sílice o sílice-alúmina, en la tetrahidropiranilación de alcoholes y fenoles (28, 29), y también en la preparación de derivados de flavonas (30). Se obtuvo alta conversión y selectividad, resultando un excelente procedimiento alternativo, fundamentalmente debido a sus ventajas para el medio ambiente.

En este trabajo presentamos un procedimiento simplificado para la síntesis de 4-arilmetiliden-2-feniloxazol-5-onas **[3a-i]**, en condiciones heterogéneas, mediante la reacción de varios aldehídos aromáticos **[1a-i]** con ácido hipúrico (Esquema 1). La reacción se llevó a cabo empleando cantidad estequiométrica de anhídrido acético, tolueno como solvente de reacción y los HPA soportados sobre sílice-alúmina (MPA/SAI-2 y TPA/SAI-2) como catalizadores. Por otra parte, en las mismas condiciones la ciclohexanona y el crotonaldehído, dieron las correspondientes azlactonas.



1 **2** **3**

a Ar=C_6H_5
b Ar=4-$(CH3)_2NC_6H_4$
c Ar=4-MeC_6H_4
d Ar=2-ClC_6H_4
e Ar=4-ClC_6H_4
f Ar=2-$NO_2C_6H_4$
g Ar=4-$NO_2C_6H_4$
h Ar=3-MeO-4-HOC_6H_3
i Furfuraldehído (Ar=C_4H_3O)

Experimental

Preparación del soporte

Se preparó una solución de tetraetil ortosilicato (TEOS) en etanol. Luego se agregó alúmina comercial, de tamaño de partícula 10 µm. La hidrólisis del TEOS, llevada a cabo por medio de adiciones de agua a 45 °C, condujeron a la formación de un sol-gel de sílice (31). Después de 24 h, el sólido y la solución fueron separados por decantación. A continuación el sólido fue secado a 60 °C durante 24 h y a 100 °C durante 2 h. Este soporte fue designado SAI-2.

Preparación de los catalizadores

Los soportes sintetizados fueron impregnados con soluciones hidroalcohólicas (50% v/v) de TPA ($H_3PW_{12}O_{40}$ nH_2O) y MPA ($H_3PMo_{12}O_{40}$ nH_2O) de igual concentración molar (0,14 mmol HPA/ml). Luego de la impregnación a llenado de poros, las muestras se secaron a temperatura ambiente por 24 h. Para evaluar la retención del HPA en el soporte, los catalizadores se lixiviaron a temperatura ambiente con tolueno bajo agitación continua por dos períodos durante 24 h. Posteriormente, los sólidos fueron secados y calcinados a 150 °C.

Caracterización de los catalizadores

Las propiedades texturales de los catalizadores fueron determinadas por la técnica de adsorción/desorción de nitrógeno a 77K usando un equipo Micromeritics Accusorb 2100E.

Además fueron caracterizados mediante difracción de rayos X empleando un equipo Philips PW-1732, y las condiciones de medida fueron: radiación Cu K_α; filtro de Ni; 30 mA y 40 kV; ángulo de barrido (2θ) desde 5° a 50° y velocidad de barrido, 1° por minuto.

Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en el rango de 200-600 nm, usando un equipo UV-visible Varian Super Scan, equipado con una cámara de reflectancia difusa con superficie interna de $BaSO_4$. Las muestras fueron compactadas en un portamuestra de teflón para obtener un espesor de muestra de 2 mm.

La acidez de los mismos fue medida mediante titulación potenciométrica con *n*-butilamina. Una masa conocida de sólido, suspendida in acetonitrilo Baker, fue agitada durante 3 h. Luego, la suspensión fué titulada con una solución de 0,05 N *n*-butilamina Carlo Erba en acetonitrilo, a una velocidad de flujo de de 0,05 ml/min. La variación del potencial de electrodo fue medida con un pHmetro Instrumentalia digital, usando un electrodo de Ag/ClAg.

Procedimiento general para la síntesis de 4-arilmetiliden-2-feniloxazol-5-onas

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de vidrio a presión atmosférica. El aldehído o la cetona (1 mmol) y ácido hipúrico (1 mmol) fueron disueltos en tolueno (2 ml) y el catalizador (0,0013 mmol / mmol sustrato) fue agregado a la disolución. La mezcla resultante se agitó y se calentó a reflujo durante 5 minutos. A la solución caliente se agregó 1 mmol de anhídrido acético y la mezcla se calentó a reflujo por 1 h adicional. La mezcla de reacción fue enfriada, el catalizador se separó por filtración y el solvente fue removido en vacío. El sólido crudo amarillo, producto de reacción, fue purificado por recristalización en etanol para dar las 4-arilmetiliden-2-feniloxazol-5-onas **[3]**.

Todos los productos fueron caracterizados por comparación (TLC y constantes físicas) con muestras puras preparadas siguiendo el método convencional. Todos los rendimientos fueron calculados a partir de los productos cristalizados.

Los ensayos de reutilización del catalizador fueron realizados después de que el mismo fue separado del medio de reacción por filtración, lavado con tolueno y secado hasta peso constante en tambor con vacío a 40 °C.

Resultados y Discusión

Caracterización de los catalizadores

Como consecuencia del método utilizado para la preparación del soporte, los catalizadores empleados en la síntesis de azlactonas presenta muy baja superficie específica, S_{BET} < 3,6 m^2/g. En la síntesis del soporte SAI-2, la solución de TEOS llena los poros de las partículas de alúmina, y luego al hidrolizarse la sílice precipita y bloquea los poros.

La concentración de los catalizadores preparados fue de 0,10 mmol TPA(MPA)/g soporte. La cantidad de TPA(MPA) removida del catalizador durante el leaching con tolueno a 20 °C fue menor que 0,1 % del contenido inicial. Este resultado indica que los aniones $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ y $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ impregnados en la sílice-alúmina sintetizada son insolubles en tolueno.

Los espectros de reflectancia difusa de ambos catalizadores mostraron una banda en la zona de 200-400 nm, que puede ser asignada a las especies $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ y $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ sin degradar. Como ejemplo el espectro correspondiente al catalizador TPA soportado sobre SAI-2 se observa en la figura 1. Por otra parte, los diagramas de Rayos X de los mismos mostraron las principales líneas de difracción de los heteropoliácidos. En la figura 2 se muestra el diagrama de DRX del MPA soportado sobre SAI-2 como ejemplo.

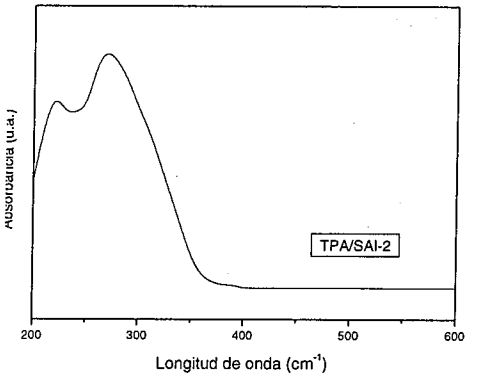


Figura 1. Espectro de reflectancia difusa del catalizador TPA soportado sobre SAI-2.

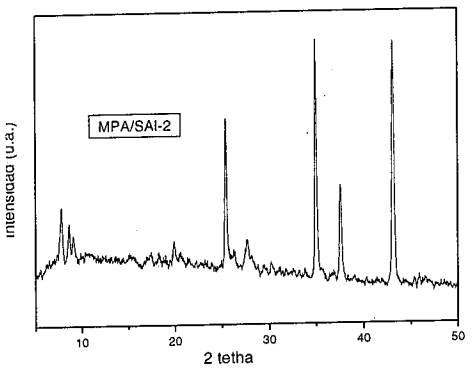


Figura 2. Diagrama de DRX del catalizador MPA soportado sobre SAI-2.

Las curvas de titulación potenciométrica de los catalizadores basados en TPA(MPA) se presentan en la figura 3. Se puede observar que los mismos muestran valores de Ei, potencial de electrodo inicial, de 1040 mV para el catalizador a base de TPA y de 815 mV para el de MPA. Estos valores indican sitios ácidos muy fuertes.

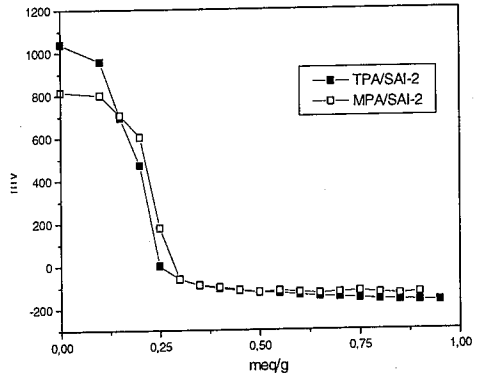


Figura 3. Titulación potenciométrica de los catalizadores MPA y TPA soportados sobre SAI-2.

Mayores detalles sobre la caracterización de los catalizadores empleados en la síntesis de azlactonas se encuentran en un trabajo previo (29).

Síntesis de azlactonas

Se ensayaron diferentes condiciones de reacción, en particular la temperatura, la relación molar de catalizador a reactivo y el tiempo de reacción. Inicialmente la reacción de ciclodeshidratación-condensación fue estudiada usando el benzaldehído **[1a]** como sustrato, empleando MPA/SAI-2 como catalizador (Tabla 1). El mejor resultado se obtuvo llevando a cabo la reacción a 110 °C. En estas condiciones el producto **[3a]** se obtuvo con alta selectividad y prácticamente libre de productos secundarios, en 60 minutos. Similares resultados se obtuvieron usando TPA/SAI-2 como catalizador.

Para una relación molar de MPA/SAI-2 a benzaldehído de 0,13 %, la conversión a 110 °C del benzaldehído **[1a]** en la azlactona **[3a]**, aumenta de 46 a 95 % entre 5 y 60 minutos y, para las mismas condiciones usando TPA/SAI-2 como catalizador, la conversión aumenta de 45 a 96 % para igual incremento del tiempo de reacción.

Tabla 1. Preparación de 4-fenilmetiliden-2-feniloxazol-5-ona (3a) en tolueno a reflujo utilizando MPA/SAI-2.

Entrada	relación molar catalizador /reactivo (%)	Tiempo (min)	Temp (°C)	Rendimiento (%)
1	0,13	5	110	46
2	0,13	30	110	74
3	0,13	60	110	95(95,94)[a]
4	0,65	60	110	95
5	0,13	60	80	85
6	0,13	180	80	86

a Los valores de rendimientos entre paréntesis corresponden a la primera y segunda reutilización del catalizador.

Usando una cantidad equivalente del catalizador HPA y una relación molar de HPA a benzaldehído de 0,65 %, la conversión del benzaldehído observada para MPA/SAI-2 y TPA/SAI-2 fue comparable con el resultado que se obtuvo con una relación molar de 0,13 %. Por otra parte, la reacción de ciclación se llevó a cabo además empleando HPA sin soportar y los resultados fueron comparables.

Las condiciones optimizadas (Tabla 1, entrada 3) se emplearon además para varios aldehídos aromáticos **[1b-1i]**, con rendimientos de la reacción comparables para ambos catalizadores. Los rendimientos obtenidos cuando se utilizó como catalizador TPA/SAI-2 se presentaron en la Tabla 2. En todas las experiencias los productos deseados se obtuvieron con alta selectividad. Cuando los aldehídos **[1]**, el ácido hipúrico **[2]** y el anhídrido acético (en cantidad estequiométrica) fueron tratados con 0,13 % de catalizador (en mmol respecto al sustrato) durante 1 h, se obtuvieron los productos de reacción, 4-arilmetiliden-2-feniloxazol-5-onas **[3]** con rendimientos muy buenos (88-96 %) en la mayoría de los casos. En las mismas condiciones de reacción también fueron probados dos compuestos carbonílicos alifáticos, ciclohexanona y crotonaldehído, obteniéndose las correspondientes azlactonas con muy buenos rendimientos, 80 y 87 % respectivamente.

Se ensayaron otros aldehídos alifáticos y cetonas, como acetaldehído, propanal y acetona, en tales experimentos los rendimientos de azlactonas fueron bajos (< 30 %).

En general las reacciones que involucraron catalizador soportado en sílice-alúmina dieron rendimientos similares a aquellos obtenidos usando catalizador bulk. Sin embargo, el uso de los HPA soportados permite la fácil separación y recuperación del catalizador para su inmediata reutilización, sin observarse disminución de su actividad catalítica. Para los ejemplos verificados, los rendimientos fueron prácticamente semejantes luego de tres ciclos.

Tabla 2. Preparación de 4-arilmetiliden-2-feniloxazol-5-onas **[3]** en tolueno a reflujo TPA/SAI-2.

Entrada	Aldehído	Rendimiento [3](%)	p. f. (°C)
1	1a	96	168-69
2	1b	94	210-11
3	1c	90	140-42
4	1d	90	158-60
5	1e	93	187-88
6	1f	70	164-65
7	1g	93	244-45
8	1h	88	187-89
9	1i	89	170-71

Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que las 4-arilmetiliden-2-feniloxazol-5-onas pueden ser sintetizadas por la reacción de Erlenmeyer, partiendo de aldehídos aromáticos, ácido hipúrico y cantidad estequiométrica de anhídrido acético en tolueno a reflujo, usando como catalizadores ácidos molibdofosfórico o tungstofosfórico soportados en mezcla de sílice-alúmina obtenida por el método de sol-gel. Las reacciones son limpias, se llevan a cabo en forma muy simple y los rendimientos, son de muy buenos a excelentes. Un aldehído alifático y una cetona también formaron las azlactonas correspondientes.

La posibilidad de reutilización del catalizador y el aislamiento sencillo son ventajas notables, a comparación del uso de catalizadores tradicionales. En conclusión, con rendimientos altos en condiciones suaves, el procedimiento que describimos es un método útil para la preparación de azlactonas.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo económico de CONICET (Argentina) y Universidad Nacional de La Plata.

Referencias Bibliográficas

1. H.E. Carte in *Organic Reactions*, J. Wiley, Ed.; New York, **1947**; Vol 3, 198.
2. A. Boruah; P.P. Baruah; J.S. Sandhu *J. Chem. Research (S)* **1998,** 614.
3. M. Fred; M.R. Pavia *Synthesis* **1988**, *12*, 1659.
4. R.B. Bates; K.D. Janda *Synthesis* **1984,** *4*, 310.
5. N.J.P. Subhashini; P. Hanumanthu *Indian J. hem. Sect B* **2000,** *39 (3)*, 198.
6. A.H. Bhatt; K.A. Parikh; A.R. Parikh *Indian, J. Chem. Sec B* **2000,** *38 (5)*, 628.
7. M.R. Liubeznova; E.L. Karpeiskaya; E.I. Klavunovskii *Bull. Acad. Sci. USSR* **1990,** *39 (4.1)*, 731.
8. G.V. Chel'tsova; E.L. Karpeiskaya; E.I. Klavunovskii *Bull. Acad. Sci. USSR* **1989,** *38 (5.2)*, 1014.
9. W. Steglich; P. Gruber *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1971,** *10 (9)*, 655.
10. J. Zimmermann; K. Bittner; B. Stark; R. Mulhaupt *Biomaterials* **2002,** *23*, 2127.
11 E. Baltazzi; R. Robinson *Chem. Ind(London)* **1954**, 191.
12 G.V. Boyd; and P.H. Wright *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1972**, *1*, 909.
13 Y.S. Rao *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 722.
14 P.S. Rao; R.V. Venkatratnam *Indiam J. Chem.* **1994**, *33B*, 984.
15 F.M.F. Chen; K. Kuroda; N.L. Benoiton *Synthesis* **1979**, 230.
16 Baltazzi E. Davis, E. A. Chem. And Ind (London) 1962, 929.
17 J. Kashyap; A.B. Chetry; P.J. Das *Synthetic Commun.* **1998**, *28 (22)*, 4181.
18 A.K. Monk; D. Sarapa; R.S. Mohan *Synthetic Commun.* **2000,** *30 (17)*, 3167.
19 P. Satya; N. Puja; G. Rajive; A. Loupy *Tetrahedron Letters* **2004**, 425.
20 Y.W. Daqing Shi; Z. Lu; G. Dai *Synthetic Commun.* **2000,** *30 (4)*, 707.
21. P. Vázquez; M. Blanco; C. Cáceres *Catalysis Letters* **1999**, *60*, 205.
22. L. Pizzio; C. Cáceres; M. Blanco *Appl. Catal. A: General* **1998,** *167*, 283.
23. L. Pizzio; P. Vázquez; C. Cáceres; M. *Blanco Catal. Lett.* **2001,** *7,7* 233.
24. J. Vital; A. Ramos; I. Silva; J. Castanheiro; M. Blanco; C. Cáceres; P. Vázquez; L. Pizzio; H. Thomas *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001,** 135, 234.
25. P. Villabrille; P. Vázquez;. C. Cáceres; M. Blanco *J. Colloid Interf. Sci.* **2002,** *251*, 151.

26. K. Tanabe; M. Itoh; K. Morishige; H. Hattori in *Preparation of catalysts*. B. Delmon et al, Ed.; Elsevier. Amsterdam, **1976**; 65.
27. H. Kung *J. Solid State Chem.* **1984,** *52*, 191.
28. G. Romanelli; P. Vázquez; L. Pizzio; N. Quaranta; J. Autino; M. Blanco; C. Cáceres *Appl. Catal A: Gen.* **2004,** *261*, 163.
29. G.P. Romanelli; P.G. Vázquez; L.R. Pizzio; C.V. Cáceres; M.N. Blanco; J.C. Autino *Synth Commun.* **2003**, *33*, 1359.
30. P. Vázquez; L. Pizzio; G. Romanelli; J. Autino; C. Cáceres; M.N. Blanco *Appl. Catal. A: Gen.* **2002,** *235*, 233.
31. H. Susuky; H. Saito *J. Ceram. Soc. Jpn. Inst.* **1987,** *95*, 654.

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

Síntesis de hidrotalcitas en presencia de microondas de potencia variable

José Angel Rivera[1], Geolar Fetter[1*], P. Bosch[2]

1.- Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas, 72570 Puebla, PUE, México. geolarfetter@yahoo.com.mx
2.- Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, 04510 México D. F., México

Resumen-Abstract

El método de síntesis de hidrotalcitas por irradiación de microondas en la etapa de tratamiento hidrotérmico presenta ventajas en relación al método convencional. Los tratamientos a altas temperaturas en autoclaves son así eliminados y los tiempos de reacción son considerablemente reducidos. Sin embargo, para controlar este tipo de síntesis se debe estudiar el efecto de varios parámetros de síntesis, sobretodo en el método por irradiación de microondas, donde se necesita conocer la influencia de parámetros como intensidad de las microondas, naturaleza de los aniones y cationes, concentración de las soluciones, sobre las propiedades de estos materiales. El entendimiento del efecto de estos parámetros podrían promover un control de las características estructurales y morfológicas de estos materiales. En este trabajo se estudia el efecto de la potencia de las microondas en las propiedades de dos tipos de hidrotalcitas de composiciones Mg/Al y Zn-Mg/Al.

Hydrotalcite synthesis method has been significantly improved substituting the conventional hydrothermal treatment step by microwave irradiation. The autoclave high temperature treatment is, in this way, avoided and the long crystallization time is substantially reduced. However, to control this synthesis procedure the effect of the various parameters, which determine the synthesis has to be studied. In the microwave irradiated synthesis, correlations between the characteristics of the obtained hydrotalcite-like compounds and the microwave intensity, the anion and cation nature, the concentration of the solutions, among others, have not been established or carefully studied. The understanding of these parameters should provide a control on the structural and morphological characteristics of the materials. In this work, the effect of the microwave power on the characteristics of a Mg/Al and a Zn-Mg/Al-hydrotalcite-like compounds is presented and discussed.

Introducción

Los compuestos tipo hidrotalcita (CTH), comúnmente conocidas como hidrotalcitas, son arcillas aniónicas. Su fórmula es:

$$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2](A^{m-})_{x/m}.nH_2O$$

en donde M^{2+} es un catión divalente, M^{3+} un catión trivalente y A es un anión de compensación con carga m- como CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^- o NO_3^-. La relación molar queda entonces dada por x (1-3). En trabajos previos hemos discutido las ventajas de la irradiación con microondas en la síntesis de hidrotalcitas (4-6). Este método de síntesis reduce el tiempo y la temperatura de cristalización.

Sin embargo, el control de la síntesis depende de innumerables parámetros, uno de ellos es la potencia de la irradiación con microondas. Sólo el control de estas variables permitirá obtener hidrotalcitas con estructuras y morfologías adecuadas. En este estudio se establecen correlaciones entre las características de las hidrotalcitas obtenidas y la potencia de las microondas.

Experimental

Síntesis

Las muestras de hidrotalcita de magnesio y aluminio se sintetizaron a partir de soluciones 3.3 molar de nitratos de magnesio y de aluminio (Aldrich) y una solución 1.86 molar de hidróxido de sodio. En la coprecipitación, el flujo de cada solución se ajustó para que el pH permaneciera constante e igual a 13. Las cantidades de reactivo utilizadas corresponden a una relación molar Mg/Al de 3. El precipitado se trató en una

autoclave (MIC-I, Sistemas y Equipos de Vidrio S.A. de C.V.) por 10 minutos, a una frecuencia de 2.45 GHz y potencias de 200, 400 y 600 W. La temperatura del autoclave se fijó a 80°C.

Las hidrotalcitas de zinc magnesio y aluminio se sintetizaron a partir de soluciones 4.6 molar de nitratos de zinc, de magnesio y de aluminio (Aldrich) y una solución 1.86 molar de hidróxido de sodio. En la coprecipitación, el flujo de cada solución se ajustó para que el pH permaneciera constante e igual a 13. Las cantidades de reactivo utilizadas corresponden a relaciones molares Zn+Mg/Al de 3 y Zn/Mg de 1. El precipitado se trató tal y como se describió anteriormente.

Todas las muestras se lavaron con agua destilada hasta un pH de 10 y se secaron en una estufa a 70°C. Luego, una parte de las muestras se calcinó a 450°C/4 horas en aire para comparar el efecto de la calcinación en la estabilidad térmica.

Caracterización

Difracción de rayos X: Para identificar los compuestos cristalinos y determinar las distancias interlaminares, se utilizó un difractómetro Siemens D5000 acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre. Con un monocromador de haz difractado se seleccionó la radiación Kα.

Espectroscopia infrarroja (IR): Para comprobar la presencia de nitratos interlaminares o de otros grupos funcionales se midieron los espectros FTIR en el intervalo 4000-400 cm^{-1} con un equipo Magna-IR Spectrometer 550 Nicolet.

Microscopía electrónica de barrido: La morfología de los materiales obtenidos se comparó por microscopia electrónica de barrido con un microscopio LEICA, Stereoscan 440 a varias amplificaciones.

Resultados y Discusión

Hidrotalcitas Mg/Al:

Muestras no calcinadas: Los patrones de difracción de rayos de las muestras tratadas con microondas a 200, 400 y 600 W muestran que las hidrotalcitas obtenidas son puras y cristalinas, Figura 1. En todos los casos las distancias interplanares en la dirección 003 fueron iguales (7.74 -7.78 Å) y corresponden a la intercalación de nitratos (1). Hay que hacer notar que la distancia interlaminar queda determinada por el ion más grande intercalado, es decir que iones más pequeños como los carbonatos pueden estar presentes (2).

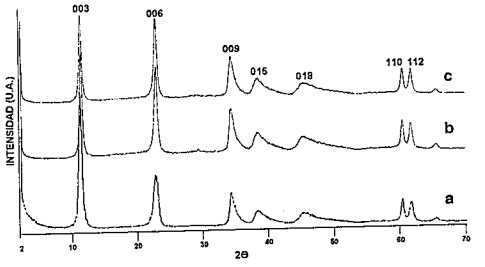


Figura 1. Difractogramas de rayos X de las muestras no calcinadas: tratadas a 200 W (a), 400 W (b) y 600 W (c).

En la Figura 2 se muestra el espectro IR de la muestra tratada a 200 W en donde se observa la banda característica de los carbonatos a 1365 cm^{-1}, confirmando así la presencia de estos iones además de los nitratos, bandas IR a 1385 y 835 cm^{-1}. Los espectros de las demás muestras son similares (no presentadas aquí). La banda a 3490 cm^{-1} se atribuye a los grupos OH de la estructura y la banda a 1648 cm^{-1} a los grupos OH del agua (7).

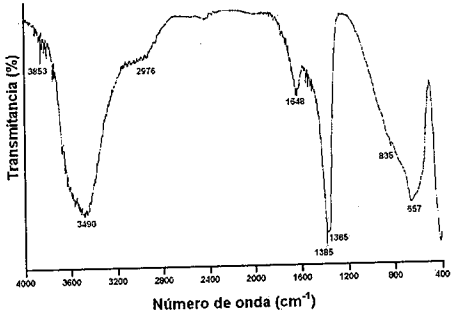


Figura 2. Espectro infrarrojo de la muestra no calcinada tratada a 200 W.

Las Figuras 3, 4 y 5 comparan la morfología de las partículas obtenidas en cada caso. La muestra tratada a 200 W está constituida por aglomerados grandes relativamente regulares de unos 70 µm en cambio las otras dos muestras contienen más partículas pequeñas

entre 10 y 60 µm. En efecto, por DRX se observa (Figura 1) a partir de las intensidades relativas de los picos 003 y 006, un mejor orden en el apilamiento de las láminas en la muestra tratada a 200 W que en las muestras tratadas a 400 y 600 W. Un efecto mayor en la turbostaticidad (muestras 400 y 600 W) ocasiona una mayor tensión en la red ocasionando la formación de partículas pequeñas (8).

Figura 3. Micrografía de barrido de la muestra Mg/Al irradiada a 200 W y sin calcinar (x300).

Figura 4. Micrografía de barrido de la muestra Mg/Al irradiada a 400 W y sin calcinar (x100).

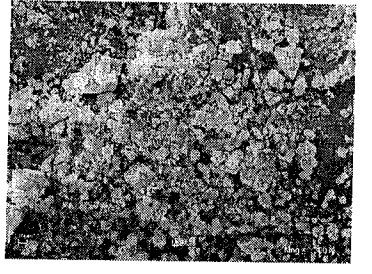


Figura 5. Micrografía de barrido de la muestra Mg/Al irradiada a 600 W y sin calcinar (x300).

Muestras calcinadas: Con la calcinación se forman pequeñas cantidades de MgO en las muestras tratadas a 400 y 600 W aunque el principal componente sigue siendo la hidrotalcita. En cambio, en la muestra tratada a 200 W el componente mayoritario resultó ser el MgO y sólo se observa un pequeño porcentaje de hidrotalcita, Figura 6. A mayor potencia más estable térmicamente resulta la hidrotalcita, dado que a la temperatura de calcinación de 450°C, gran parte de los compuestos tipo hidrotalcita (400 y 600 W) no se destruyen, mientras que a 200 W prácticamente todo el CTH se convierte en óxidos. En función de la potencia, el arreglo de aluminios y magnesios se homogeneiza para alcanzar una menor tensión. En efecto, las microondas promueven una mejor difusión de los iones trivalentes respecto a los divalentes (9, 10) y si la potencia no es suficiente se genera una segregación, caso de la muestra tratada a 200 W en vez de una distribución regular, muestras tratadas a 400 y 600 W.

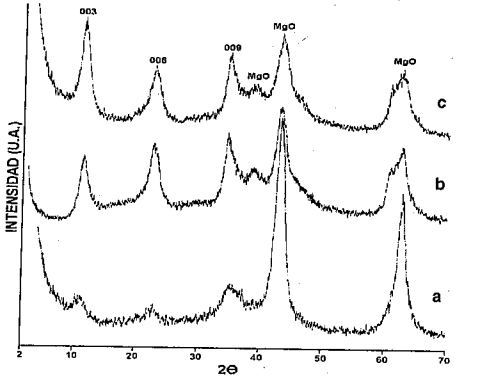


Figura 6. Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas: tratadas a 200 W (a), 400 W (b) y 600 W (c).

Hidrotalcitas Zn-Mg/Al:

Muestras no calcinadas: En los patrones de difracción de rayos X de las muestras preparadas a 200, 400 y 600 W (Figura 7) se comprueba la formación de compuestos tipo hidrotalcita muy cristalinos además de ZnO. La distancia interplanar en la dirección 003, en este caso, fue de 7.6 Å en todas las muestras, es decir que tomando en cuenta el error experimental es igual a la que obtuvimos con las hidrotalcitas Mg/Al, por lo tanto los iones interlaminares son nitratos y carbonatos. Hay que recalcar aquí que cuando esta misma hidrotalcita se prepara por métodos convencionales no se forma óxido de zinc. La irradiación con microondas una vez más

propicia la difusión de ciertos iones. En este caso se favorece la reacción del aluminio con el magnesio, segregado al zinc. En efecto, si bien tanto el magnesio como el zinc son divalentes el zinc es mayor y su peso atómico es más de dos veces superior. Por lo tanto las muestras están constituidas de hidrotalcita mayoritariamente Mg/Al y de ZnO que crecieron independientemente.

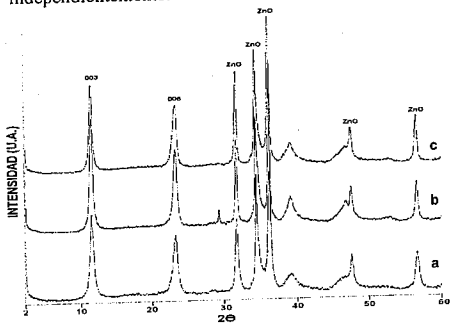


Figura 7. Difractogramas de rayos X de las muestras no calcinadas: tratadas a 200 W (a), 400 W (b) y 600 W (c).

Muestras calcinadas: Con la calcinación, los picos de difracción del ZnO (Figura 8) permanecieron inalterados mientras que los de la hidrotalcita disminuyeron dando origen a picos anchos y poco intensos de MgO, independientemente de las condiciones de síntesis (potencia). Como la mayor parte del Zn cristaliza en forma de ZnO la hidrotalcita obtenida tiene una relación M^{2+}/Al muy baja, por lo tanto la tensión en la red es extrema y los cristales, de por sí, son inestables térmicamente.

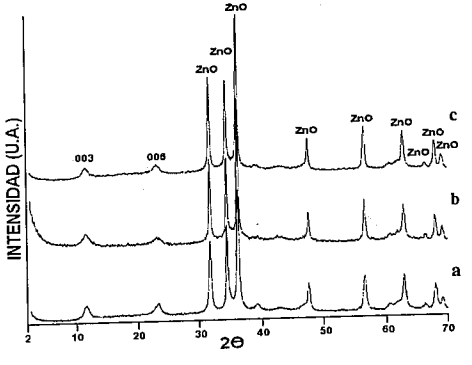


Figura 8. Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas: tratadas a 200 W (a), 400 W (b) y 600 W (c).

Conclusiones

Las hidrotalcitas preparadas en presencia de microondas de potencia variable presentaron las siguientes propiedades:

A mayor potencia, mayor estabilidad térmica en las muestras tratadas a 400 y 600 W, dado que los CTH casi no se destruyen a 450°C. La muestra tratada a 200 W se transforma en MgO casi totalmente a esta temperatura.

El tamaño de partícula de la muestra tratada a 200 W para composición Mg/Al es superior a la de las otras dos irradiaciones.

Si se incluye zinc en la preparación estos efectos pasan a segundo término debido a que las hidrotalcitas obtenidas son altamente inestables. En efecto el zinc forma preferentemente ZnO. Atribuimos esta segregación a la irradiación con microondas.

Agradecimientos

Agradecemos a L. Baños y a J. Guzmán su trabajo técnico en difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido. Se reconoce el apoyo financiero por parte de CONACYT (proyecto 44253-Q).

Referencias Bibliográficas

1. F. Cavani; F. Trifiro; A. Vaccari *Catal. Today*, **1991,** 11, 173.
2. F. Trifiro; A. Vaccari, in *Supramolecular Chemistry: Two- and Three- Dimensional Inorganic Networks,* G. Alberti and T. Bein, Ed.; Pergamon, Oxford, **1996**, Vol. 7, Chap. 8, 251-261.
3. V. Rives; M.A. Ulibarri *Coordination Chemistry Reviews* **1999,** 181, 61.
4. G. Fetter; F. Hernández; M. Maubert; V. H. Lara; P. Bosch *J. Porous Materials* **1997,** 4, 27.
5. D. Tichit; A. Rolland; F. Prinetto; G. Fetter; M. J. Martinez-Ortiz; M. A. Valenzuela; P. Bosch *J. Mater. Chem.* **2002,** 12, 3832.
6. B. Zapata; P. Bosch; G. Fetter; M. A. Valenzuela; J. Navarrete; V.H. Lara *J. Inorganic Mater.* **2001,** 3, 23.
7. T. Lopez; P. Bosch; M. Asomoza; R. Gomez; E. Ramos *Mater. Lett.* **1997,** 31, 311.
8. P. Souza Santos, Ciencia e Tecnologia de Argilas, Edgard Blücher Ltda, Sao Paulo, 1992.
9. P. Lidström; J. Tierney; B. Wathey; J. Westman *Tetrahedron* **2001**, 57, 9225.
10. L. Perreux; A. Loupy *Tetrahedron* **2001,** 57, 9199.

13 º Congresso Brasileiro de Catálise

3º Congresso de Catálise do Mercosul

Síntesis de valiosas cetonas α,β-insaturadas sobre catalizadores basados en MgO promovido con Li.

Verónica K. Díez*, Isaac J. Barcarolo, Carlos R. Apesteguía y J. Isabel Di Cosimo.

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:
verodiez@fiqus.unl.edu.ar

Resumen-Abstract

Se estudió a 353 K la condensación de citral con acetona en fase líquida para producir pseudoiononas (PS) sobre catalizadores de MgO promovido con Li^+. Los catalizadores Li/MgO-x con diferentes contenidos de Li^+ se prepararon por impregnación de MgO. Las propiedades texturales de los mismos se determinaron por fisisorción de N_2 a 77 K. La densidad y naturaleza de los sitios básicos superficiales se investigaron por desorción a temperatura programada de CO_2 preadsorbido y por espectroscopía infrarroja utilizando CO_2 como molécula sonda. La caracterización estructural de los sólidos se realizó por difracción de rayos X. La adición de Li^+ al MgO aumentó tanto la densidad superficial de los sitios básicos OH^- y O^{2-}, como la velocidad de formación de PS respecto del MgO puro. Relacionando los datos de actividad catalítica con la naturaleza, fuerza y densidad de los sitios activos básicos, se concluyó que la formación de PS se llevaría a cabo preferencialmente sobre grupos OH^- superficiales formados durante la calcinación del catalizador o en el transcurso de la reacción a partir de aniones O^{2-} superficiales.

The liquid-phase aldol condensation of citral with acetone to produce pseudoionones (PS) was studied at 353 K on Li-promoted MgO. Li/MgO catalysts with different amounts of Li^+ were prepared by impregnation of MgO. Catalyst textural properties were determined by N_2 physisorption at 77 K. The density and nature of surface basic sites were investigated by temperature programmed desorption of preadsorbed CO_2 and by infrared spectroscopy using CO_2 as a probe molecule. The structural characterization of the solids was carried out by X-ray diffraction. The Li^+ addition to MgO increased both the surface density of OH^- and O^{2-} basic sites and the PS formation rate as compared to pure MgO. By relating the activity for PS synthesis with the nature, strength and density of active basic sites, we concluded that the formation of PS would take place preferentially on surface OH^- groups formed during catalyst calcination or in situ, during reaction from O^{2-} anions.

Introducción

Las reacciones de condensación aldólica de aldehídos y cetonas poseen numerosas aplicaciones en síntesis orgánica ya que permiten generar nuevos enlaces C-C protegiendo el grupo funcional de los mismos. En particular, la condensación de citral con acetona sobre catalizadores básicos para obtener pseudoiononas (PS) tiene un importante interés comercial. Las PS, en efecto, son precursores acíclicos de la α- y β-iononas, ampliamente utilizadas en las industrias de fragancias y fármacos, respectivamente. Actualmente, las PS se obtienen comercialmente empleando bases diluidas ($NaOH$, $Ba(OH)_2$, $LiOH$, alcóxidos alcalinos) como catalizadores (1,2), las cuales son altamente corrosivas y de difícil eliminación, provocando problemas ambientales. El reemplazo de estos procesos dañinos para el medio ambiente, por otros equivalentes económicamente que utilicen catalizadores sólidos es altamente deseable. Sin embargo, existen muy pocos antecedentes bibliográficos que estudien la obtención de PS a través de un proceso heterogéneo (3,4,5,6).

En este trabajo, se estudió la síntesis de PS sobre catalizadores sólidos básicos de MgO promovido con cationes Li^+. El objetivo fue determinar las condiciones operativas óptimas para obtener PS y además dilucidar la

naturaleza y fuerza de los sitios básicos que promueven selectivamente esta reacción de condensación.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Se preparó inicialmente MgO de alta área por rehidratación de MgO comercial (7). Este material fue promovido con diferentes cantidades de Li^+ usando la técnica de impregnación a humedad incipiente. El metal alcalino se incorporó al MgO utilizando soluciones acuosas de LiOH que tienen la concentración requerida para obtener muestras con 0.13, 0.3 y 0.5% en peso de Li^+. Luego de la impregnación, todas las muestras se secaron a 353K y finalmente se calcinaron en N_2 a 773 K durante 18 h. Estas muestras se identificaron como Li/MgO-1 (0.13% Li^+), Li/MgO-2 (0.3% Li^+) y Li/MgO-3 (0.5% Li^+).

Caracterización textural, estructural y de las propiedades básicas superficiales

La carga de Li de las muestras Li/MgO-x se analizó por espectroscopía de absorción atómica (AAS). Las superficies específicas BET (Sg) se determinaron por adsorción de N_2 a 77 K en un sortómetro Nova-1000 Quantachrom.

Las propiedades estructurales de las muestras sólidas se determinaron por difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro Shimadzu XD-D1.

La densidad de sitios básicos de los catalizadores (n_b) se midió por desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD). Las muestras se pretrataron in situ en corriente de N_2 a 773 K, se enfriaron hasta temperatura ambiente y fueron expuestas a una corriente de 3% de CO_2 en N_2 hasta lograr la saturación de la superficie (5 min). El CO_2 débilmente adsorbido fue removido por barrido en corriente de N_2. Finalmente, se aumentó la temperatura hasta 773 K a una velocidad de 10 K/min. El CO_2 desorbido se convirtió en CH_4 en un metanador catalítico y posteriormente se analizó con un detector FID.

La naturaleza química y fuerza de los sitios básicos se investigó por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de CO_2 preadsorbido. Las muestras se trataron en vacío a 773 K, se enfriaron a temperatura ambiente y posteriormente fueron expuestas a 40 Torr de CO_2. El CO_2 fisisorbido se eliminó por evacuación a temperatura ambiente. Posteriormente, se realizaron tratamientos sucesivos de calentamiento y evacuación a temperaturas crecientes de 373, 473 y 573 K. Luego de cada tratamiento se tomaron espectros a temperatura ambiente usando un espectrómetro FTIR Shimadzu 8500. La escala de absorbancia se normalizó a pastillas de 20 mg.

Experiencias catalíticas

La reacción de condensación de citral (BASF, 47% de geranial y 53 % de neral) con acetona se llevó a cabo a 353 K y presión autógena (250 kPa) en un reactor PARR discontinuo tipo autoclave, agitado mecánicamente y alimentado con una mezcla de relación molar Acetona/Citral=49 y una relación másica catalizador/(citral+acetona)=1%. Antes de las experiencias catalíticas las muestras fueron tratadas en flujo de N_2 a 773 K durante 2 h con el objeto de eliminar agua y dióxido de carbono. La masa de catalizador utilizada en las experiencias fue de 500 mg.

Los productos de la reacción se analizaron por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Varian Star 3400 CX equipado con detector de ionización de llama y columna capilar Carbowax Amine 30 M. Se utilizó n-octanol como estándar interno. Se extrajeron del reactor 13 muestras a lo largo de 6 h de reacción. El principal producto de la conversión de citral fue la pseudoionona, PS (isómeros cis y trans), detectándose además trazas de compuestos pesados no identificados probablemente provenientes de la autocondensación del citral. Se obtuvieron además productos de la reacción de autocondensación de acetona (diacetona alcohol y óxido de mesitilo).

Resultados y Discusión

Caracterización de los catalizadores basados en Mg.

Los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica, textural y estructural de los catalizadores estudiados se presentan en la Tabla 1. Como puede apreciarse, la promoción del MgO con litio disminuye la superficie específica del catalizador. Este efecto ya había sido observado anteriormente en catalizadores similares (7,8) y puede atribuirse a un bloqueo parcial de los poros producido por la fusión, durante la etapa de calcinación, de la sal de litio (LiOH) empleada en la preparación.

El análisis por XRD de los catalizadores Li/MgO-x muestra que los mismos presentan una única fase cristalina de MgO periclase (ASTM 4-0829), no

Tabla 1: Caracterización fisicoquímica, textural y estructural de los catalizadores Li/MgO-x y MgO.

Catalizador	Contenido de Li^+[a]		S_g	Análisis por XRD	
	(%)	(% molar)	(m^2/g)	Fase detectada	Parámetro de red, *a* (Å)
MgO	0.00	0.00	155	MgO periclase	4.199
Li/MgO-1	0.13	0.75	138	MgO periclase	4.201
Li/MgO-2	0.30	1.76	106	MgO periclase	4.213
Li/MgO-3	0.50	2.88	99	MgO periclase	4.208

[a] por AAS.

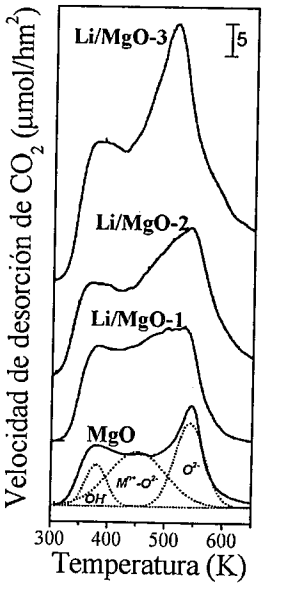


Figura 1. Perfiles de desorción de CO_2 de MgO y catalizadores Li/MgO-x.

detectándose ninguna fase de Li. A partir de los difractogramas se calculó para todas las muestras estudiadas, la constante de celda unitaria (*a*) del MgO que posee simetría cúbica centrada en las caras. El objetivo de esta determinación fue analizar si la adición de Li^+ al MgO origina modificaciones estructurales al mismo. En efecto, el radio iónico del Li^+ (r_{Li+} = 0.60 Å) es ligeramente menor que el del Mg^{2+} (r_{Mg2+} = 0.65 Å), lo que podría provocar una sustitución del Mg^{2+} por el Li^+ en la red del MgO trayendo aparejado una contracción de la celda unitaria. Asimismo, la sustitución de un catión divalente por uno monovalente podría causar la aparición de vacancias aniónicas fuertemente básicas en la estructura del óxido promovido. Los valores de *a* obtenidos se presentan en la Tabla 1. Como puede apreciarse, este parámetro de red prácticamente no varía al promover el MgO con cargas de Li que oscilan entre 0.13 y 0.5% en peso, indicando que la adición de Li^+ al MgO no produce modificaciones estructurales apreciables por XRD y que por lo tanto, el promotor se encuentra preferentemente en la superficie del MgO.

Las propiedades básicas de los catalizadores de MgO promovido con cantidades crecientes de Li^+ se investigaron por TPD de CO_2. La velocidad de desorción de CO_2 en función de la temperatura se presenta en la Figura 1. La densidad total de sitios básicos (n_b) fue determinada por integración de los perfiles de TPD de CO_2 y se presentan en la Tabla 2. Como puede apreciarse la promoción con Li^+ produce un aumento en la densidad de sitios básicos del MgO puro, de manera que a mayor contenido de Li^+, mayor es el valor de n_b.

La complejidad de los perfiles de TPD de CO_2 (Figura 1) sugiere la existencia de superficies catalíticas no uniformes, conteniendo más de un tipo de sitio básico. Utilizando la técnica de FTIR de CO_2 preadsorbido a

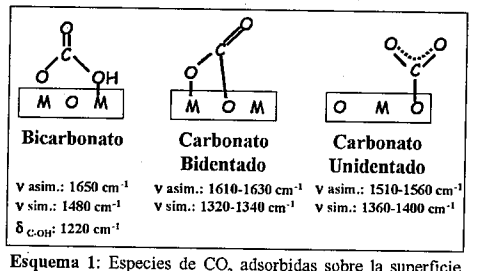
Tabla 2: Propiedades básicas superficiales del MgO y los catalizadores Li/MgO-x.

Catalizador	Densidades de sitios básicos[a] (µmol/m^2)			
	Total n_b	Débil[b] n_{OH}	Mediana[b] n_{MO}	Fuerte[b] n_O
MgO	3.6	0.5 (13.9)	1.7 (47.8)	1.4 (38.3)
Li/MgO-1	5.6	0.8 (14.8)	2.4 (43.4)	2.3 (41.8)
Li/MgO-2	7.9	1.0 (13.0)	2.6 (33.9)	4.3 (53.1)
Li/MgO-3	11.8	1.2 (10.9)	2.1 (18.7)	8.5 (70.4)

[a] por TPD de CO_2
[b] El porcentaje de contribución de cada pico está entre paréntesis.

temperatura ambiente y desorbido a temperaturas crecientes se demostró la existencia de tres especies de CO_2 retenidas sobre la superficie de los catalizadores: carbonato unidentado, carbonato bidentado y bicarbonato, cuyos valores de número de onda (v) de las bandas características se presentan en el Esquema 1. La formación del carbonato unidentado requiere aniones oxígeno (O^{2-}) de baja coordinación; el carbonato bidentado se forma sobre pares ácido-base metal-oxígeno (M^{n+}-O^{2-}, M = Mg^{2+}, Li^+) y la formación de la especie bicarbonato involucra a grupos OH^- superficiales (9,10).

En la Figura 2 se presentan los espectros infrarrojos obtenidos para el MgO y los catalizadores Li/MgO-x, al adsorber CO_2 a temperatura ambiente y desorberlo a temperaturas crecientes. Como puede observarse, la especie bicarbonato ($\delta_{C\text{-}OH}$ =1220 cm^{-1}) desaparece de la superficie luego de evacuar a 373 K, indicando que los OH^- son sitios básicos débiles. En contraste, los carbonatos unidentado (ν_{asim}=1510-1560 cm^{-1}; ν_{sim}=1360-1400 cm^{-1}) y bidentado (ν_{asim}=1610-1630 cm^{-1}; ν_{sim}=1320-1340 cm^{-1}) permanecen en la superficie aún luego de evacuar a 573 K, por lo que estas especies se atribuyen a la adsorción de CO_2 sobre sitios de alta y mediana fuerza básica, respectivamente (11). Además, observando comparativamente los espectros infrarrojos (Figura 2), puede verse que a medida que aumenta la carga de Li^+ en las muestras, aumenta la proporción de la especie carbonato unidentado a expensas de una disminución de los carbonatos bidentados, de modo que sobre el óxido Li/MgO-3 la especie unidentada es



Esquema 1: Especies de CO_2 adsorbidas sobre la superficie de los óxidos basados en Mg.

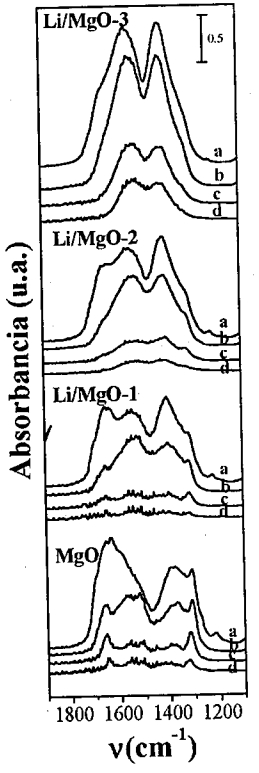


Figura 2: Espectros FTIR de CO_2 adsorbido sobre catalizadores Li/MgO-x luego de evacuar a temperaturas crecientes: a, temperatura ambiente; b, 373 K; c, 473 K; d, 573 K.

mayoritaria. Estos resultados concuerdan con los informados por Kanno y Kobayashi (11), quienes encontraron que la promoción de MgO con cationes Li^+ produce un notable aumento en la intensidad de las bandas asignadas al carbonato unidentado, siendo este efecto aun más evidente a mayores cargas de Li.

La deconvolución de los perfiles de TPD de CO_2, realizada en base a la información suministrada por las medidas de FTIR, permitió cuantificar así la densidad de tres sitios básicos de diferente naturaleza química y fuerza: iones O^{2-} de baja coordinación, fuertemente básicos (n_O), O^{2-} en pares metal-oxígeno de mediana fuerza básica (n_{MO}) y grupos OH^- débilmente básicos (n_{OH}). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2. Como puede observarse, la densidad de sitios fuertemente básicos (pico de alta temperatura en los perfiles de desorción de CO_2) crece considerablemente a medida que aumenta el contenido de Li^+ en el catalizador, en concordancia con el aumento de intensidad de la banda correspondiente a carbonatos unidentados determinada por FTIR (Figura 2). La densidad de sitios débilmente básicos (n_{OH}) también crece con la carga de Li^+ en la muestra, aunque en forma menos marcada. Estas observaciones experimentales sugieren que la adición al MgO de cantidades crecientes de cationes Li^+ incrementa la basicidad superficial promedio del óxido debido fundamentalmente a la generación de sitios fuertemente básicos y a la disminución de la proporción relativa de sitios de fuerza básica intermedia. Estos resultados indicarían una alta dispersión del Li_2O (más básico que el MgO) en la superficie del óxido promovido que bloquearía parcialmente los sitios de mediana fuerza Mg^{2+}-O^{2-} mayoritariamente presente sobre MgO sin promover (Tabla 2). En efecto, la carga parcial del oxígeno calculada por el método de Sanderson (12) en el Li_2O (q_O = -0.8) es mayor que la del oxígeno en el MgO (q_O = -0.5) y por ende la basicidad del anión O^{2-} resulta superior en el Li_2O comparado con el MgO.

Por otro lado, la formación de sitios O^{2-} fuertes o de baja coordinación, pareciera estar asociada a la generación de grupos OH^- superficiales. En trabajos previos (8) donde se efectuaron medidas de FTIR de CO_2 preadsorbido sobre MgO calcinado a diferentes temperaturas, se encontró que cuanto menor era la temperatura de calcinación, mayor era la proporción de sitios fuertes (aniones O^{2-}) y de sitios débiles OH superficiales y que este efecto era acompañado por una disminución de sitios de mediana fuerza. Esta misma asociación entre sitios de diferente fuerza básica parece tener lugar en los óxidos promovidos con Li. Además, es evidente que cuanto mayor es la carga metálica de Li^+ más favorecido está este proceso.

Condensación aldólica de citral con acetona.

En general, las condensaciones aldólicas pueden ser promovidas tanto por catalizadores básicos como ácidos. Con el objeto de evaluar los requerimientos de los sitios activos involucrados específicamente en la reacción de condensación de citral con acetona para sintetizar PS, se realizaron ensayos catalíticos iniciales utilizando sólidos con diferentes propiedades ácido-base (Zeolita H-Beta, Al_2O_3, $Mg(OH)_2$, hidroxicarbonatos de Mg-Al, MgO, óxidos mixtos de Mg-Al y catalizadores de MgO promovido con Li). Los resultados obtenidos mostraron que sólo los óxidos MgO y Li/MgO constituyen materiales promisorios para la síntesis de PS en fase líquida heterogénea, ya que exhibieron altas conversiones iniciales e importantes rendimientos a PS. Teniendo en cuenta esos resultados preliminares, se investigó el efecto de la variación del contenido de Li^+ de los catalizadores Li/MgO-x, sobre la actividad y selectividad en la reacción de condensación de citral con acetona. Los

Tabla 3: Resultados catalíticos obtenidos sobre óxidos Li/MgO-x y MgO puro.

Catalizador	Conversión de citral[a], X_C (%)	Rendimiento a PS, η_{PS} (%)	
		1.2 h	6 h
MgO	67.0	62.1	81.6
Li/MgO-1	73.1	70.7	85.2
Li/MgO-2	77.6	74.5	92.8
Li/MgO-3	78.0	75.4	92.2

[a] a 1.2 h de reacción.

resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3. Como puede apreciarse, la promoción con cantidades crecientes de Li^+ incrementa tanto la actividad (X_C a 1.2 h) como el rendimiento a PS (η_{PS}) respecto del MgO puro. Los catalizadores Li/MgO-x permiten producir hasta 5 mmol de PS/g cat h a 353 K y a 6 h de reacción, valor que compara favorablemente con otros resultados reportados en bibliografía obtenidos por catálisis heterogénea (4).

Una comparación de estos resultados con los presentados en la Tabla 2, permite inferir que tanto la conversión como el rendimiento a PS crecen a medida que aumenta n_b, lo que sugiere que la condensación de citral con acetona es efectivamente promovida por sitios básicos superficiales.

En este trabajo también se investigó la naturaleza química de los sitios básicos que intervienen en la formación de PS. Para ello, se relacionó la velocidad inicial de formación de PS (r^0_{PS}, μmol/min m^2) con la densidad de sitios básicos de distinta naturaleza. Los valores de r^0_{PS} se determinaron calculando las pendientes iniciales de las curvas de η_{PS} en función del parámetro $t\,W/n^0_C$ según:

$$r^0_{PS} = \frac{1}{S_g}\left[\frac{d\eta_{PS}}{d(tW/n^0_C)}\right]_{tW/n^0_C=0}$$

siendo t, el tiempo de reacción; W, la masa de catalizador y n^0_C, los moles iniciales de citral. En la Figura 3 se presentan a modo de ejemplo, las evoluciones de η_{PS} y de la concentración relativa de citral (C_C/C^0_C) en función de tW/n^0_C para el catalizador Li/MgO-2.

Los resultados obtenidos al relacionar r^0_{PS} con n_{OH} y n_O se presentan en la Figura 4. Como puede observarse la velocidad inicial de formación de PS crece linealmente con el número de sitios débil y fuertemente básicos. Por otro lado, se encontró que no existe correlación con la densidad de sitios de mediana fuerza básica, n_{MO}. Este resultado estaría indicando que la formación de PS involucra preferencialmente sitios básicos fuertes y débiles. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los sitios fuertemente básicos (aniones O^{2-} incoordinados) se cuantificaron por quimisorción de la molécula sonda CO_2 en fase gas y que la alta reactividad inherente a los mismos los hace poco estables en condiciones de reacción, debido a la presencia del agua generada como subproducto de la condensación aldólica. Por lo tanto, es factible que al entrar en contacto con la mezcla reaccionante estos sitios se conviertan en OH^- superficiales (13), que constituyen los verdaderos sitios activos en esta reacción de condensación, en acuerdo con lo postulado previamente por otros autores (14).

Se puede postular de este modo un mecanismo de reacción que tiene como etapa limitante la abstracción del protón α de la molécula de acetona, la cual se lleva a

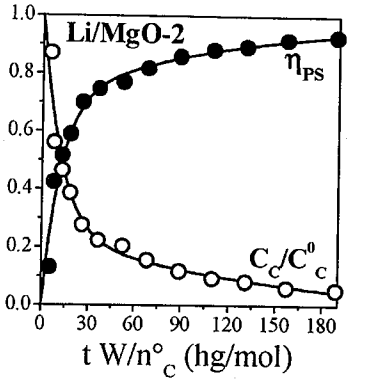


Figura 3: Rendimiento a PS y concentración relativa de citral en función del parámetro tW/n^0_C para el catalizador Li/MgO-2.

cabo sobre grupos OH^- superficiales presentes en el óxido promovido al comienzo de la reacción o formados *in situ* a partir de aniones O^{2-} en el transcurso de la misma. Esto conlleva a la formación de un carbanión intermediario, como se muestra en el Esquema 2, el cual a su turno ataca al carbono carbonílico de una molécula de citral adsorbida adyacentemente. De este modo, se forma un intermediario inestable, que rápidamente se deshidrata produciendo PS y regenerando el sitio activo sobre la superficie del catalizador. La función de los cationes ácidos de Lewis débiles (Mg^{2+} y Li^+) en este mecanismo es la de favorecer la adsorción de ambos reactivos a través del grupo carbonilo.

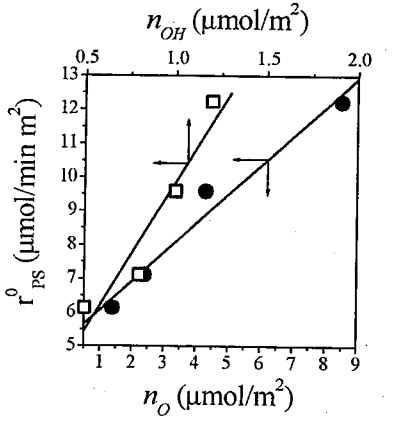
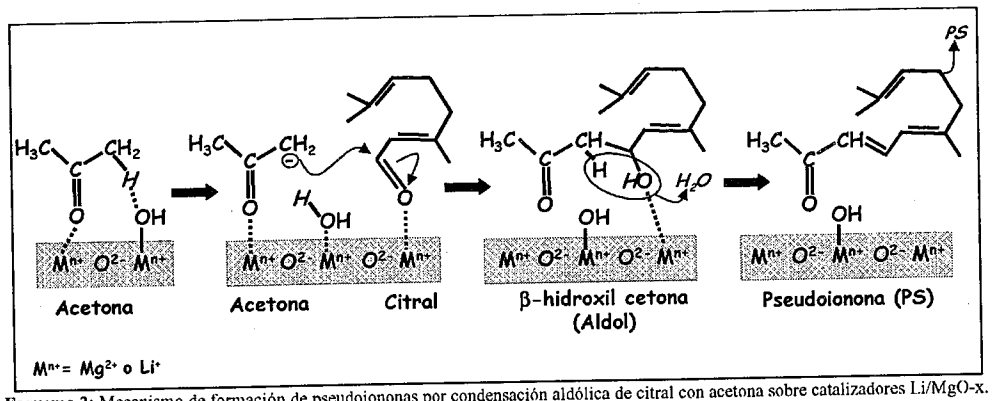


Figura 4: Velocidad inicial de formación de PS en función de n_{OH} y n_O para los catalizadores MgO y Li/MgO-x.



Esquema 2: Mecanismo de formación de pseudoiononas por condensación aldólica de citral con acetona sobre catalizadores Li/MgO-x.

Como complemento de estas experiencias, se llevó a cabo la síntesis de PS en fase homogénea empleando como catalizador una solución acuosa de NaOH y manteniendo las mismas condiciones operativas que para la reacción promovida por Li/MgO-x. Se observó una alta velocidad de conversión de citral. Con el objeto de descartar la contribución del mecanismo homogéneo a la actividad de los catalizadores Li/MgO-x, se analizó al final de los ensayos catalíticos el contenido de Li^+ en la mezcla líquida reaccionante, no detectándose dicho metal. Por lo tanto, se excluye que la alta actividad obtenida sobre los catalizadores Li/MgO-x se deba en parte a la solubilización del Li^+ por formación de LiOH en presencia del agua proveniente de la reacción de aldolización.

Conclusiones

La síntesis de PS en fase líquida vía condensación de citral con acetona utilizando catalizadores sólidos de Li/MgO es altamente factible ya que estos materiales exhiben rendimientos a pseudoiononas superiores al 92%.

La promoción con cationes Li^+ incrementa la basicidad superficial del MgO generando sitios débiles (grupos OH^-) y una alta proporción de sitios básicos fuertes (aniones O^{2-}) muy reactivos.

La síntesis de PS sobre catalizadores Li/MgO es promovida por la basicidad superficial del sólido a través de un mecanismo que involucra en su etapa limitante grupos OH^- superficiales. Estos sitios pueden ser generados *in situ* durante la reacción a partir de aniones O^{2-} aislados y H_2O producida durante la aldolización. Este mecanismo requiere la presencia de sitios ácidos de Lewis débiles que promueven la adsorción de los reactivos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET (Argentina) y a la Universidad Nac. del Litoral (Santa Fe) por el apoyo económico y al Ing. H. Cabral por su asistencia en la realización de los FTIR de CO_2.

Referencias Bibliográficas

1. P. Gradeff, US Patent 3 840 601, *1974*, Rhodia Inc.
2. P. Mitchell, US Patent 4 874 900, *1989*, Union Camp Corporation.
3. J.C.A.A. Roelofs, A.J.van Dillen and K.P de Jong, Catal. Today **2000**, 60, 297.
4. M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra and A. Velty, Catal. Lett. **2002**, 79, 157.
5. C. Noda Pérez, C. A. Pérez, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro, *Appl. Catal.* **2004**, *272*, 229.
6. S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, X. Rodríguez, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y Cesteros, *Appl. Catal.* **2005**, *281*, 191.
7. J.I.Di Cosimo, V. K. Díez and C. R. Apesteguía, *Appl. Catal.* **1996**, *137*, 149.
8. V.K. Díez, C.R. Apesteguía and J.I. Di Cosimo, *Catal.Today* **2000**, *63*, 53.
9. R. Philipp and K. Fujimoto, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9035.
10. C. Morterra, G. Ghiotti, F. Boccuzzi and S. Coluccia, *J. Catal.* **1978**, *51*, 299.
11. T. Kanno, M. Kobayashi in *Acid-Base Catalysis II*, M. Misono and Y. Ono, Eds., Kodansha, Elsevier, **1994**, 207.
12. R. T. Sanderson, *Chemical Bond and Bond Energy*, Academic Press, New York, 1976, 126.
13. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori, *New Solids Acids and Bases*, Kodansha, Elsevier, **1989**, 326.
14. K. Tanabe, G. Zhang and H. Hattori, *Appl. Catal.* **1989**, *48*, 63.

13 º Congresso Brasileiro de Catálise

3º Congresso de Catálise do Mercosul

Sólidos micro-mesoestruturados ZSM-5/SBA-15 obtidos por cristalização secundária

Alexandre A. Campos, Camila R. Silva, Martin Wallau, Ljubomir D. Dimitrov e Ernesto A. Urquieta-González*

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos - SP, Brasil. E-mail: urquieta@power.ufscar.br

Resumo-Abstract

Compósitos micro-mesoestruturados ZSM-5/SBA-15 foram preparados por cristalização secundária da peneira molecular mesoporosa SBA-15. A cristalização secundária da SBA-15, previamente impregnada com solução aquosa de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e aluminato de sódio ($NaAlO_2$), foi realizada em meio glicerol/água. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), adsorção de nitrogênio, espectroscopia no infravermelho (IVTF), espectroscopia de ^{27}Al RÂM RMN e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Dados de DRX e adsorção de nitrogênio confirmaram a preservação parcial da estrutura mesoporosa após a cristalização secundária com formação da estrutura microporosa da zeólita ZSM-5. A formação de unidades estruturais da ZSM-5 foi evidenciada por IVTF, a qual em conjunto com ^{27}Al RÂM RMN confirmaram a incorporação de alumínio na estrutura. Entretanto, análises por MEV mostraram as fases SBA-15 e ZSM-5 segregadas, evidenciando que a transformação direta das paredes dos poros da fase mesoporosa em microporosa é improvável. Foi observado um aumento da atividade para a isomerização do *m*-xileno sobre os compósitos ZSM-5/SBA-15 obtidos.

Micro-mesostructured ZSM-5/SBA-15 composites were prepared by secondary crystallization of the SBA-15 mesoporous molecular sieve. The secondary crystallisation of SBA-15, previously impregnated with a solution of tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) and sodium aluminate ($NaAlO_2$), proceeded in a glycerol/water medium. The samples were characterised by X-ray diffraction (XRD), nitrogen sorption, infrared spectroscopy (FTIR), ^{27}Al MAS NMR spectroscopy and scanning electronic microscopy (SEM). XRD and nitrogen sorption data confirmed the partial preservation of the mesoporous structure and the formation of the microporous structure of the ZSM-5 zeolite. The formation of ZSM-5 structural units was evidenced by FTIR, which further indicated the incorporation of aluminium into the structure also confirmed by ^{27}Al MAS NMR. Nevertheless, SEM analyses showed the SBA-15 and ZSM-5 phases segregate evidencing that the direct transformation of the pore walls of the mesoporous phase into microporous phase is unlikely. An enhanced activity in the isomerization of *m*-xylene over the obtained ZSM-5/SBA-15 composites was observed.

Introdução

Com o objetivo de encontrar catalisadores e adsorventes alternativos para a transformação e a separação de moléculas volumosas, o estudo de peneiras moleculares mesoporosas é de interesse crescente. Porém, peneiras moleculares mesoporosas, como a MCM-41 e a MCM-48 (1) ou a SBA-15 (2), apresentam atividade catalítica e estabilidade hidrotérmica inferior do que as zeólitas (3). Por cristalização secundária da Al-MCM-41 previamente trocada com cátions de tetrapropilamônio (TPA^+), Kloestra *et al.* (4) aumentaram a atividade da Al-MCM-41 para o craqueamento de cumeno. Comportamento semelhante foi verificado por Campos et al. (5), os quais observaram um aumento de atividade na isomerização do *m*-xileno, quando a SBA-15 foi impregnada com TPA^+ e posteriormente tratada a 120 °C em glicerol aquoso (13 % m/m). Neste trabalho estuda-se a transformação da SBA-15 em estrutura microporosa MFI com incorporação simultânea de alumínio via cristalização secundária.

Experimental

Síntese da SBA-15.

A SBA-15 foi sintetizada, seguindo o procedimento descrito por Campos et al. (5), dissolvendo Pluronic P123, um co-polímero anfífilo contendo óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) na razão empírica de $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (5.827,48 g/mol), em ácido sulfúrico diluído. Após a dissolução do co-polímero, adicionou-se tetraetilortossilicato (TEOS). Esta mistura, com a composição molar de: 1 SiO_2 : 0,02 P123 : 3,1 H_2SO_4 : 200 H_2O, foi envelhecida por 24 h a 35 °C e posteriormente por 24 h a 100 °C. O sólido precipitado foi filtrado e seco em ar a temperatura ambiente por 24 h. A seguir o material foi lavado com álcool, seco a 60 °C e o polímero ocluído removido por calcinação (4 h a 120 °C sob fluxo de nitrogênio e 20 h a 540 °C sob fluxo de ar).

Cristalização secundária da SBA-15

A SBA-15 calcinada foi impregnada com uma solução de TPAOH (direcionador da fase MFI) e $NaAlO_2$ (fonte de alumínio). Este sólido com a composição molar de: 1 SiO_2 : 0,025 $NaAlO_2$: 0,065 TPAOH : 0,503 H_2O, foi envelhecido à temperatura ambiente por 12 h e seco a 60 °C por 24 h. O sólido foi tratado em autoclave a 150 °C em meio contendo glicerol (30 % em água, m/m). O tempo do tratamento térmico variou de 0 a 72 h. Após a cristalização, os sólidos foram calcinados como descrito acima. As amostras foram denominadas como T*x*, onde *x* representa a duração do tratamento térmico em horas.

Caracterização

Os sólidos foram caracterizados por difração de raios-X num difractômetro *Siemens D5000*, usando radiação *CuKα* (33 kV, 50 mA) entre 0,5 e 10° 2θ (DRX em baixo ângulo) e entre 5 e 40 °2θ (DRX em alto ângulo).

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas num equipamento *Nova-1200* da *Quantachrome Corporation*. A área superficial específica, a distribuição do tamanho e o volume dos microporos foram determinados pela equação BET (6),pelo do método BJH (7) e pela análise *t-plot* (8), respectivamente.

Os espectros IVTF foram obtidos entre 1050 a 450 cm^{-1} num espectrômetro *Perkin Elmer Spectrum 100* através da análise de pastilhas de KBr contendo a amostra.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) do núcleo ^{27}Al foram obtidos em um espectofotômetro Bruker MSL 400p utilizando nitrato de alumínio como referência e realizados com pulsos de 0,6 μs (π/18), tempo de repetição de 0,8 segundos e freqüência de RÂM (rotação no ângulo mágico) de 14,8 KHz.

Na análise por MEV, foi utilizado um microscópio eletrônico *Zeiss DSM960* operado a 30 kV.

A SBA-15 e os compósitos ZSM-5/SBA-15 obtidos foram avaliados como catalisador através da isomerização do *m*-xileno usando 100 mg de catalisador num reator de leito fixo, operado sob fluxo contínuo a 350 °C e a uma velocidade espacial (WHSV) de 4 h^{-1}. Os produtos da reação foram analisados num cromatógrafo a gás (*Shimadzu GC 17A*) equipado com detetor de ionização de chama, através de uma coluna empacotada contendo 5 % *DPO* e 5 % bentonita sobre *chromosorb W 80/100*.

Resultados e Discussão

Peneira Molecular Mesoporosa SBA-15

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio mostram-se na Figura 1. Conforme nomenclatura da IUPAC (9), a isoterma observada é do tipo IV, indicando que a SBA-15 obtida é um material mesoporoso. A área superficial específica observada de 888 m^2/g se encontra na faixa esperada para sólidos SBA-15 (2). Contudo, próximo de P/P_0 = 1 a isoterma aparentemente não mostra um limite na adsorsão e a curva de histerese pode ser classificada como intermediária entre os tipos H1 e H3, sendo que a primeira indica uma estreita distribuição de tamanho dos mesoporos (9), enquanto a última é indicativa da presença de mesoporos na forma de fendas (9). De fato a presença de um segundo tipo de mesoporos na SBA-15 é confirmada pela distribuição de tamanho de poros BJH, indicando que além de mesoporos com raio médio de 33 Å, típico para SBA-15 (2), há a presença de um segundo tipo de mesoporos com um raio médio em torno de 19 Å.

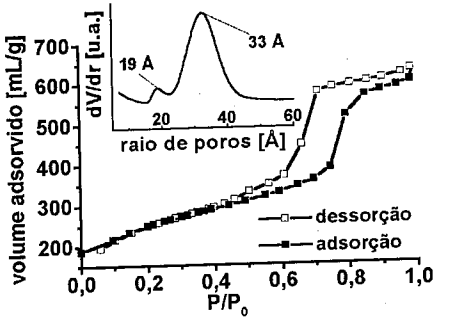


Figura 1. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio na SBA-15; requadro: Distribuição dos raio de poros (BJH).

A Figura 2 mostra o difratograma de raios-X em baixo ângulo da SBA-15. Nesse difratograma observam-se três picos de difração, que podem ser indexados numa simetria pseudo-hexagonal (*hk0*). Por regressão linear da função $1/[(d_{hkl})^2]$ *vs.* $(h^2 + k^2 + l^2)$ obteve-se um valor de 115 Å para o parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal, o qual é semelhante ao valor reportado por Zhao *et al.* (2).

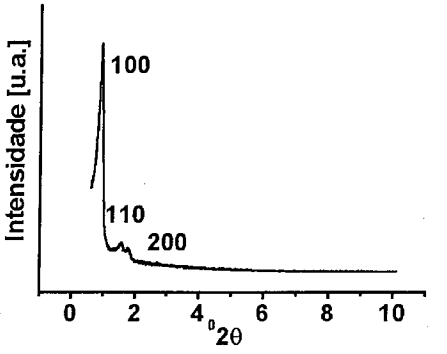


Figura 2. Difratograma de raios-X em baixo ângulo da SBA-15.

Cristalização secundária da SBA-15.

Para maior clareza, somente algumas isotermas dos compósitos ZSM-5/SBA-15 obtidos são mostradas na Figura 3, enquanto as distribuições BJH de tamanho de poros de todos compósitos obtidos são mostradas na Figura 4. A área superficial específica (S_{BET}), o volume de poros específico total (V_{tot}), o volume específico dos mesoporos (V_{mes}) e o volume específico dos microporos (V_{mic}) das amostras são apresentados na Tabela 1.

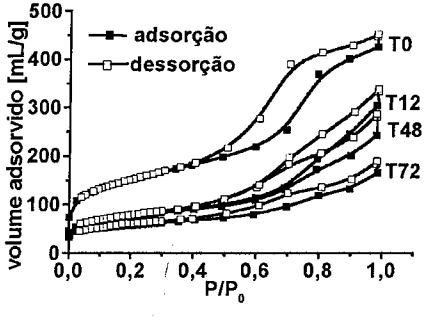


Figura 3. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio de amostras após a cristalização secundária.

Da Figura 3 observa-se que a isoterma da amostra T0 é semelhante à isoterma da SBA-15 precursora, com uma curva de histerese classificada como intermediária entre o tipo H1 e H3 (9), o que indica a presença de poros uniformes e de poros em forma de fenda, os últimos provavelmente poros interparticulares. Porém, observa-se que os volumes de poros (V_{tot}, V_{mes}, V_{mic}) são significativamente menores na amostra T0, sugerindo que ocorre uma deposição de TPAOH e $NaAlO_2$ no poros da SBA-15. Além disso, a distribuição de tamanho de poros é mais larga, o que indica que, mesmo a 60 °C, a sílica é parcialmente dissolvida pelos ânions hidroxila.

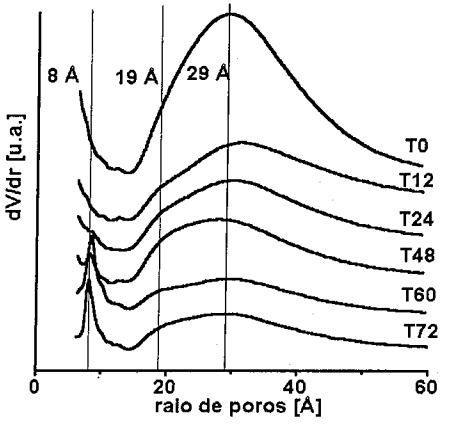


Figura 4. Distribuição de tamanho de poros BJH das amostras após a cristalização secundária.

As amostras tratadas a 150 °C apresentam uma diminuição quase linear do volume específico de poros total (V_{tot}) e do volume específico de mesoporos (V_{mes}) com o tempo de cristalização (*vide* Tabela 1). Esta diminuição indica a destruição parcial da estrutura da SBA-15 e consequentemente do sistema mesoporoso durante o tratamento térmico, como é também evidenciado através do alargamento na distribuição de tamanho de poros BJH (Figura 4).

Davidson (10) observou que o tratamento térmico da SBA-15 é acompanhada de uma diminuição da sua microporosidade. Tal diminuição no volume específico de microporos, de 0,043 mL/g na SBA-15 precursora para 0,009 mL/g na amostra T12, que corresponde ao estagio inicial da transformação das paredes do SBA-15 pode ser realmente observada. As curvas de histerese do tipo H3, típicas para mesoporos em forma de fenda (9), que são observadas para as amostras T12 e T24 (não mostrada na Figura 3) indicam a destruição parcial da estrutura regular de mesoporos da SBA-15 com o aumento do tempo de cristalização.

A curva de histerese da amostra T48 aparece como intermediária entre os tipos H3 e H4 e, para as amostras T60 (não mostrada na Figura 3) e T72, são observadas curvas de histerese do tipo H4, fato esse que indica a formação de um material predominantemente microporoso contendo ainda mesoporos interparticulares na forma de fendas (9). Observa-se da Figura 4, que com o aumento do tempo do tratamento térmico, um terceiro tipo de poros regulares aparece nas amostras T24, T48, T60 e T72. Os raios médios desses poros, em torno de

8 Å, estão na fronteira entre micro- e mesoporos (9). Os resultados de DRX, discutidos adiante, evidenciaram que estas amostras contêm ZSM-5 cristalina e, portanto, estes poros poderiam ser atribuídos aos microporos inerentes à estrutura da ZSM-5. Porém, para estes microporos, raios na faixa de 2,6 à 2,8 Å são esperados (11). Esta discrepância entre os raios cristalográficos dos microporos da estrutura da ZSM-5 e os raios de poros observados na Figura 5, pode ser atribuída ao fato de que o modelo BJH (7) é inadequado para determinar raio de microporos. Por outro lado, não pode ser descartada a formação de uma fase adicional de sílica amorfa contendo poros com raios em torno de 8 Å.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas e catalíticas da SBA-15 precursora e das amostras após a cristalização secundária.

Amostra	S_{BET}*	V_{tot}†	V_{mes}†	V_{mic}†	Conv.‡	*o/p*§
SBA-15	888	0,97	0.90	0,043	-	-
T0	549	0,70	0,67	0,021	-	-
T12	282	0,52	0,51	0,009	3.3	1,10
T24	310	0,48	0,46	0,024	3.6	1,15
T48	283	0,44	0,42	0,021	2.4	1,10
T60	289	0,34	0,30	0,033	7.9	0,50
T72	212	0,29	0,28	0,019	7.7	0,75

*[m^2/g]; †[mL/g]; ‡conversão *m*-xileno [%]; §razão *o*-/*p*-xileno

Embora a cristalinidade da ZSM-5 aumente com o tempo de cristalização (*vide* Figuras 5, 6 e 7), o volume específico dos microporos (V_{mic}), mostrado na Tabela 1, é aparentemente independente da cristalinidade da ZSM-5. Uma explicação possível para este comportamento inesperado do volume específico dos microporos poderia ser a transformação da SBA-15 não somente em ZSM-5 mas também em uma outra fase de sílica amorfa, a qual possui uma densidade maior que a SBA-15 e a ZSM-5. A presença dessa sílica poderia justificar a redução desse volume e, ainda, estar reduzindo a acessibilidade aos microporos.

Os difratogramas de raios-X em baixo ângulo das amostras cristalizadas são mostrados na Figura 5. Para as amostras T0, T12 e T24 observam-se três picos de reflexão, que podem ser indexados numa simetria pseudohexagonal e que permitem o cálculo do parâmetro do arranjo mesoporoso da SBA-15 precursora, como fora descrito acima. Com o aumento do tempo do tratamento térmico a intensidade dos picos em baixo ângulo diminui, sendo que para as amostras T48, T60 e T72 observa-se somente o pico de difração do plano (*100*). Nos difratogramas em baixo ângulo das amostras T24, T48, T60 e T72, além dos picos correspondentes ao arranjo regular dos mesoporos, observam-se picos em torno de 8 e 9° (2θ), os que demonstram a presença da ZSM-5. A formação da ZSM-5 cristalina após 24 h de cristalização é confirmado pelos difratogramas de DRX em alto ângulo, mostrados na Figura 6. Esta Figura mostra que os picos de difração da fase cristalina MFI, típica da ZSM-5, não estão presentes na amostra T12 e que eles começam a ser evidentes na amostra T24, observando-se um aumento da cristalinidade com o aumento do tempo da cristalização.

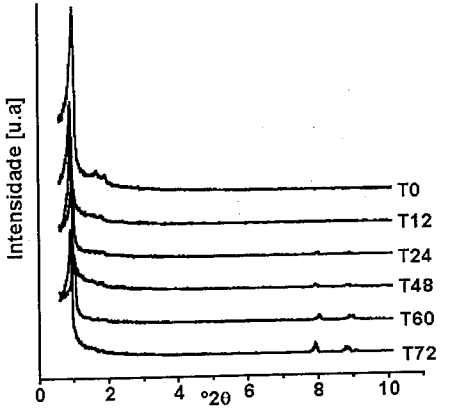


Figura 5. Difratogramas de raios-X em baixo ângulo dos compósitos obtidos por cristalização secundária.

É conhecido que a difração de raios-X permite a detecção de cristais somente a partir de um determinado tamanho crítico. Para a ZSM-5, o tamanho de cristal mínimo que pode ser estimado pela fórmula de Scherrer (12) é de aproximadamente 10 nm (13). Entretanto, cristais de ZSM-5 não detectáveis por DRX, podem ser evidenciados por espectrometria no IV.

Os espectros IVTF entre 400 e 1050 cm^{-1} dos compósitos ZSM-5/SBA-15 obtidos são mostrados na Figura 7. Nesta faixa de número de onda, todas as amostras mostram quatro bandas principais. Uma banda larga com máximo em número de onda maior que 1050 cm^{-1}, um ombro em torno de 960 cm^{-1} e duas bandas com intensidade média em torno de 800 e 450 cm^{-1}. Tradicionalmente (14) as bandas em torno de 1050 e 450 cm^{-1} são atribuídas a vibrações internas nos tetraedros TO_4 insensíveis à estrutura da zeólita. A banda em torno de 800 cm^{-1} pode ser atribuída tanto a vibrações insensíveis à estrutura da zeólita, correspondendo a vibrações internas nos tetraedros TO_4 como também, a vibrações sensíveis à estrutura correspondentes ao estiramento simétrico externo aos tetraedros (14). O ombro em torno de 960 cm^{-1} é uma indicação da presença de grupos silanois (Si-OH) terminais na superfície das paredes dos mesoporos (15), que condensam durante a cristalização secundária, como se verifica pela diminuição da intensidade dessa banda com o tempo de cristalização.

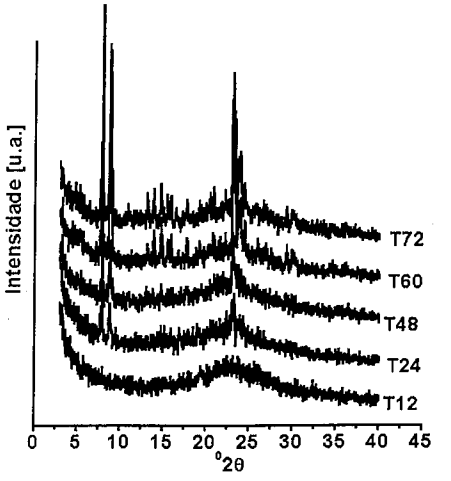


Figura 6. Difratogramas de raios-X em alto ângulo dos compósitos obtidos por cristalização secundária.

A banda em torno de 550 cm^{-1} é atribuída a anéis duplos de seis membros altamente distorcidos presentes na estrutura da ZSM-5 (13). Além disso, sabe-se que esta banda é sensível à razão Si/Al da estrutura da ZSM-5 e que sua freqüência diminui com a diminuição da razão Si/Al (16). A presença desta banda nos espectros das amostras depois da cristalização secundária a 150 °C e o aumento de sua intensidade com o tempo do tratamento confirma a formação da ZSM-5 e o aumento de sua cristalinidade com o tempo, já observado nos difratogramas de raios-X em alto ângulo (Figura 6). A posição dessa banda em 547 cm^{-1} pode ser atribuída a uma razão Si/Al na estrutura da ZSM-5 de aproximadamente 40 (13). Como uma razão Si/Al semelhante foi ajustada na impregnação da SBA-15 precursora, pode-se admitir que durante a cristalização secundária houve de fato a incorporação de alumínio. Ressalta-se aqui que, para a zeólita ZSM-5 ocorre, também, um deslocamento da banda em torno de 800 cm^{-1} para números de onda menores com a diminuição da razão Si/Al na estrutura (13). Porém, a freqüência de 802 cm^{-1} observada nos compósitos ZSM-5/SBA-15 obtidos, corresponde à uma razão Si/Al de aproximadamente 190. A discrepância entre as razões Si/Al determinada pela freqüência correspondente a 550 cm^{-1} ou por aquela em torno de 800 cm^{-1} pode ser causada pela presença de sílica amorfa. A sílica amorfa mostra uma banda em 802 cm^{-1} (17) que se sobrepõe com a banda em torno de 800 cm^{-1} da ZSM-5 e portanto, impede a determinação exata de sua freqüência.

Que houve de fato incorporação de alumínio na estrutura de sílica é corroborado pelo espectro de ^{27}Al RÂM RMN da amostra T12 mostrado na Figura 8. Nesta Figura observa-se pelo pico em 50.4 ppm que o alumínio encontra-se predominantemente em coordenação tetrédrica. Como esta amostra representa a fase inicial da cristalização, parte do alumínio ainda não está incorporado, o que resulta no pico em 1.6 ppm, correspondente a alumínio em coordenação octaédrica.

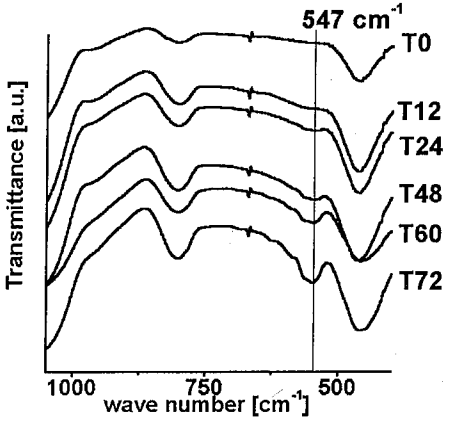


Figura 7. Espectros IVTF dos compósitos ZSM-5/SBA-15.

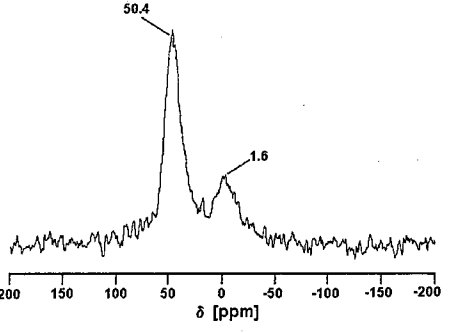


Figura 8. Espectro de ^{27}Al RÂM RMN do compósito T12.

A presença da banda em 547 cm^{-1} no espectro IVFT da amostra T12, cujo difratograma não mostra a presença de ZSM-5 cristalina, prova a presença de núcleos da ZSM-5 nesta amostra. Embora núcleos da ZSM-5 poderiam forma-se nas paredes da SBA-15, tal transformação direta da estrutura mesoporosa em ZSM-5 é improvável. As micrografias MEV das amostras T24 e T72 (Figura 9) revelam a presença de particulas segregadas, na forma de vermes para a SBA-15 ou de prismas hexagonais para a ZSM-5. A presença de cristais isolados da zeólita ZSM-5

indica que sua formação na fase líquida é mais provável que a transformação no estado sólido.

Isomerização do m-*xileno.*

As conversões do *m*-xileno, mostradas na Tabela 1, mostram que a SBA-15 precursora e a amostra T0 (somente impregnada, seca e calcinada) são inativas. Por outro lado, após a cristalização secundária a 150 °C, as amostras são ativas nas condições do teste e apresentam conversões entre 2 e 8 % (Tabela 1). Especialmente para as amostras T60 e T72, a atividade observada pode ser atribuída à presença de ZSM-5 cristalina. A evidência que nessas amostras a ZSM-5 é a fase cataliticamente ativa é a seletividade preferencial ao *p*-xileno, que indica que a isomerização ocorre com seletividade de forma nos microporos

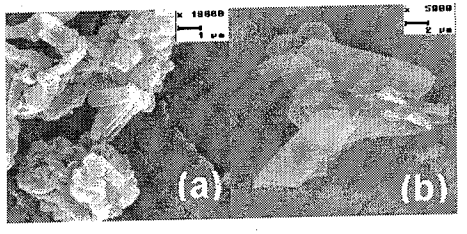


Figura 9. Micrografias MEV dos compósitos (a) T24, (b) T72 (Barras de escala: (a)1 μm; (b) 2 μm).

As razões *o-/p*-xileno observadas para as amostras T12, T24 e T48 foram próximas de 1 (valor de equilíbrio). Isto pode indicar que a isomerização ocorre em sítios externos não seletivos, os que aumentam em número quanto menor o tamanho dos cristalitos. Para a amostra T12, que não contém ZSM-5 cristalina, a reação pode estar ocorrendo em núcleos de ZSM-5 que se formam durante o estagio inicial da cristalização e cuja presença foi confirmada pela banda no IV em 547 cm^{-1},. Por outro lado, sítios ativos podem ter sido formados pela inserção de alumínio nas paredes da SBA-15, como é sugerido pelo espectro de ^{27}Al MAS RMN (Figura 8).

Conclusões

A impregnação da peneira molecular mesoporosa SBA-15 com TPAOH e $NaAlO_2$ e subsequente tratmento a 150 °C em meio glicerol/água, conduziu à formação de cristais de ZSM-5. No espectro de IVTF, as amostras cristalizadas apresentaram uma banda em 547 cm^{-1}, correspondente à vibração de anéis duplos de seis membros da estrutura ZSM-5, evidenciando a incorporação de alumínio e resultando numa razão Si/Al de aproximadamente 40. A observação dessa banda foi evidenciada também na amostra cristalizada por somente 12 h, na qual não foi detectada a ZSM-5 por DRX. Entretanto, micrografias MEV mostraram as partículas da SBA-15 mesoporosa e da ZSM-5 microporosa segregadas, o que leva a concluir que a transformação direta das paredes dos poros da SBA-15 em ZSM-5 microporosa é improvável. Os resultados da isomerização de *m*-xileno sugerem que as amostras cristalizadas possuem sítios cataliticamente ativos, os que foram atribuídos à formação de cristais de ZSM-5 e/ou a sítios ativos nas paredes dos mesoporos da SBA-15 por incorporação de alumínio.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro (processos 4777759/2003-3 e 505157/2004-4) e à BASF Corporation pela doação do Pluronic® P123. L.D.D. e M.W. agradecem ao programa PVE/CAPES pela bolsa de Professor Visitante.

Referências Bibliográficas

1. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
2. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh., G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
3. D. Trong On, D. Desplantier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A* **2003**, *253*, 545.
4. K.R. Kloestra, H. van Bekkum, J.C. Jansen, *Chem. Commun.* **1997**, 2281.
5. A.A. Campos, L. Martins, L. Lima de Oliveira, C. Ramos da Silva, M. Wallau, E.A. Urquieta-Gonzalez, *Catal. Today*, aceito para publicação.
6. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1553.
7. E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
8. B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. de Boer, *J. Catal.* **1964**, *3*, 32.
9. K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2201.
10. A. Davidson, *Curr. Opinion Coll. Interface Sci.* **2002**, *7*, 92.
11. W.M. Meier, D.H. Olson, Ch. Baerlocher, *Zeolites* **1996**, *17*, 146.
12. B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addision-Wesley, Reading, 1967, p.99.
13. P.A. Jacobs, E.G. Derouane, J. Weitkamp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 591.
14. E.M. Flanigen, H. Khatami, A. Seymenski, in E. M. Flanigen and L.B. Sand Eds.; *Adv. Chemistry Series 101*, American Chemical Society, Washington, D.C. 1971, 201-228.
15. M.A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 557.
16. S.M. Champbell, D.M. Bibby, J.M. Coddington, R.F. Howe, R.H. Meinhold, *J. Catal.* **1996**, *161*, 338.
17. E. Astorino, J.B. Peri, R.J. Willey, G. Busca, *J. Catal.* **1995**, *157*, 482.

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

Sólidos micro-mesoporosos preparados por mesoestruturação de sementes de zeólitas ZSM-5

Marli Lansoni Gonçalves, Ljubomir Dimitrov, Martin Wallau, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez*

*Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Caixa Postal 676, São Carlos – SP, Brasil; (*e-mail: urquieta@power.urscar.br)*

Resumo-Abstract

Materiais micro-mesoestruturados foram preparados através da mesoestruturação de sementes de zeólita ZSM-5 na presença de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), sob condições hidrotérmicas. As sementes de ZSM-5 foram preparadas via tratamento hidrotermico a 60 °C por 24 h em meio possuindo relações SiO_2/Al_2O_3 entre 16 e 66 e a mesoestruturação realizada a 150 °C por 48 h. Os sólidos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K. Os resultados dessas análises evidenciaram que sob condições controladas, é possível a obtenção de materiais micro-mesoestruturados, formados pela fase microporosa ZSM-5 e possuindo mesoporos com diâmetros próximos a 30 Å. As imagens obtidas por MEV permitiram verificar que os sólidos não apresentam fases segregadas, inclusive em observações realizadas utilizando ampliações da imagem próximas a 100000.

Micro-mesostructured materials were prepared under hydrothermal conditions from the mesostructuration of preformed ZSM-5 zeolite seeds in the presence of cethyltrimetilammonium bromide. The seeds were prepared in hydrothermal conditions at 60 °C for 24 h in medium having a SiO_2/Al_2O_3 ratio between 16 and 66 and the mesostructuration carried out at 150 °C for 48 h. The solids obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and N_2 adsorption/desertion measurements at 77 K. The data collected from these analyses evidenced that under controlled conditions, it is possible to prepare micro-mesostructured materials, which are formed by the microporous ZSM-5 phase and having mesoporous with diameters near than 20 Å. The images obtained from MEV allowed to verify that the solids do not present segregate phases although that amplifications of the image near 100000 were used.

Introdução

O desenvolvimento de sílicas com mesoporos altamente ordenados como a MCM-41 (1) ou a SBA-15 (2) têm atraído grande interesse porque esses materiais permitem a difusão de moléculas volumosas as quais não conseguem ser processadas em materiais microporosos. As paredes desses sólidos estão formadas por várias camadas de tetraedros [SiO4], sendo a espessura dependente das condições e tipo de surfactante utilizado na síntese. Assim, as paredes da SBA-15, a qual é sintetizada com o surfactante não-iônico Pluronic123 (BASF), são mais espessas do que as da MCM-41, sintetizada na presença do cátion cetiltrimetilamônio. Porém, o ponto crítico na sua aplicação prática é a baixa acidez e estabilidade hidrotérmica em comparação com as zeólitas microporosas. Várias tentativas têm sido realizadas para melhorar essas propriedades, como a cristalização (3) das paredes em material zeolítico ou a cobertura do material mesoporoso com uma solução coloidal contendo nanocristais de zeólita e posterior tratamento hidrotérmico desse material em glicerol (4).

Importantes avanços tem sido conseguidos no melhoramento da estabilidade hidrotérmica e na função ácida através da mesoestruturação de nanopartículas de precursores zeoliticos. Dessa maneira, materiais mesoporosos estáveis em condições hidrotérmicas, têm sido preparados por mesoestruturação de precursores de várias zeólitas, como ZSM-5 (5), Beta (5), L (6) e a zeólita Y (7, 8). Por esta técnica tem sido sintetizados materiais contendo simultaneamente micro e mesoporos.

Esses materiais se caracterizam por apresentar alta área superficial específica, alta estabilidade térmica e hidrotérmica e alta acidez. Essas propriedades os tornam, portanto, altamente vantajosos para aplicações catalíticas, devido a permitir o transporte dos reagentes e produtos a partir de sítios ativos desse. Outras estratégias de preparação desse tipo de materiais micro-mesoestruturados, consiste na geração de mesoporos em zeolitas já sintetizadas via tratamento pós-síntese (9).

Recentemente (10) foi apresentada uma metodologia para a mesoestruturação de nanopartículas geradas num meio contendo fontes de alumínio e silício sob condições apropriadas para a síntese da zeólita mordenita. Esses autores evidenciaram por espectroscopia no infravermelho a presença nos sólidos formados de unidades de construção secundárias típicas da estrutura da zeólita mordenita.

No contexto apresentado, o presente trabalho foi dirigido à preparação de materiais micro-mesoporosos, usando sementes de zeólitas ZSM-5 preparadas em meios contendo diferentes relações Si/Al. Verificou-se o efeito das condições de formação das sementes e de mesoestruturação nas propriedades texturais e na formação de micro e mesoporos nos materiais sintetizados. Na caracterização do sólidos obtidos foram utilizados difração de raios-X, adsorção de N_2, espectroscopia no infravermelho em KBr, ^{27}Al MAS RMN, microscopia eletrônica de alta resolução e microscopia eletrônica de varredura.

Experimental

Preparação das sementes

Os materiais micro-mesoestruturados foram sintetizados hidrotermicamente envolvendo a preparação de sementes de ZSM-5 com posterior mesoestruturação na presença do cátion cetiltrimetilamônio.

Síntese de sementes de ZSM-5

Para a síntese das sementes de ZSM-5 foi utilizada uma mistura reacional com composição 6,7 TPAOH : x $NaAlO_2$: y SiO_2 : 1270 H_2O, sendo que a proporção molar SiO_2/Al_2O_3 foi variada entre 16 e 66. Na preparação desta mistura dissolveu-se inicialmente o aluminato de sódio em hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e adicionou-se à solução formada a sílica Aerosil 380. O nitrato de alumínio foi adicionado para ajustar a relação Si/Al desejada. A mistura resultante foi agitada vigorosamente por 15 minutos, sendo a seguir transferida para uma autoclave e tratada hidrotermicamente a 60 °C por 24 h.

Mesoestruturação de sementes

Após a preparação das sementes de zeólita ZSM-5, foi adicionado o brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) no estado sólido, agente direcionador da mesoestruturação. A mistura foi agitada vigorosamente sendo posteriormente submetida a tratamento hidrotérmico, conforme se especifica na Tabela 1. O produto sólido resultante foi separado por filtração, lavado com água desionizada e seco em estufa em duas etapas, a primeira a 60 °C e a segunda a 110 °C, ambas durante um tempo de 24 h.. Os sólidos foram finalmente calcinados em ar a 550 °C por 10h (taxa de aquecimento 4°C/min). As condições utilizadas na preparação das sementes e na mesoestruturação são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições usadas na preparação das sementes de ZSM-5 e na mesoestruturação.

Amostra	SiO_2/Al_2O_3 (gel inicial)	Condições preparação das sementes	Condições meso-estruturação
M - 1	66,6	65°C, 24h	153°C, 48h
M - 2	66,6	61°C, 24h	120°C, 48h
M - 3	33,3	61°C, 24h	153°C, 48h
M -4	16,65	61°C, 24h	150°C, 48h

Caracterização

Os espectros de infravermelho das amostras calcinadas foram obtidos em um espectrofotômetro Bomem MB 102 Series FTIR usando a técnica de pastilhas de KBr.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos num difratômetro Siemens D5000 com radiação de CuKα (40 kW e 40 mA) no intervalo de $4^o \leq 2\theta \leq 40^o$ (2θ) .

As análises de ^{27}Al MAS RMN foram realizadas num espectômetro Varian Unity Inova 400. Os espectros foram medidos em 104.22 MHz usando um porta amostra de zircônia com diâmetro de 5 mm, volume de 110 µl e freqüência de rotação de 5 kHz. Os pulsos da rádio freqüência foram de 1 µs e o tempo de aquisição de 50 ms. O deslocamento químico foi calculado em ppm, tendo com referencia uma solução aquosa 1,0 mol/L de $[Al(H2O)_6]^{3+}$. As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram medidas em 77 K num aparelho Quantachrome NOVA 1200. Antes da adsorção, as amostras foram desidratadas a 200°C por 2 h. Os dados do volume de N_2 adsorvido foram calculados em condições normais de temperatura e pressão. A área superficial especifica, S_{BET}, foi determinada a partir da parte linear da equação BET no intervalo de pressão relativa p/p_0 compreendida entre 0.01 – 0.3. A distribuição do tamanho de poro foi calculada a partir da isoterma de dessorção usando o método Barret-Joiner-Halenda (BJH). O volume de microporos (V_{mp}) foi calculado pelo método t-plot. O volume de poros total, V_T, foi obtido em p/p_0= 0.98 e o diâmetro médio dos mesoporo, D_{BJH}, calculada como 4 V_{BJD}/ S_{BJH}.

As análises por MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico Philips modelo XL30 utilizando uma tensão de 20 kV.

Resultados e Discussão

Espectroscopia no infravermelho

Na Figura 1, são apresentados os espectros de infravermelho das amostras M-1, M-2 e M-3, os quais são comparados como espectro de uma zeólita comercial

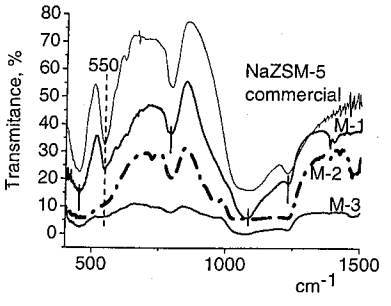


Figura 1. Espectros no infravermelho das amostras M-1, M-2 e M-3 em KBr.

NaZSM-5 com relação Si/Al = 48. Observa-se dessa Figura que a banda em torno de 550cm^{-1} aparece em todos os espectros, sendo mais pronunciada para a amostra M-1 e como um ombro no espectro das amostras M-2 e M-3. Martens et al. (11) investigaram a formação e agregação de precursores de silicalita-1 (nanoslabs) usando espectroscopia no infravermelho. Esses autores atribuíram uma banda em 600 cm^{-1} à vibração de anéis formados por cinco átomos coordenados tetraedricamente, enquanto que uma banda em 570 cm^{-1} à presença de precursores de partículas (nanoslabs) com dimensões de 1.3 x 4 x 4 nm (12). Quando esses nanoslabs se agregam em partículas coloidais de Silicalita-1 com tamanho entre 18 e 100 nm, além da banda em 570 cm^{-1}, surge uma nova em 550 cm^{-1} (13). Essa banda em 550cm^{-1} é atribuída a vibrações de anéis compostos de cinco átomos tetraédricos, típicos da estrutura da ZSM-5 (14). Essa foi a evidência apresentada por Pinnavaia (5) e Kaliaguine (4) para justificar a presença no material mesoporoso de unidades estruturais correspondentes à estrutura da zeólita ZSM-5 no material mesoporoso.

Medidas de Adsorção/Dessorção de N_2 e Difração de Raios-X em Alto Ângulo

As amostras especificadas na Tabela 1 apresentaram isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV ou do tipo IV+I, típicas de materiais mesoporosos ou materiais micro-mesoporosos. As principais características texturais obtidas a partir das isotermas se apresentam na Tabela 2. A distribuição de tamanho de poros (BJH) para os materiais sintetizados apresenta-se na Figura 3. Como se observam dessa Figura, somente as amostras M-1 (Figura 3a) e M-3 (Figura 3 c) apresentam a distribuição de poros bimodal, estando estes na região de micro e mesoporos. Já as amostras M-2 (Figura 3b) e M-4 (Figura 3d) apresentam somente mesoporos (Tabela 2).

Na Figura 4 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras em estudo após terem sido calcinadas em ar a 550 °C. Coincidente com os resultados de espectroscopia no infravermelho, que indicaram a presença de unidades estruturais da zeólita ZSM-5 (Figura 1), a amostra M-1 apresenta um difratograma de raios-X com picos de difração bem resolvidos típicos da estrutura ZSM-5 (Figura 4a), sendo a amostra de maior cristalinidade dentre as estudadas. Ao contrário, a amostra M-2, na qual foram também detectadas por infravermelho unidades estruturais da ZSM-5, é quase amorfa à difração de raios-X (Figura 4b). Esse resultado sugere que nessa amostra, a ZSM-5 está na forma de nanocristais, não sendo possível, portanto, a sua detecção por essa técnica. A amostra M-3, a qual apresenta no espectro de infravermelho um ombro mais acentuado em 550cm^{-1} que a amostra M-2, apresenta um difratograma com padrão típico da zeólita ZSM-5 (Figura 4c), mas com picos de difração menos intensos que a amostra M-1 (Figura 4a). A amostra M-4 apresenta o padrão de raios-X típico da zeólita ZSM-5 (Figura 4d), mas com cristalinidade inferior à das amostras M-1 (Figura 4a) e M-3 (Figura 4c).

Tabela 2 – Dados de adsorção/dessorção de N_2.

Amostra	M - 1	M - 2	M - 3	M – 4
S_{BET} (m^2/g)	529	934	597	698
D_{BJH} (Å)	16,1	19,6	17,6	19,4
V_T (cc/g)	0,426	0,916	0,524	0,677
V_{mp} (cc/g)	0,088	0	0,049	0

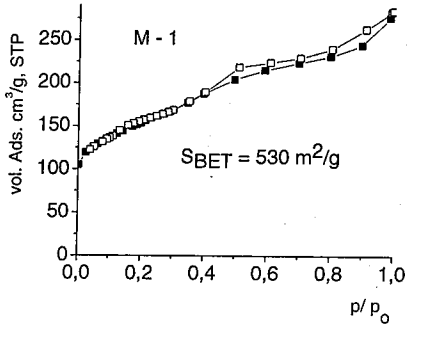


Figura 2. Isotermas de adsorção (▪)/dessorção (□) de N_2 para a amostra M – 1.

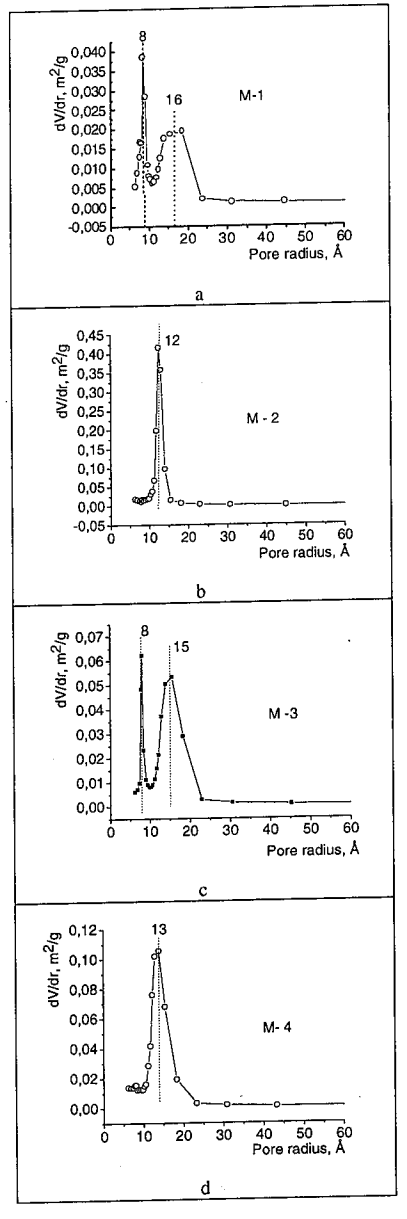


Figura 3. Distribuição de tamanho de poros BJH das amostras: (a) M-1; (b) M-2; (c) M-3 e (d) M-4.

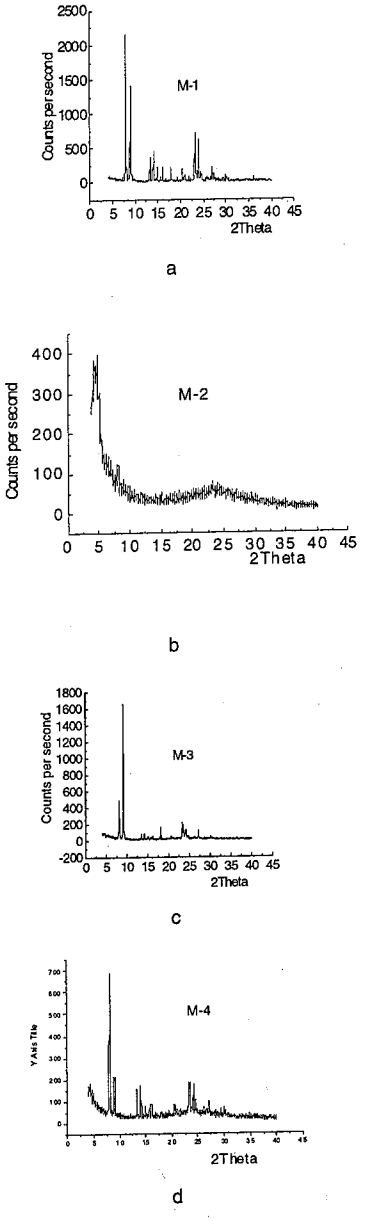


Figura 4. Difratogramas de raios-X das amostras após calcinação: (a) M-1; (b) M-2; (c) M-3 e (d) M-4.

Na Figura 5 se apresenta a correlação da cristalinidade das amostras com o volume de microporos e com a área superficial específica. A cristalinidade relativa das amostras foi calculada como a relação entre a soma das áreas dos picos de difração localizados em 2θ = 7-10° e 22-25° da amostra em estudo e a da amostra mais cristalina (padrão de referência). Em comparação com as amostras não calcinadas, nos difratogramas dos materiais após calcinação (não mostrados), se verificou, de uma maneira geral, uma mudança não regular na intensidade dos picos de difração. Esse comportamento, entretanto, não conduziu a mudanças significativas nos valores de cristalinidade. Como se verifica da Figura 5, o surgimento de microporos nos materiais obtidos após tratamento das sementes de ZSM-5 em meio contendo cetiltrimetilamônio começam quando a amostra resultante apresenta cristalinidade relativa em torno de 35 a 40 %. Entretanto, com o aumento da cristalinidade, a área superficial específica (determinada pelo método BET) diminui e atinge um valor em torno 529 m^2/g para a amostra M-1, que apresentou maior volume de microporos (Tabela 2).

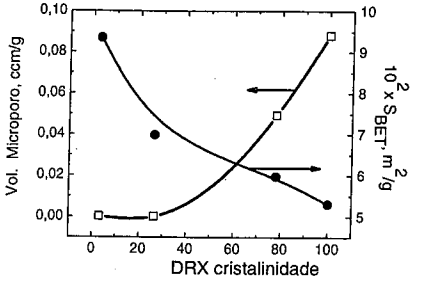


Figura 5. Correlação entre cristalinidade das amostras, volume de microporoso e área superficial específica (S_{BET}).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na tentativa de se evidenciar se as amostras em estudo apresentam o sistema de microporos homogeneamente distribuído dentro de uma fase mesoporosa ou ainda se estão formadas por uma mistura de duas fases, uma microporosa, que no caso das amostras preparadas neste trabalho corresponderia à fase da zeólita ZSM-5 e uma outra correspondente à fase mesoporosa, foram realizadas observações dos sólidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em trabalho recente, Campos (15) demonstrou através dessa técnica que nos materiais micro-mesoestruturados preparados via cristalização secundária da SBA-15, as fases microporosa (zeólita ZSM-5) e mesoporosa (SBA-15) encontravam-se segregadas, verificando-se a presença de cristais de ZSM-5 isolados com tamanho entre 3 e 9 μm.

Na Figura 6 se apresentam as micrografias das amostras sintetizadas obtidas através da sua observação por MEV. Através dessas imagens é possível constatar que os materiais são aparentemente homogêneos, não sendo possível distinguir fases segregadas. Mesmo utilizando ampliações próximas a 100000 vezes, não foi possível identificar a presença nas diferentes amostras de cristalitos segregados, os que estariam fazendo parte das partículas observadas nas diferentes imagens da Figura 6. Com a finalidade de se dispor de informações mais precisas sobre a relação entre a fases micro e mesoporosa, está sendo planejada a realização de análises das paredes dos materiais em discussão por Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (MEAR) com análise simultânea de difração de elétrons.

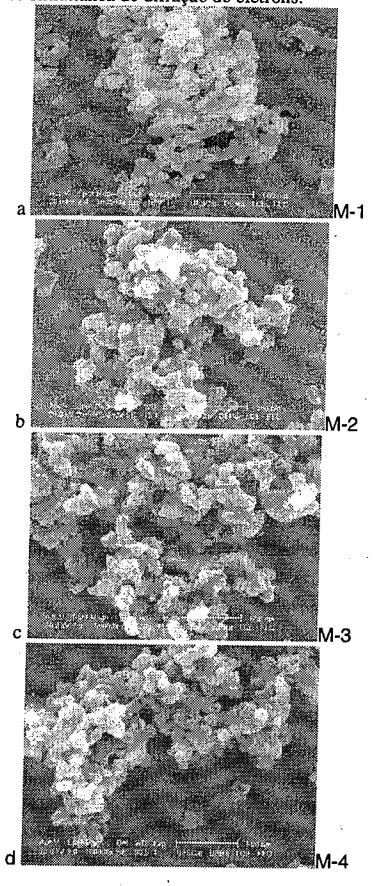


Figura 6. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) M-1; (b) M-2; (c) M-3 e (d) M-4. Barra corresponde a 500 nm.

Conclusões

Dados de difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho e medidas de adsorção de nitrogênio

permitiram verificar que a preparação de sementes de zeólita ZSM-5 e posterior tratamento em meio contendo cetiltrimetilamônio, sob condições controladas, poderá conduzir à obtenção de materiais micro-mesoestruturados, formados pela fase ZSM-5 e possuindo mesoporos com diâmetros em torno de 30 Å.

A partir da observação das amostras por MEV, não foi possível identificar fases segregadas mesmo utilizando ampliações da imagem próximas a 100000, o que sugere que os materiais são homogêneos e, portanto, apresentando a fase microporosa fazendo parte da fase mesoporosa. Estes resultados deverão ser confirmados através de análises por Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (MEAR) com análise simultânea de difração de elétrons.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro outorgado pelo CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (processos 477759/2003-3 e 505157/2004-7). L.D e M.W. agradecem a CAPES pela bolsa concedida (Programa PVE).

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,t D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834-10843.
2. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, F.B., Stucky, G.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024.
3. K.R. Kloestra, H.vanBekkum, J. C. Jansen, *Chem. Commun.* **1997,** 2281.
4. D.T. On, S. Kaliaguine, *Angew. Chem, Int. Ed*, **2002**, 41, 1036.
5. Y. Liu, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1255.
6. Y. Di, Y. Yu, Y. Sun, X. Yang, S. Lin, M. Zhang, S. Li, F.-S. Xiao, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 62, 221.
7. Y. Liu, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8791.
8. J. Agundez, I. Diaz, C. Marquez-Alvarez, *Chem. Commun.* **2003**, 150.
9. S.Bernasconi, J. A. van Bokhoven, F. Krumeich, G. D. Pirngruber, R. Prins, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003,** 66, 21–26.
10. Shan Wang, Tao Dou, Yuping Li, Ying Zhang, Xiaofeng Li, Zichun Yan, *Catalysis Communications* **2005,** 6, 87–91.
11. C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, F. Verspeurt, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem.* B., **1999**, 103, 4965.
12. R. Ravishankar, C. Kirschhock, B. J. Schoeman, D. D. Vos, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, In: *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference,* eds. M. Treacy, H. Bisher,Material Research Society: Pennsylvania, **1999**, Vol. III, 1825.
13. R. Ravishankar, C. Kirschhock, B. J. Schoeman, P. Vanoppen, P. J Grobet, S. Storck, W. F. Maier, J. A. Martens, F. C. De Schryver, P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 2633.
14. G. Coudurier, C. Naccache, J. C. Vedrine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1413.
15. A. A. Campos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, **2004**.

13 º Congresso Brasileiro de Catálise

3º Congresso de Catálise do Mercosul

The Transformation of n-butane Over Iron Modified Modernite

Alcineia Conceição Oliveira[1], Alain Tuel[2], Nadine Essayem[2], Jean-Marc Clacens[2], Younes Ben Taârit[2], Maria do Carmo Rangel[1]

[1]GECCAT-Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Campus Universitário de Ondina, 40155-290, Salvador, Bahia, Brazil. E-mail: lalainea@ufba.br

[2]Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne, France. E-mail: tuel@catalyse.cnrs.fr

Abstract-Resumo

Zeolite mordenite was dealuminated by steam treatment followed by acid leaching and further impregnated with 1wt.% iron. XRD, chemical analysis, ^{27}Al NMR and specific surface area measurements techniques were employed to investigate the structural changes of the zeolite during the dealumination process. The acid properties of the solids were examined by using IR of adsorbed pyridine as well as ammonia adsorption calorimetry. It was shown that the crystallinity of the zeolite was maintained in all solids. A mesopore system was created upon dealumination and the textural features of this solid were not drastically changed by iron impregnation. Dealumination provided EFAL species, which were not completely removed by acid leaching, and which amount increased upon impregnation with iron. The dealuminated sample showed Brönsted and Lewis acid sites with medium strength and located essentially on the solid surface. On the other hand, iron modified mordenite showed the highest acidity. The catalytic properties of modified mordenites were investigated in the n-butane isomerization, in view of product analysis and selectivity. The activity in the direct transformation of n-butane to isobutane was markedly improved by dealumination and subsequent Iron impregnation. The impregnated solid showed a performance comparable to that of sulphated zirconia, a traditional catalyst used in this reaction.

A zeólita mordenita foi desaluminada por tratamento com vapor d´água, submetida à lavagem ácida e posteriormente, impregnada com 1% de ferro. As técnicas de DRX, análise química, RMN ^{27}Al e medida de área superficial específica foram empregadas para investigar as mudanças estruturais da zeólita, durante o processo de desaluminação. As propriedades ácidas dos sólidos foram avaliadas através de adsorção de piridina, acompanhada por IR e calorimetria de adsorção de amônia. Mostrou-se que cristalinidade da zeólita foi mantida em todos os sólidos. Um sistema de mesoporos foi criado através da desaluminação e as características texturais dos sólidos não foram alteradas pela impregnação de ferro. A desaluminação conduziu a formação de espécies EFAL, que não foram completamente removidas por lavagem ácida do sólido, entretanto, a quantidade de EFAL aumentou após a impregnação de ferro. A amostra desaluminada apresentou sítios ácidos de Brönsted e Lewis, com força média e localizados essencialmente na superfície do sólido. Por outro lado,a mordenita modificada por impregnação com ferro, mostrou-se mais ácida que o sólido desaluminado. As propriedades catalíticas dos materiais foram investigadas na isomerização do n-butano, sob o ponto de vista da análise dos produtos e seletividade. A atividade na transformação direta do n-butano foi melhorada pela desaluminação e subseqüente impregnação de ferro na zeólita. O sólido impregnado mostrou uma performance comparável a zirônia sulfatada, um catalisador usado tradicionalmente nesta reação.

Introduction

Although a considerable attention has been devoted to mordenite zeolite over the last years, the catalytic aspects of this zeolite and its modifications with transition metals are not fully explored. Mordenite is a large pore 12-membered ring (MR) zeolite with a one-dimensional pore system [1-3]. The channel geometry consists of two types of pores parallel to one another : one with a diameter of 2.9 Å x 5.7 Å and the other one with a diameter of 6.7 Å x 7.0 Å [1]. These two channels do not intersect but small channels are accessible from the large ones by 8-rings windows. Mordenite has a total pore volume of approximately 0.2 mL.g^{-1}. The specific pore geometry and the strong acid properties make this zeolite a potential candidate for a variety of hydrocarbon conversion reactions as isomerization [4], alkylation of aromatics [5], disproportionation [6] and transalkylation [7].

Among them, isomerization of n-butane is a reaction that is generally carried out on strong Brönsted acidic

materials, like H-mordenite, sulfated zirconia or heteropycompounds [8]. The reaction is represented by :

$$n\text{-}C_4H_{10} \rightleftharpoons i\text{-}C_4H_{10}$$

The reaction occurs via a bimolecular mechanism over Mordenite, involving a C_8^+ carbenium ion as intermediate [9]. Intramolecular rearrangement of n-C_4 alkane would require the formation of a unstable primary carbenium ion, and would require superacid sites. However, meantime, different routes were proposed depending upon the reaction temperature and the concentration of the acid sites [10].

The main problem associated with the use of strong acidic zeolites as isomerization catalysts is the fast rate of deactivation. Using hydrogen or water as additives into the feed stream combined with the solid modification with noble metals can circumvent partially this problem. The additives are used to prevent the formation of polymeric hydrocarbons or help their decomposition and desorption.

In order to improve their isomerisation activity, strong solids as sulfated zirconias were successfully modified with low amounts of transition metals as Fe and/or Mn. These metals were proposed to promote a bifunctional mechanism where the redox properties of the transition element could initiate the reaction [11].

Although enormous works have been reported on the isomerisation properties of mordenite zeolite, very little information has been reported in open literature on the modification of this zeolite with transition metal as Fe or Mn in the n-butane transformation [10-12].

The present study focuses on the use of modified mordenite with Iron for the n-butane isomerization. Mordenite was first dealuminated and then impregnated with iron. The structural changes resulting from the mordenite modifications as well as the acid properties of the catalysts were studied.

Dealumination is a well-known method to enhance the acidity and accessibility of active sites in zeolites [12-14]. Iron compounds are extensively used as catalysts in industrial processes due to their chemical properties and low cost. Both, dealumination and iron redox properties are expected to enhance the mordenite performance in the n-butane isomerization.

Experimental

Samples preparation

Na-mordenite was obtained from Societé Chimique Grande Paroisse with a theoretical Si/Al ratio of 6.3, BET surface area of 450 $m^{-2}.g^{-1}$ and Na content of 3.2 wt.%. The sodium modernite was converted into the acid form by treatment with a 0.5mol.L^{-1} HCl solution at 80°C for 1 h. Then, the solid was dried at 80°C, followed by calcination at 500°C under nitrogen/air flow. Dealumination was performed on the exchanged solid as proposed by Almanza et al. [13], using a steam partial pressure of 12.5 kPa, for approximately 9 h. Then, the solid was refluxed in hydrochloric acid (3 mol. L^{-1}) at 80°C for 1 h and subsequently washed in order to remove chloride species. A final calcination was performed under air at 500°C for 2 h, leading to the dealuminated mordenite sample, labelled HMor.

An iron-impregnated mordenite was prepared from HMor sample using a 0.1mol.L^{-1} iron nitrate solution to obtain a concentration of Fe of 1wt.%. Iron impregnation was carried out under stirring for 1 h, followed by vacuum filtration and drying at 80°C. Then, the solid was calcined under air flow at 500°C for 2 h, leading to sample IMor (iron impregnated dealuminated modernite). Following each step, the crystallinity of the solids was evaluated by X ray diffraction.

Characterizations

All solids were characterized by XRD, chemical analysis, nitrogen adsorption isotherms, calorimetry adsorption of ammonia, pyridine adsorption, NMR measurements and n-butane isomerisation as test reaction.

The chemical analysis was performed in a Carry AAS/ ICP AES instrument. Each sample was dissolved in HF:HCl solutions before measurement of the chemical composition.

X ray diffraction (XRD) patterns were colleted on a Bruker (Siemens) D5005 diffractometer using the CuKα radiation .

BET measurements were recorded on a Micromeretics ASAP 2002 equipment. Samples were first treated in vacuum to remove the gaseous impurities (300°C, 6h, 10-3 Torr) and the textural features were studied using nitrogen adsorption at 77 K.

NMR experiments were carried out on a Bruker DSX 400 spectrometer. Samples were spun at 10 kHz in zirconia rotors, and 27Al chemical shifts were referenced to Al $(H2O)_6^{3+}$.

Acidity measurements

Pyridine adsorption-desorption was monitored by infrared spectroscopy (IR). Self supported wafers of 20 mg and 18 mm diameter were evacuated in situ in an infrared glass vacuum cell equipped with calcium fluoride windows. The cell was then connected to a vacuum system and the samples were degassed under 10^{-5} Torr at 450°C for 4h. IR spectra were recorded before as well as after pyridine adsorption at room temperature. Pyridine was then desorbed at increasing temperatures (150, 250, 350, 450°C) in dynamic vacuum and spectra were recorded on a Bruker Vector 22 (IRFT) spectrometer.

Calorimetry of ammonia adsorption was performed in a tubular cell preliminary heated at 400°C under vacuum for 2 h. The cell was then introduced in a Setaram Soft Set 2000 calorimeter at 80°C and the experiment was performed. Successive ammonia injections were done until complete saturation of the sample.

n-butane isomerization was used as test reaction in order to study the acidity of the solids. 100mg of the samples were placed in a tubular quartz reactor and heated at 400°C, under air flow (0.3 L.h^{-1} for 2 h. The reaction was carried out at 200°C, using a butane/nitrogen mixture (5% n-C_4 in N_2, total flow rate=1.28 L.h^{-1}) and the products were analyzed by a DELSI chromatograph with flame ionisation detector coupled to a MERCK D2500 integrator.

Results and Discussion

XRD analysis

XRD patterns of the various mordenites show that the structure is maintained in all samples (Figure 1).

In particular, the dealumination by steaming followed by acid leaching to prepare HMor does not affect the crystallinity of the zeolite. Moreover, iron impregnation of the latter (IMor) did not cause significant loss of crystallinity, as seen in Figure 1.

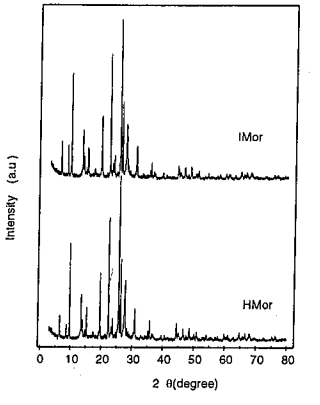


Figure 1. XRD diffractograms at high angles of dealuminated mordenite (HMor) and iron impregnated on the dealuminated mordenite (IMor).

Physico-chemical properties of the solids

The non-dealuminated protonic mordenite possesses a type I isotherm, characteristic of a microporous material, as reported in a previous work [15]. The modification of the protonic mordenite by combination of hydrothermal treatment and acid leaching resulted in a dramatic difference in the isotherm shape, which passed from type I to type IV, indicating the presence of mesopores, formed upon dealumination. The above conclusions are in line with previous findings [13,15]. The textural features of the solids evaluated from N_2 isotherms are given in Table 1.

Table 1. Chemical composition and the textural features of the solids.

Sample	Si/Al	(%) Fe	BET Surface ($m^2.g^{-1}$)	Vmesopore ($mL.g^{-1}$)	Vmicro pore ($mL.g^1$)
HMor	13	-	310	35	85
IMor	15	0.95	302	30	77

IMor experienced a decrease in both the micro- and mesoporous volumes compared to HMor. The presence of iron (1 wt.%) does not significantly modify the textural parameters.

The Si/Al ratio increases from HMor to IMor, suggesting that iron impregnation removes some aluminum species from the framework, probably in the form of soluble aluminum nitrate.

The ^{27}Al NMR spectra (Figure 2) show a sharp resonance peak at 55 ppm for all samples, which is related to structural tetrahedral aluminium species. A small resonance at 0 ppm was observed in HMor sample, indicating aluminium atoms in octahedral coordination or in extra framework (EFAL) position. Even after acid leaching, EFAL species remained, revealing that these species are difficult to remove and suggesting that they could be located in the 8-MR pores of the structure.

HMor showed a new peak at 30 ppm assigned to pentacoordinated aluminium species, suggesting that the dealumination lead to a structural disorder in the solid. Iron impregnation decreased the amount of EFAL species. From the above study, we observed that the modifications of a mordenite did not cause any loss of crystallinity, but generated structural defects in the materials, essentially a secondary mesopore system, as seen in the textural analysis results.

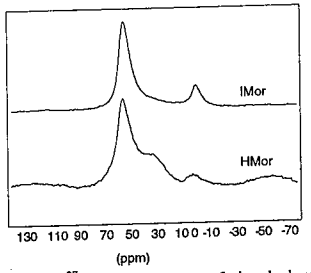


Figure. 2. ^{27}Al NMR spectra of the dealuminated mordenite (HMor) and iron impregnated dealuminated mordenite (IMor)

Acid measurements

Calorimetry

Calorimetry is a technique well suited to probe the acid concentration and strength on the surface of solid catalysts. Calorimetry results on HMor (Figure 3) showed that the sample possesses a large number of acid sites, mainly with a medium strength.

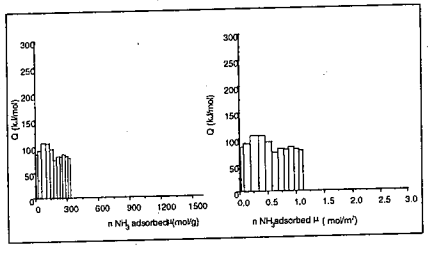


Figure 3. Calorimetry diagram of the dealuminated mordenite sample (HMor). Micro mol of ammonia adsorbed per gram of the catalyst. Micro mol of ammonia adsorbed per meter square of the catalyst.

This suggests that dealumination provided an increase of the strength of the sites, but that the latter remained well distributed on the surface and accessible to the ammonia molecule. We can also remark the difficulty for ammonia to access the acid sites at the beginning of the diagram.

IMor also presented acid sites with medium strength, but with a population not as homogeneous as in the case of HMor (Figure 4).

Py adsorption

Pyridine is a useful basic probe molecule to distinguish between the nature (Brönsted and Lewis) the location and the number of accessible acid sites [14]. Figure 5 shows the IR spectra of the two mordenites before Py adsorption.

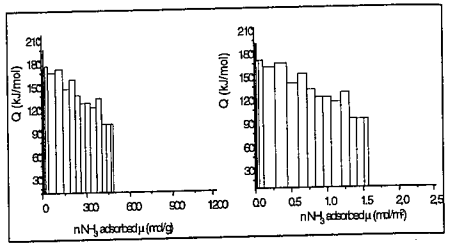


Figure 4. Calorimetry diagram of the iron impregnated on the dealuminated mordenite sample (IMor). Micro mol of ammonia adsorbed per gram of the catalyst. Micro mol of ammonia adsorbed per meter square of the catalyst.

The two samples show the characteristic bands of a protonic zeolite at 3744cm^{-1} (terminal SiOH groups) and at 3607cm^{-1} (acid bridging Si-O(H)-Al groups).

Preliminary works of the literature showed that dealumination generally provides a decrease of the band at 3607 cm^{-1}, while the band at 3744 cm^{-1} increases in intensity [13,14].

This can be explained by the fact that removal of aluminum atoms from the zeolite framework decreases the number of bridging protons. Similarly, the decrease of the second band results from the formation of terminal silanol groups during dealumination.

In addition to this, it was shown the appearance of two news bands at 3710cm^{-1} and at 3650cm^{-1}. The first band originates from the formation of hydroxyl nests, formed upon dealumination of the zeolite.

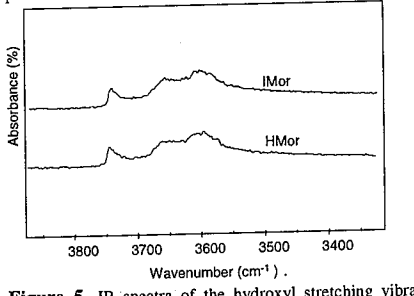


Figure 5. IR spectra of the hydroxyl stretching vibrations region, before pyridine adsorption. The samples were treated at 450°C, under vacuum at 10^{-3} Torr.

The second band formation is due to hydroxyl groups of extraframework aluminum species like Al $(OH)_4$, $Al(OH)^{+2}$ or Al $(OH)^{+4}$ species.

Upon addition of pyridine at room temperature, the band at 3607cm^{-1} completely disappears. This indicates that most of the acid sites that were located in the small channels and that were not accessible to pyridine (size of the molecule 5.8 Å) became more exposed upon

dealumination. Simultaneously, a band characteristic of pyridinium ions appeared at 1545 cm^{-1}.

For the two samples, the presence of a band at 1455 cm^{-1} on the spectra recorded after desorption at 150°C indicate the presence of Lewis acid sites (Figure 6).

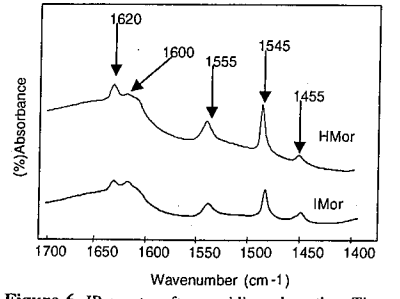


Figure 6. IR spectra after pyridine adsorption. The samples were desorbed at 150°C

The band at 1620 cm^{-1} is related to the presence of L1 Lewis acid sites and the other at 1600 cm^{-1} is assigned to L2 Lewis acid sites. Both bands (L1 and L2) are supposed to be associated with extra framework aluminum species. Increasing the temperature of desorption decreases the amount of Brönsted sites, and only L1 Lewis sites remain at 450°C. A small band at 1630 cm^{-1} is also created, due to some Brönsted acid sites that remained in the solids.

Iron impregnation of the dealuminated mordenite (IMor sample) increased its acidity by creating two types of strong Lewis acid sites.

The acid characterizations showed that dealumination provided an increase of the acidity of the mordenite. A high population of Lewis acid sites with medium strength was created upon dealumination, in agreement with calorimetry and pyridine adsorption results. Moreover, iron impregnation increased the strength of the acid sites because Fe incorporation in dealuminated mordenite is found to generate addition acidity.

Performance in n-butane isomerization

Isomerization of n-butane to isobutane was chosen as model reaction to test the catalytic activity of the samples. For this reaction, strong acid sites are generally required [16].

Prior to catalytic test, the samples were embedded with a binder, and we ensured that the binder did not interfere in the catalyst activity. Catalytic results are listed in Table 2.

In spite of its high acidity, HMor showed a low performance may be due to the fact some of the acid sites are still presented in the narrow pore of the zeolite, which are not accessible for n-buatne. By contrast, IMor sample showed a butane initial conversion of 3.6 %. The slight difference in the acidic features, mainly in terms of acid amount and strenght of IMor compared to HMor, does not explain the better performace of the the iron impregnated mordenite in the n-C4 transformation. Thus, it is suggested that the initial n-butane activation step procced via a redox mechanism in the pesence of Iron modified mordenite, as seen earlier [11,17].

The highest conversion was observed with a reference sulfated zirconia catalyst, possessing a strong acidity. The initial conversion level obtained with SZ sample reaches 12.7%.

Table 2. Conversion to butane and isobutane speed formation. Calculated by products formation. Conditions: treatment: 2h under air at 200°C, Total low rate =1.3 L.h^{-1}; m catalyst= 100 mg. 5% n C_4 in N_2 ;T_R=200°C.

Sample	C (%)	iC4 speed formation (mol.s^{-1}.g^{-1}) x 10^7
HMor	0.2	0.04
IMor	3.6	2.4
SZ (reference)	12.7	6.8

The isobutane speed formation, which reflects the performance of the catalysts, was only three times higher on the sulfated zirconia (6.8x 10^7mol.s^{-1}.g^{-1}) than on IMor sample.The major product obtained was isobutane, as seen in Table 3.

Table 3. Catalysts selectivity in the n-butane isomerization. SiC4, SC3, SC2, SiC5 and SC5 mean respectively, selectivity to isobutene, propane, etane, isopentane and pentane.

Sample	S iC4 (%)	SC3 (%)	SC2 (%)	S iC5 (%)	S C5 (%)
HMor	0.20	77.4	0.00	4.8	13.8
IMor	81.2	8.9	0.00	5.1	4.8
SZ	91.4	3.0	0.12	3.5	2.0

The selctivities obtained with HMor are meaningless because the conversion level is too low. On the other hand, the major product obtained with IMor and SZ samples was isobutane. Indeed, by-products as propane, isopentane and pentane were formed. The presence of these by-products evidencied the occurrence of the

bimolecular pathway in which $C8^+$ carbenium intermediate are formed and then cracked into lighter fragments. Light alkanes like ethane were almost not formed.

The isobutane speed formation, expressed as the moles of n-butane formed per second and per gram catalyst, has been plotted as a function of the reaction time on stream (Figure 7).

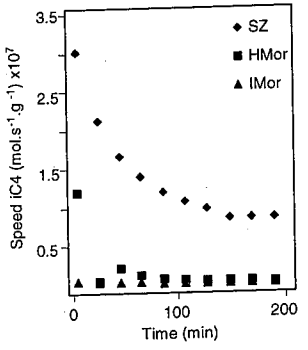


Figure 7. The isobutane speed formation in function of the time.

Although the reference SZ catalyst showed the best performance due to its strong acid sites, it also experienced a fast rate of deactivation. It can be related not only to coke deposition, but also the reduction of the oxidation state of sulfur in the surface complex, as seen in the literature [17].

The nature and the strength of the acid sites present in the dealuminated mordenite (HMor sample) were expected to influence the isobutane formation and the product distribution along the reaction time. However, only Iron modified zeolite shows a significant activity at 200°C while undoped HMor was almost inactive.

The additional acid sites generated by iron impregnation were not strong enough to maintain the n-butane transformation in the IMor sample, which rapidly deactivated with time.Therefore, the previous results suggest that the n-C4 initial activation proceeds via a redox step in presence of Iron modified Mordenite, leading to the formation of the initial isobuthyl carbenium ion.

Conclusion

Modifications of a mordenite by dealumination created a mesoporosity which considerably improves the accessibility to active site as compared to a standart zeolite. The subsequent impregnation of the catalyst with iron do not alter the mesopores system nor the zeolite cristallinity. However, Iron impregnation resulted in a increase of the acid properties, in terms of amount and strength. Undoped dealuminated mordenite was not able to catalyze the n-butane isomerization at a reaction temperature as low as 200°C. On the other hand, the iron impregnated zeolite exibited catalytic sites, capable of providing the n-butane transformation.

The redox properties of Iron combined to the acidity are proposed as the active sites in the initiation step at 200°C, leading to the formation of the initial isobuthyl carbenium ion.

The characteristics of the modified mordenites in terms of acidity, redox properties and accessibility make that these solids might be useful for catalytic reactions involving bulky organic compounds.

Acknowledgments

A.C.O. acknowledges CAPES/CNPq for the Phd scholarship. The authors thank to CNRS for the financial assistance.

References

1. W.M. Meier; D. H Olson, Atlas of Zeolite Structure Types, 3ª.ed. Butterworth-Heineman: London, 1992, p.18794.
2. N. C. Satterfield, Heterogenous Catalysis in Pratice, Mc. Graw Hill Book Company. New York, 1978, p.168
3. Smart, L.; Moore, E.; Solid State Chemistry, An Introduction, Chapman & Hall, 1992, p.203.
4. A. Corma *Chem. Rev.***1995**, *95*, 559.
5. R. Anand; R. Maheswari; S.G. Hegde; B.S. Rao, *J. Mol. Catal.*, **2003**, *192*, 253.
6. Y. -K. Lee; S.-H. Park; H.-K. Rhee *Catal. Today*, **1998**, 44, 223.
7. T.C Tsai; B.S Liu; I. Wang, *Appl.Catal.* **1999**, *181*, 355.
8. M.Guisnet; Ph Bichon; N.S.Gnep; N.Essayem *Topic in Catalysis* **2000**, *11*, 247
9. C. Bearez ; F.Chevalier; M.Guisnet *React.Kinet. Catal.Lett.* **1983**, *22*, 405.
10. R. A. Asguo; G. E-Mirth; K. Seshan; J. A. Pieterse, J. A. Lercher, *J. Catalysis*, **1997**, *168*, 292.
11. K.T.Wam; C.B. Khouw, M.E. Davis *J.Catal.* **1996**, *158*, 311.
12. C. -L. Chen; S. Cheng; H. -P. Lin; S. -T. Wong; C. -Y. Mou, *Appl. Catal*, **2001**, *215*, 21.
13. L.O.Almanza, PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon 1, France 1993.
14. I. Ivanova; V. Montouillout; C. Fernandez; O. Marie; J. P. Gilson, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *57* 297.
15. A. C.Oliveira; A.Tuel; N. Essayem; J.-M Clacens; Y. Ben Taârit; M.C. Rangel, *Stud. Surf. Sci. Catal*, **2005** (in press).
16. F. J. Machado; C. M. Lopez; Y. Campos A. Bolivar; S. Yunes, *Appl. Catal*, **2002**, *226*, 241.
17. Chen, F. R.; Coudrier, G.; Joly, J. F.; Vedrine, J. C.; *J. Catal.*, **1993**, *143*,160.

13 º Congresso Brasileiro de Catálise

3º Congresso de Catálise do Mercosul

Transesterificação do Óleo de Soja com Metanol Catalisada por Óxidos Básicos

Wallace Magalhães Antunes, Cláudia de Oliveira Veloso, Cristiane Assumpção Henriques*

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – IQ/UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524 – CEP 20559-900 – Rio de Janeiro – RJ - Brasil

** Email: cah@uerj.br*

Resumo-Abstract

Os ésteres metílicos de ácidos graxos, obtidos via transesterificação metílica de óleos vegetais, são compostos de grande interesse comercial não apenas pelo seu uso como matéria prima para as indústrias química, farmacêutica e alimentícia, como também como biodiesel, um combustível alternativo não poluente, obtido a partir de fontes de carbono renováveis e não fósseis, que não contribui para o efeito estufa. Dentro deste contexto foi estudada a transesterificação do óleo de soja com metanol sobre catalisadores sólidos tais como: MgO, óxidos mistos de Mg e Al derivados de hidrotalcitas e Al_2O_3, procurando-se avaliar também a influência da temperatura e da relação metanol/óleo. Os resultados obtidos indicaram que tanto o MgO quanto os óxidos mistos de Mg e Al apresentaram basicidade suficiente para catalisar a reação, com um rendimento em ésteres metílicos entre 70 e 85%, a 130°C. A influência da composição química sobre a performance do catalisador foi afetada tanto pela combinação da variação da força e da densidade de sítios básicos como pelo volume mesoporoso das amostras. O rendimento em ésteres foi favorecido pelo aumento da temperatura e da relação metanol/óleo.

The fatty acid methyl esters prepared by transesterification of vegetable oils with methanol are products of commercial interest due to their use as raw materials for chemical, pharmaceutical and food industries and also as biodiesel. Biodiesel is a no-polluting alternative fuel produced from renewable resources whose chemical and physical properties closely resemble those of the petroleum diesel fuel. So, this work studied the transesterification of soybean oil with methanol over solid catalysts such as: MgO, Mg,Al-mixed oxides derived from hydrotalcites and Al_2O_3. The influence of reaction temperature and of methanol/oil molar ratio was also evaluated. The results indicated that both MgO and Mg,Al-mixed oxides were efficient to catalyze the reaction under study with a fatty acid methyl esters yield between 70 and 85 % at 130°C. The influence of chemical composition on catalytic performance was affected both by the association strength/density of basic sites and mesoporous volume of the samples. The fatty acid methyl esters yield was favored by the increase on reaction temperature and on methanol/oil ratio.

Introdução

A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente aliada às perspectivas de esgotamento das fontes de energia obtidas dos combustíveis fósseis tem impulsionado a indústria a desenvolver combustíveis alternativos a partir de recursos renováveis e processos ambientalmente não agressivos. O biodiesel, uma mistura de ésteres de ácidos graxos obtida pela transesterificação catalítica de óleos vegetais com álcoois de cadeias curta (metanol ou etanol) é um combustível alternativo interessante, dadas as suas propriedades similares às do Diesel obtido a partir do petróleo.

As reações de transesterificação metílica de óleos vegetais catalisadas por bases vem sendo objeto de pesquisas nos últimos anos por levarem à formação de ésteres metílicos de ácidos graxos que podem ser aproveitados comercialmente como matéria prima para a produção de ésteres isopropílicos e álcoois graxos, como precursores para a produção de surfactantes não iônicos biodegradáveis (alcanolamidas e alquilglicosídeos) e como biodiesel (1).

Como mencionado anteriormente, o biodiesel pode ser considerado uma fonte de energia renovável e praticamente inesgotável e apresenta propriedades físico-químicas semelhantes às do Diesel obtido a partir do petróleo, tais como índice de cetano, conteúdo energético

e viscosidade, podendo portanto ser utilizado em motores do ciclo Diesel. Além disso, a sua mistura ao Diesel de petróleo trás vantagens tanto do ponto de vista da performance dos motores (melhora da lubricidade e do índice de cetano) quanto do ponto de vista ambiental, uma vez que ele é praticamente isento de enxofre, não é tóxico, é biodegradável, sendo ainda menores as emissões de partículas poluentes, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e PAH (hidrocarbonetos poli-aromáticos) (2,3).

Muito embora as reações de transesterificação metílica se processem em condições suaves, mesmo em escala industrial, quando catalisadas por hidróxidos de sódio ou potássio, existe uma forte tendência à substituição dos catalisadores homogêneos por heterogêneos. Este procedimento visa atender a uma demanda por processos químicos menos poluentes e mais seletivos que surge devido à recente preocupação com a questão ambiental, pois os processos heterogêneos oferecem inúmeras vantagens sobre os homogêneos clássicos, tais como pouca ou nenhuma corrosão; fácil separação; poucos problemas com rejeitos; fácil manuseio e possibilidade de reutilização. Além disso, o uso de catalisador heterogêneo reduz a ocorrência das reações indesejáveis de saponificação e permite uma simplificação e redução dos custos dos processos pela diminuição do número de operações associadas.

Várias pesquisas recentes relacionadas à alcoólise de triglicerídios envolvem o uso de catalisadores heterogêneos (4-9). Corma et al (7) estudaram a glicerólise de triglicerídeos usando catalisadores sólidos básicos tais como Cs-MCM-41, Cs-sepiolita e óxidos mistos derivados de hidrotalcitas. A reação foi estudada a 240°C por um tempo de 5h. Os melhores resultados foram obtidos com os óxidos mistos (92% de conversão), seguidos da Cs-sepiolita (45%) e da Cs-MCM-41 (26%). Leclercq et al (6) estudaram a transesterificação do óleo de colza com metanol em presença de zeólitas (CsNaX) e hidrotalcita comercial. Para uma relação metanol/óleo elevada (igual a 275) e 22h de reação na temperatura de refluxo do metanol, as zeólitas trocadas com Cs apresentaram conversão de 70%, enquanto a conversão obtida com a hidrotalcita calcinada não ultrapassou 35%. O uso de ETS-4 e ETS-5 (titanossilicalitas) foi patenteado por Bayense et al (8) que informam terem obtido conversão de 85,7% e de 52,6%, respectivamente, a 220°C e 1,5h de reação. O bom desempenho das peneiras moleculares NaX impregnada com Na_2O e ETS-10 foi reportado por Suppes et al (9), que relataram conversões em ésteres metílicos superiores a 90% a temperaturas entre 120 e 150°C após 24h de reação. Em outro trabalho, Suppes et al (4) alcançaram conversões de 78% e maiores que 95% a 260°C e 18 min de reação para a obtenção de ésteres etílicos empregando carbonato de cálcio como catalisador. De um modo geral, os diferentes resultados obtidos com o uso de catalisadores heterogêneos básicos associam altas conversões com temperatura e/ou relação álcool/óleo elevadas. Assim, o grande desafio está na busca do catalisador que permita a obtenção de conversões equivalentes àquelas obtidas em meio homogêneo em condições reacionais viáveis do ponto de vista comercial.

No presente trabalho são apresentados os resultados iniciais associados ao uso de MgO, de Al_2O_3 e de óxidos mistos de Mg e Al derivados de hidrotalcitas como catalisadores para a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, procurando avaliar a influência dos parâmetros reacionais: temperatura e relação metanol/óleo sobre a formação dos ésteres metílicos.

Experimental

Reagentes

Na reação de transesterificação, foram utilizados um óleo de soja comestível comercial e metanol, P.A. (VETEC, com pureza nominal de 99,8%), sem nenhum tratamento preliminar. No preparo dos catalisadores, os reagentes empregados apresentaram grau de pureza P.A.

Preparação dos catalisadores

As amostras de compostos tipo hidrotalcita com relações (Al/(Al+Mg)) no gel de síntese na faixa entre 0,18 e 0,40 foram sintetizadas a partir da adição de uma solução A, contendo $Mg(NO_3)_2$ e $Al(NO_3)_3$ em quantidades variáveis de acordo com a relação Mg/Al desejada, a uma solução B, com concentração de Na_2CO_3 igual a 1 M e quantidade de NaOH necessária para manter o pH em 10. O gel era envelhecido por 18h a 60°C. Posteriormente, era filtrado e lavado com água destilada a quente até pH neutro. A seguir era seco em estufa a 90°C por 12h.

As amostras geradas foram denominadas genericamente HT-XX, onde XX = 100 vezes a relação molar Al/(Al+Mg). Elas foram utilizadas como precursores de óxidos mistos de Mg e Al a serem testados como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol.

O procedimento utilizado para a obtenção dos óxidos mistos de Mg e Al foi o tratamento térmico do material precursor sob fluxo de 100 mL/min de ar até 450°C, a uma taxa de 1°C/min, permanecendo nessa temperatura por 12 h. Os óxidos mistos resultantes foram denominados OM-XX.

Os precursores dos óxidos de magnésio (MgO) e de alumínio (Al_2O_3) foram preparados por procedimento idêntico, sem a presença no gel de síntese de alumínio e de magnésio, respectivamente. Os óxidos foram obtidos por tratamento térmico similar ao utilizado para as hidrotalcitas.

Caracterização físico-química

A composição química das amostras de hidrotalcitas originais foi estabelecida por fluorescência de raios-X (espectrômetro Rigaku, Rix 3100) e seus teores de água e de CO_2 (sob a forma de carbonato) foram determinados por análise termogravimétrica e por análise térmica diferencial (TGA/DTA) (termobalança Rigaku TAS 1000). A identificação das fases presentes foi realizada a partir dos difratogramas de raios-X registrados em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, utilizando-se radiação de CuKα, com voltagem 30 KV e corrente de 15 mA. As características texturais das amostras calcinadas foram determinadas por fisissorção do N_2 a –196° C (ASAP 2000 da Micromeritics).

Testes catalíticos

A reação de transesterificação do óleo de soja com metanol foi estudada em fase líquida, sob pressão autógena, em um reator de aço inox com 50 mL de capacidade, agitado magneticamente e aquecido por meio de banho de óleo. Os catalisadores eram pré-ativados "ex-situ", numa célula de calcinação de vidro, segundo procedimento descrito anteriormente. Após a ativação, eram rapidamente transferidos para o reator já contendo a mistura óleo de soja / metanol. O sistema era, então, aquecido até a temperatura de reação, alcançando este valor rapidamente.

Os testes para comparar o desempenho catalítico dos diferentes catalisadores estudados foram realizados em temperaturas na faixa de 70 a 130°C, empregando-se relação molar metanol/óleo de soja igual a 23 ou 55 (8 ou 18 vezes a quantidade prevista pela estequiometria) e um tempo de reação de 7 h. A concentração de catalisador empregada foi de 5% m/m, definida em função da massa de óleo de soja. Ao final de cada teste, o sistema era rapidamente resfriado à temperatura ambiente e as fases separadas por centrifugação. A fase menos densa, contendo a mistura de ésteres metílicos, era removida e, após a eliminação do metanol, era analisada por cromatografia em fase gasosa num cromatógrafo Varian, Modelo 3800, equipado com coluna capilar Carbowax 20 M de 30 m de comprimento e detector de ionização por chama. Foi utilizado heptadecanoato de metila como padrão interno para a determinação do conteúdo de ésteres, expresso em termos de percentagem em massa, como descrito na norma européia EN14103. A formação dos ésteres metílicos foi também acompanhada por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier, em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum One FTIR, a partir do aparecimento das bandas próximas a 1250, 1205 e 1175cm^{-1}, típicas de ésteres metílicos de cadeia longa (10), como ilustrado na Figura 1.

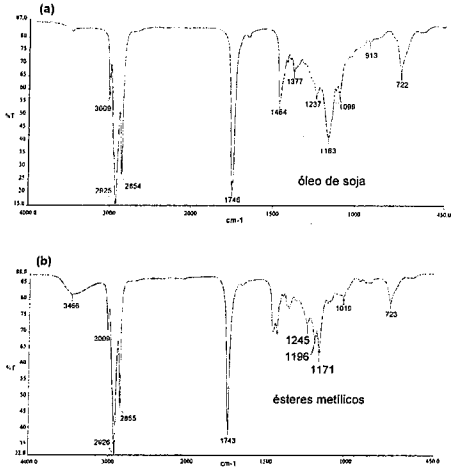


Figura 1. Espectros de absorção no infravermelho do óleo de soja (a) e dos ésteres metílicos obtidos na reação de transesterificação do óleo com metanol (b).

Resultados e Discussão

Caracterização físico-química das amostras

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da análise química das amostras de compostos tipo hidrotalcita sintetizados. Observa-se que as amostras preparadas apresentam composição química muito próxima ou idêntica à do gel de síntese correspondente, indicando uma completa incorporação do magnésio e do alumínio na estrutura.

Tabela 1. Composição química das amostras sintetizadas.

Amostra	(Al/(Al + Mg)) gel	(Al/(Al+Mg)) amostra
HT-17	0,18	0,17
HT-25	0,25	0,25
HT-40	0,40	0,40

Os resultados das análises por difração de raios X dos materiais sintetizados são apresentados na Figura 2. No caso das hidrotalcitas, observa-se que os difratogramas apresentam apenas os picos correspondentes aos padrões de difração da hidrotalcita na forma carbonato, indicando terem sido obtidas amostras puras. Uma mistura das fases $Mg(OH)_2$-brucita (principal) e hidromagnesita ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2.4H_2O$) foi a precursora do MgO,

enquanto a Al_2O_3 foi obtida a partir do AlO(OH) com estrutura do tipo bohemita.

O tratamento térmico das hidrotalcitas a 450°C provocou um colapso da estrutura lamelar e a formação do óxidos mistos de baixa cristalinidade do tipo Mg(Al)O com estrutura do tipo MgO-periclásio, a mesma apresentada pelo MgO.

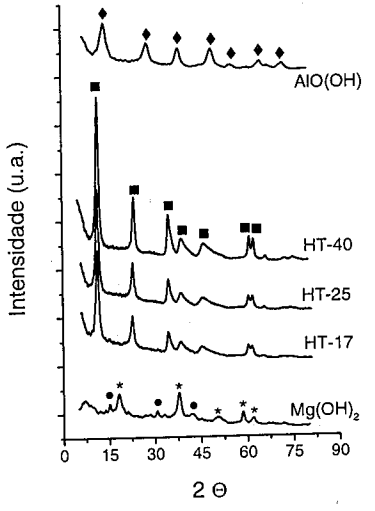


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos materiais sintetizados. (■ hidrotalcita; ◆ AlO(OH) bohemita; * $Mg(OH)_2$ brucita; ● hidromagnesita).

Com relação à análise termogravimétrica (TGA/DTA), os resultados obtidos para as amostras sintetizadas mostraram-se concordantes com aqueles reportados na literatura, segundo os quais os compostos tipo hidrotalcita na forma carbonato apresentam duas perdas de massa bem definidas. A primeira, ocorrendo até 220°C, correspondendo à perda de água interlamelar, e a segunda, entre 300°C e 450°C é associada à desidroxilação e descarbonatação. A Figura 3 mostra os perfis de TGA e DTA para a amostra HT-25, considerado representativo das amostras estudadas.

As principais características texturais dos óxidos mistos obtidos a partir das hidrotalcitas são mostradas na Tabela 2. Como reportado em trabalho anterior (11) para óxidos mistos de Mg e Al preparados de forma similar, algumas tendências claras podem ser observadas: (i) a área específica BET diminui com o aumento do teor de alumínio na amostra; (ii) o volume de mesoporos, calculado pelo método BJH usando o ramo de adsorção da isoterma apresentou um valor mínimo para a amostra com relação molar Al/(Al+Mg) igual a 0,25; (iii) o volume de microporos é pouco significativo, embora a contribuição dos mesmos para a área BET não possa ser desprezada.

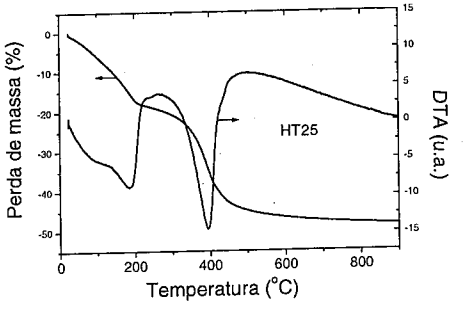


Figura 3. Perfis de TGA e DTA da amostra HT25.

Tabela 2. Caracterização textural dos catalisadores.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_{meso} [a] (cm^3/g)	$S_{externa}$ [b] (m^2/g)	V_{micro} [b] (cm^3/g)
MgO	281	0,580	281	-
OM-17	256	0,511	214	0,017
OM-25	232	0,302	197	0,014
OM-40	210	0,411	190	0,009
Al_2O_3	254	0,310	254	-

(a) Método BJH; (b) t-plot

Testes catalíticos

A transesterificação do óleo de soja com metanol formou como produtos principais os ésteres metílicos dos ácidos palmítico (C16), esteárico (C18), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2), podendo ser assim esquematizada:

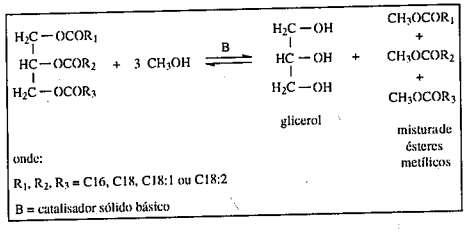


Figura 4. Esquema da reação estudada.

O processo global é uma seqüência de três reações consecutivas reversíveis nas quais os mono e diglicerídeos aparecem como intermediários. De acordo com a estequiometria, a reação ocorre entre 1 mol de triglicerídeo e 3 mols do álcool, no entanto, um excesso de álcool é geralmente usado para aumentar o rendimento em ésteres e para facilitar a separação do glicerol formado (1).

O desempenho dos catalisadores selecionados foi comparado a temperatura de 130°C e empregando-se uma relação molar metanol/óleo igual a 55. Os resultados, expressos como rendimento percentual em ésteres metílicos, calculado de acordo com a norma EN14103, são apresentados na Figura 5. Foi realizado um teste em branco, sem a presença de catalisador, não tendo sido observada a ocorrência da reação.

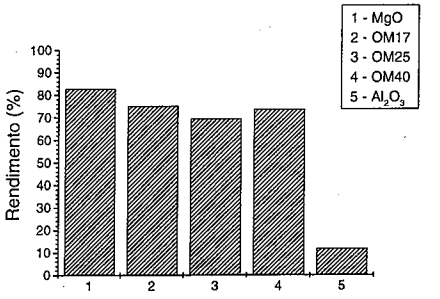


Figura 5. Rendimento em ésteres metílicos sobre os diferentes catalisadores estudados ($R_{CH3OH/óleo}$ = 55; T = 130°C, 7 h).

Os resultados obtidos indicam que tanto o MgO quanto os óxidos mistos de Mg e Al derivados de hidrotalcitas apresentam basicidade suficiente para catalisar a reação, com um rendimento em ésteres metílicos na faixa entre 70 e 85%. Estes resultados mostram-se consistentes com os reportados na literatura (12,13), segundo os quais os sítios básicos presentes nesses sólidos apresentam força básica para abstrair prótons cujo pKa é próximo a 16, como é o caso do próton abstraído da molécula do metanol na etapa inicial da reação (pKa = 16,7).

$$CH_3OH + B \rightleftharpoons CH_3O^- + BH^+$$

No caso da Al_2O_3, o rendimento obtido foi significativamente menor. Estes resultados refletem a menor densidade de sítios básicos neste material, quando comparado aos outros catalisadores estudados, fato que foi comprovado por Tebaldi et al (14) empregando a reação de retroaldolização do diacetona álcool.

Como observado na Figura 6, a redução na relação molar CH_3OH/óleo é acompanhada da redução no rendimento em ésteres metílicos com quaisquer dos catalisadores estudados. Sendo a reação estudada reversível, o emprego de um excesso do metanol favorece o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação dos ésteres. Estes resultados refletem a tendência já estabelecida na literatura de que altos rendimentos em ésteres estão relacionados ao emprego de relações álcool/óleo elevadas.

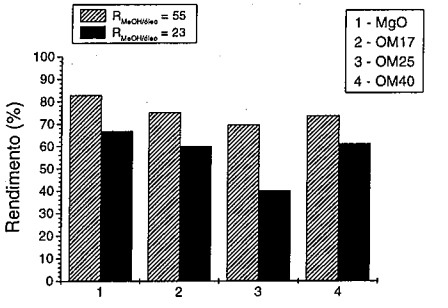


Figura 6. Efeito da relação metanol/óleo sobre o rendimento em ésteres metílicos (T = 130°C, 7h).

Como esperado, o rendimento em ésteres é favorecido pelo aumento da temperatura com todos os catalisadores estudados. Observa-se, ainda, que, na temperatura de 70°C, a influência da composição química do catalisador sobre o rendimento em ésteres é mais perceptível.

Com relação ao efeito da composição do catalisador, comparando-se o MgO e os óxidos mistos, observa-se que o primeiro apresenta maior atividade. O melhor desempenho do MgO em relação aos óxidos mistos de Mg e Al derivados de hidrotalcitas foi também observado por Leclercq et al (6) e por Corma et al (7) na metanólise e na glicerólise do óleo de colza, respectivamente.

A literatura menciona que, com o aumento gradativo do teor de Al nos óxidos mistos derivados de hidrotalcitas, diminui o número total de sítios básicos (densidade de sítios), mas aumenta a proporção relativa de sítios básicos fortes (15). A observação dos resultados da Figura 7 indica que nenhum desses dois fatores (densidade ou força de sítios) pode explicar, isoladamente, o comportamento observado. A combinação desses dois fatores, isto é, a competição entre a densidade e a força dos sítios poderia, eventualmente, justificar o mínimo de atividade observado para a amostra OM25. Entretanto, um outro fator a ser destacado e que, possivelmente, afeta os

resultados obtidos é o volume mesoporoso que é menor para o OM25 (Vmeso igual a 0,302 cm^3/g para OM25, e igual a 0,511 cm^3/g e 0,411 cm^3/g para OM17 e OM40, respectivamente).

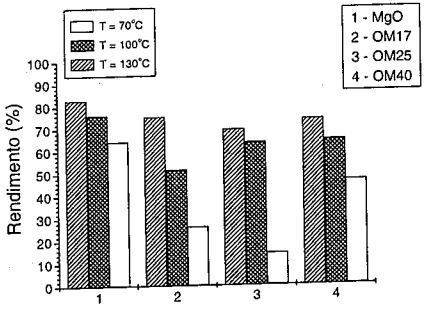


Figura 7. Efeito da temperatura sobre o rendimento em ésteres metílicos com os diferentes catalisadores estudados ($R_{CH3OH/óleo}$ = 55; 7 h).

Conclusões

Óxidos mistos de Mg e Al e, principalmente, o MgO, que são sólidos básicos cujos sítios apresentam força suficiente para abstrair um próton do metanol (pKa = 16,7) mostraram-se catalisadores bastante promissores para a reação de transesterificação de óleo de soja com metanol processando-se em meio heterogêneo.

A influência da composição química sobre a performance dos catalisadores foi afetada tanto pela combinação da variação da força e da densidade de sítios básicos como pelo volume mesoporoso. O rendimento em ésteres foi favorecido pelo aumento da temperatura e da relação metanol/óleo.

A avaliação preliminar dos resultados indica ser interessante tentar-se otimizar os rendimentos em ésteres metílicos por ajustes nas condições experimentais, buscando torná-las mais adequadas ao desenvolvimento do processo em escala comercial. Embora não haja expectativa de alcançar elevados rendimentos em condições tão suaves com as da reação em meio homogêneo, a redução dos custos devida à simplificação do processo em meio heterogêneo aliada à eliminação dos problemas ambientais justificam a continuidade dos estudos no tema.

Agradecimentos

Ao NUCAT/COPPE/UFRJ pela realização da caracterização físico-química dos catalisadores. À Eng. Química Rita Maria Pinho de Sá (IQ/UERJ) pela realização das análises por espectrometria no infravermelho.

Referências Bibliográficas

1. U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.* **1998,** 9, 199.
2. E. Crabbe, C. Nolasco-Hipolito, G. Kobayashi, K. Sakamoto, A. Ishizaki, *Proc. Biochem.* **2001**, *37*, 65.
3. N.M. Júnior, P.H.G. Souza, R.E. Pereira, L.M. Carvalho, W.L.S. Faria, A.S. Sales, E.P.S. Bom, D.A.G. Aranda, in Anais do 12° Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, 2003, Vol. 3, 947
4. G.J. Suppes, K. Bockwinkel, S. Lucas, J. B. Botts, M.H. Mason, A.J. Heppert, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78(2)*, 139.
5. G. R. Petersen, W.P. Scarrah, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61(10)*, 1593.
6. E. Leclercq, A. Finiels, C. Moreau, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78(11)*, 1161.
7. A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, *J. Catal.*, **1998**, *173*, 315.
8. C. R. Bayense, H. Hinnekens, J. Martens, U.S. Patent 5,508,457, 1996.
9. G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Doskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff, *Appl. Catal. A: General*, **2004**, *257(2)*, 213.
10. R.M. Silverstein, F.X. Webster, Identificação Espectrométrica dos Compostos Orgânicos, LTC Editora, Rio de Janeiro, 2000.
11. C. Noda Pérez, C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro, *Appl. Catal. A: General*, **2004**, *272(1-2)*, 229.
12. W.T. Reichle, *J. Catal.* **1985**, *94*, 547.
13. M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.*, **1995**, *151*, 60.
14. L. Tebaldi, C.O. Veloso, C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro, submetido ao Comitê Científico do 13° Congresso Brasileiro de Catálise.
15. T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohijiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, *52*, 2449.

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

Transformações em Interfaces Sólido-solução para Produção de Peneiras Moleculares: o SAPO-44

Gesley A. V. Martins[1] e Heloise O. Pastore[*1]

[1]Grupo de Peneiras Moleculares Micro- e Mesoporosas, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas-SP, CP 6154, CEP 13084-971, e-mail:gpmmm@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

Este estudo mostra que a peneira molecular SAPO-44 pode ser preparada a partir de AlPO-kanemita lamelar como fonte de fósforo e alumínio simultaneamente, sem contaminação com outras fases. Os resultados mostram que a velocidade da reação é dependente do tempo de envelhecimento e da diluição. Os difratogramas de raios-X mostram que o tempo mínimo necessário para completar a transformação de AlPO-kanemita em SAPO-44 é de 36 h. O estudo de diferentes tempos de tratamento hidrotérmico mostra que não ocorre a dissolução completa da AlPO-kanemita no processo de produção do SAPO-44, assim, um rearranjo local em nível molecular envolvendo a fonte de silício é proposto para essa transformação.

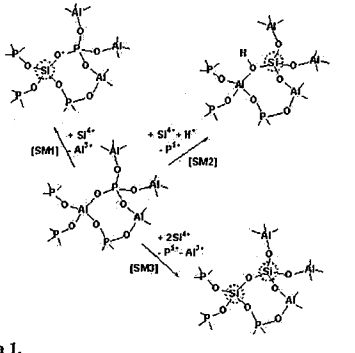
This study shows that SAPO-44 molecular sieve may be prepared from layered AlPO-kanemite as simultaneous phosphorus and aluminum source, without contamination with other phases. The results showed that the reaction rate was dependent of ageing time and dilution. The X-rays diffractograms show that the minimum time necessary to complete transformation of AlPO-kanemite into SAPO-44 is 36 h. The study of different duration of hydrothermal treatment shows that no complete dissolution of AlPO-kanemite occurs in the process of SAPO-44 production, thus, a local molecular level rearrangement involving the silicon source is proposed for this transformation.

Introdução

Em geral, a grande maioria dos silicoaluminofosfatos (SAPO) apresenta estruturas microporosas constituídas de unidades tetraédricas [SiO_2], [AlO_2] e [PO_2] com arestas compartilhadas, formando uma estrutura tridimensional com janelas constituídas de anéis de 4, 6, 8, 10, ou 12 membros. Os SAPO apresentam variadas estruturas, algumas das quais possuem análogos entre os zeólitos naturais. Dentre elas podemos destacar o SAPO-34, SAPO-44 e SAPO-47 que são isoestruturais à chabazita, SAPO-35 que é isoestrutural à levina, SAPO-37 que é isoestrutural à faujasita, entretanto, outros não possuem análogos naturais.

As peneiras moleculares mais efetivas em catálise são as que têm poros com diâmetro variando entre 3,5 e 4,2 Å que correspondem a janelas com de 8 membros como as estruturas chabazíticas (1).

São propostos três mecanismos de introdução de silício nos aluminofosfatos, como mostrado no Esquema 1. O primeiro mecanismo e menos provável modo de introdução, é o mecanismo [MS1] que propõe a substituição de Al por Si gerando uma rede catiônica, que não é conhecida até o momento (2, 4). O segundo e mais provável mecanismo de substituição [MS2] representa a substituição de P por Si, gerando rede aniônica ou sítios de carga que são contrabalançados por prótons após a calcinação. Estes sítios são responsáveis pela acidez dos SAPO. O mecanismo [MS3] substitui P + Al por dois Si, gerando rede neutra, este mecanismo explica a ocorrência das ilhas de silício.



Esquema 1.

É grande o interesse de sintetizar materiais microporosos do tipo SAPO, sem a presença destas

ilhas, porque elas podem tornar estes materiais termicamente instáveis e diminuir a acidez do material.

O SAPO-44 é um silicoaluminofosfato microporoso com estrutura da chabazita. Esse material foi primeiramente sintetizado pelos pesquisadores da Union Carbide (4). A estrutura do SAPO-44 contém cavidades que são formadas por anéis de quatro, seis e oito membros (8MR), essas cavidades são unidas por anéis duplos de seis membros (6DR) Figura 1

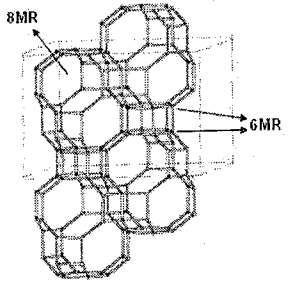


Figura 1. Estrutura tridimensional da cela unitária chabazítica.

As cavidades têm a forma prolato com dimensões de 11 Å de altura e diâmetro interno de 6,5 Å com janelas de 3,8 Å. Estas cavidades também são chamadas de cavidades chabazíticas (5) Os silicoaluminofosfatos são preparados por procedimentos de síntese que usam o ácido fosfórico como fonte de fósforo, a pseudo-bohemita, isopropóxido de alumínio ou hidróxido de alumínio como fonte de alumínio e sílica como fonte de silício. Por outro lado, zeólitos ou peneiras moleculares mesoporosas são sintetizadas a partir de precursores lamelares (6, 7). Além dos parâmetros como o tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico, a morfologia e a cristalinidade também são dependentes do tipo de precursor lamelar empregado na síntese de alguns desses materiais (8, 9). É conhecido que fases lamelares são pré-fases na síntese de silicoaluminofosfatos (1). Entretanto pouco se conhece sobre síntese de peneiras moleculares de silicoaluminofosfatos partindo de materiais lamelares do tipo daqueles usados na síntese de zeólitos, provavelmente porque até 1997 (10) não se conhecia a síntese desses materiais. Este trabalho relata a preparação da peneira molecular SAPO-44 a partir do aluminofosfato com estrutura análogo a da kanemita, um silicato lamelar hidratado precursor de diversos zeólitos.

Experimental

Síntese do AlPO n-butilamina-kanemita (AlPO-kan)

A síntese do precursor lamelar AlPO-kan baseou-se no procedimento descrito por Cheng e colaboradores (10). A composição final da mistura reacional é: 1,0 Al_2O_3 : 1,0 P_2O_5 : 2,0 n-butilamina : 30 H_2O.

Síntese do SAPO-44 a partir da AlPO-kan.

O SAPO-44 foi sintetizado a partir de uma suspensão aquosa de AlPO-kan onde sílica Aerosil 200 (Degussa) e o direcionador (cicloexilamina, CEA) foram adicionados. O gel foi envelhecido por 2 e 24 h na temperatura ambiente. Em seguida, o gel foi tratado hidrotermicamente a 463 K por 48 h em autoclave. A composição molar dos géis foi: 2.0 AlPO-kan : 1.0 SiO_2 : 1.9 CHA : x H_2O; onde: x = 63 e 100.

A composição do gel usada para estudar o tempo de reação foi: 2.0 AlPO-kan : 1.0 SiO_2 : 0.6 CHA : 100 H_2O, com envelhecimento de 2 h. Os tempos de tratamento hidrotérmico estudados foram de 6, 12, 24, 36, 48, 72 h.

SAPO-44 sintetizado pelo método tradicional foi preparado a partir de ácido fosfórico (Merck, 85% H_3PO_4), pseudo-bohemita (Vista Chemical, 72% Al_2O_3) e sílica Aerosil 200 (12).

Caracterização.

A difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando com radiação CuK_α a 40 kV, 30 mA e monocromador de grafite. A região analisada foi de 1,4 a 50,0° 2θ numa velocidade de 2° min^{-1}. As fendas de divergência e espalhamento eram de 0,5°, e a de recepção de 0,3 mm. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi realizada em um espectrômetro Bomem Michelson MB 102, usando pastilhas de KBr a 0,5% de concentração das amostras. A faixa espectral analisada se estendeu de 400 a 4000 cm^{-1}. Foram acumuladas 36 varreduras com uma resolução de 4 cm^{-1}. A termogravimetria foi realizada em balança termogravimétrica TA 5100, TA Instruments, Módulo TGA 2050, com aquecimento de 298 a 1250 K e taxa de aquecimento de 10 K min^{-1}, sob fluxo de ar sintético e argônio com amostragem de aproximadamente 0,01g de sólido. Os espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al, ^{31}P e ^{29}Si foram obtidos no equipamento Bruker AC 300/P utilizando um desacoplador de alta potência (HPDEC) para ^{27}Al e ^{31}P. Para e ^{29}Si foram realizadas medidas com polarização cruzada (CP). As amostras, após empacotamento, foram submetidas a uma rotação de 4,5 kHz num rotor de óxido de zircônio. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL 6360-LV, operando a 20 kV. As amostras foram analisadas em um suporte de cobre e metalizadas com ouro. As medidas de espectroscopia dispersiva (EDS) em energia foram realizadas por uma sonda Noran System Six, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Resultados e Discussão

O estudo do tempo de envelhecimento mostrou por resultados de difração de raios–X, que géis preparados com diluições tais como H_2O/Al_2O_3 = 63 e 100 evoluíram para SAPO-44, porém um sinal discreto de AlPO-kan não reagida foi observado em géis que foram envelhecidos por 24 h (Figura 2 b e d).

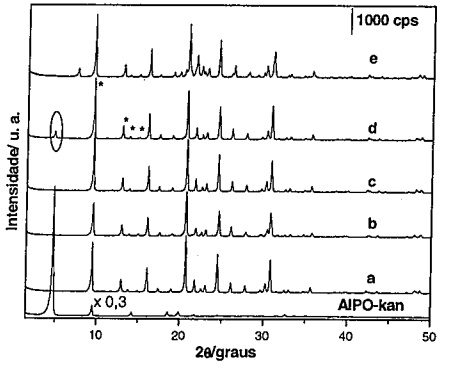


Figura 2. Difratogramas de SAPO-44: (a) H_2O/Al_2O_3 = 63 e 2 h envelhecimento do gel; (b) H_2O/Al_2O_3 = 63 e 24 h envelhecimento do gel; (c) H_2O/Al_2O_3 = 100 e 2 h envelhecimento do gel; (d) H_2O/Al_2O_3 = 100 e 24 h envelhecimento do gel e (e) SAPO-44 sintetizado pelo método tradicional.

O padrão de difração destes materiais não apresenta diferenças significativas, salvo os sinais abaixo de 15° 2θ. Os sinais indicados com asterisco são típicos de fases chabazíticas hidratadas e desaparecem na desidratação do material.

Comparando os difratogramas, pode-se observar que o SAPO-44 sintetizado pelo método tradicional apresenta uma cristalinidade aproximadamente 50% menor do que a do SAPO-44 sintetizado com AlPO-kan além de apresentar um halo na região de 20 – 25° 2θ correspondente à presença de material amorfo. Este resultado mostra que se pode preparar SAPO-44 de melhor qualidade pela utilização da ALPO-kan como precursor do que o material preparado pelo método convencional, a partir dos reagentes.

Estes experimentos permitiram a padronização do tempo de 2 h para envelhecimento do gel, que foi fixado nos experimentos que se seguem.

O estudo do tempo de tratamento hidrotérmico mostra que o SAPO-44 já se forma após 12 horas (Figura 3). A conversão da AlPO-kan em SAPO-44 é maior conforme aumenta o tempo de tratamento hidrotérmico. O tempo mínimo necessário para total conversão da AlPO-kan em SAPO-44 é de 36 h (Figura 3 d).

Na região próxima de 20° 2θ a linha base de todos os difratogramas é reta, indicando que não há amorfização da AlPO-kan. Isso é uma forte indicação que a transformação de AlPO-kan em SAPO-44 acontece no

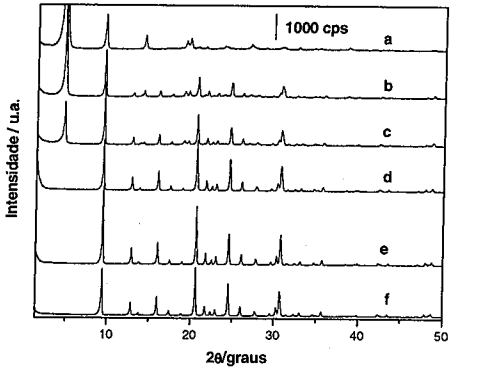
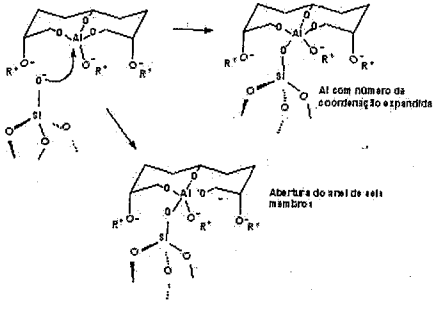


Figura 3. Difratogramas de SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (a) 6 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 36 h; (e) 48 h; (f) 72 h; 2 h de envelhecimento, e razões H_2O/Al_2O_3 = 100; SiO_2/Al_2O_3 = 1,0 e CEA/Al_2O_3 = 0,6.

estado sólido ou na interface sólido/solução, isto é, a AlPO-kan se transforma em SAPO-44 sem passar por um processo de dissolução em larga escala, mas provavelmente por um rearranjo em nível molecular, ao longo do qual o silício é inserido na estrutura. O mecanismo mostrado no Esquema 2 foi proposto para mostrar que o silício pode ser inserido de duas formas, ambas por ataque nucleofílico do oxigênio ao alumínio, explicando a formação dos anéis de quatro membros que existem no SAPO-44, mas não na AlPO-kan.



Esquema 2.

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras sintetizadas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico também mostram a transformação gradual do AlPO-kan em SAPO-44. A

Figura 4 apresenta duas regiões que se modificam significativamente com a transformação.

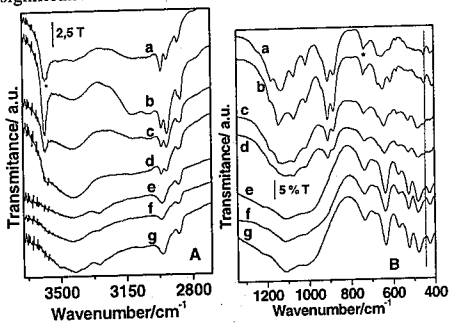


Figura 4. Espectros de absorção no infravermelho de SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (a) 6 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 36 h; (e) 48 h; (f) 72 h; 2 h de envelhecimento, e razões H_2O/Al_2O_3 = 100; SiO_2/Al_2O_3 = 1,0 e CEA/Al_2O_3 = 0,6.

O estiramento do grupo PO-H influenciado pela formação de ligações de hidrogênio com a água, do AlPO-kan aparece em 3580 cm^{-1} (Fig. 4A, banda marcada com um asterisco). A redução da intensidade desse sinal é causada pela condensação de PO-H durante a formação da estrutura tridimensional que progride com o aumento dos tempos de cristalização. Outra mudança observada ocorre na região dos estiramentos C-H de 2850-3000 cm^{-1}, este pico diminui de intensidade devido a redução da quantidade de orgânicos com a transformação do AlPO-kan em SAPO-44.

A Figura 4B mostra a região da absorção T-O-T assimétrico e simétrico do AlPO-kan (T = Al e P) em 950-1200 e 600-900 cm^{-1} respectivamente. Um pico em 735 cm^{-1} é uma combinação de (Al-O) e as vibrações (P-O) (asterisco) (10).

No SAPO-44, as bandas de absorção T-O-T assimétrico e simétrico (T = Si, Al e P) aparecem em 900-1200 e 683-737 cm^{-1} respectivamente. Os picos em 400-500 cm^{-1} são devido às deformações O-T-O do AlPO-kan que desaparecem no SAPO-44 (linha tracejada). As absorções na região de 567 e 650 cm^{-1} são devidas às vibrações dos anéis duplos na estrutura chabazítica e as bandas compreendidas entre 470 e 530 cm^{-1} se referem às deformações angulares de T-O (2).

A Figura 5 mostra as termogravimetria das amostras obtidas no estudo da variação do tempo de tratamento hidrotérmico.

Os resultados mostraram o gradual deslocamento para maiores temperaturas de decomposição da matéria orgânica conforme a estrutura tridimensional vai sendo formada. A faixa de temperatura de decomposição do material orgânico, a n-butilamina, no AlPO-kan é de aproximadamente 473-643 K, enquanto que no SAPO-44, a cicloexilamina se decompõe entre 643-788 K. A quantidade de matéria orgânica que é decomposta nestas faixas de temperatura é de 37,8 % para o AlPO-kan e cerca de 10 % para o SAPO-44, confirmando a observação da menor quantidade de matéria orgânica na espectroscopia de absorção no infravermelho conforme a estrutura da peneira molecular vai se formando.

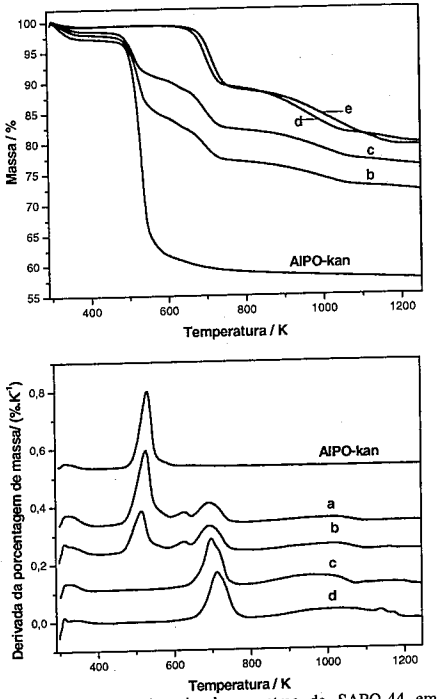


Figura 5. Termogravimetria de amostras de SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (a) 12 h; (b) 24 h; (c) 36 h; (d) 48 h; 2 h de envelhecimento, e razões H_2O/Al_2O_3 = 100; SiO_2/Al_2O_3 = 1,0 e CEA/Al_2O_3 = 0,6.

A diferença entre a temperatura de decomposição de orgânicos no AlPO-kan e no SAPO-44 pode ser explicada pela diferença de estrutura: bidimensional no caso da AlPO-kan e tridimensional no SAPO-44. Outro fator é a diferença entre os sítios superficiais $(R—NH_3)^+$ $^-O—P\equiv$ no AlPO-kan (10) e os sítios de $\equiv Al—(R—NH_3)^+$ $^-O—Si\equiv$ mais ácidos no SAPO-44 (2). Assim, o material orgânico decompõe-se em temperaturas mais altas no SAPO-44 porque é mais difícil que essa estrutura receba um próton.

De um modo geral, os espectros de RMN de ^{27}Al dos SAPO-44 sintetizados são muito parecidos entre si. A Figura 6a mostra um espectro do SAPO-44 recém preparado com um sinal em 37,17 ppm correspondente ao alumínio com coordenação tetraédrica.

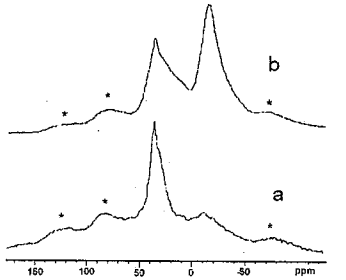


Figura 6. Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al de SAPO-44 preparado com SiO_2/Al_2O_3 = 1,0; CEA/Al_2O_3 = 0,6; H_2O/Al_2O_3 = 100; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico: (a) recém preparado; (b) calcinado. * = bandas laterais.

Após o procedimento de calcinação sob atmosfera de oxigênio, a ressonância magnética nuclear do ^{27}Al apresentou além do sinal referente à coordenação tetraédrica, um pico em -11,54 ppm referente à coordenação octaédrica do átomo de alumínio (2). A coordenação octaédrica surge porque o procedimento de calcinação decompõe o material orgânico e permite a entrada de água que se coordena ao átomo de Al aumentado seu número de coordenação.

Os espectros de RMN de ^{31}P mostram a vizinhança desses átomos e qual o tipo de sítio onde estão inseridos (Figura 7a).

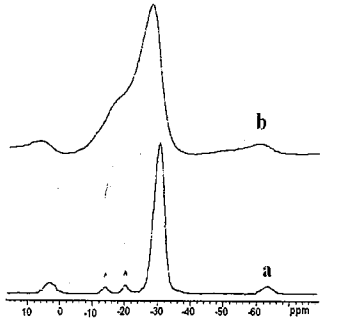


Figura 7. Ressonância magnética nuclear de ^{31}P de SAPO-44 preparado com SiO_2/Al_2O_3 = 1,0; CEA/Al_2O_3 = 0,6; H_2O/Al_2O_3 = 100; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico: (a) recém preparado; (b) calcinado.

O SAPO-44 recém preparado apresenta um sinal em aproximadamente -30 ppm que indica a presença de um grupo $P(OAl)_4$ tetraédrico em estrutura tridimensional (2).

Nestes espectros, além do sinal em -30 ppm, é possível notar sinais em -14 e -20 ppm referentes a grupos P-OH superficiais indicados com asterisco no espectro.

Após calcinação, o deslocamento químico do pico mais intenso correspondente à $P(OAl)_4$ é –27,5 ppm e os dois sinais de P—OH se alargam porque se condensam durante a formação da estrutura tridimensional do SAPO-44.

O método de síntese utilizado foi determinante no que se refere à forma como o silício está distribuído pela estrutura do SAPO-44. Um exemplo é a comparação entre os espectros de RMN de ^{29}Si de um SAPO-44 que foi sintetizado de acordo com o método tradicional e a partir do precursor lamelar (Figura 8).

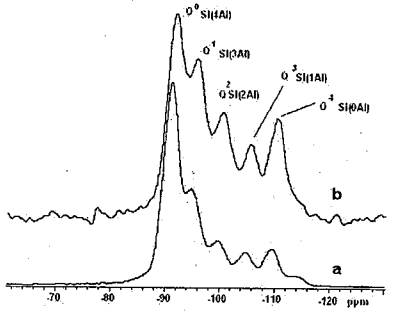


Figura 8. Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de SAPO-44 (a) síntese a partir da AlPO-kan; SiO_2/Al_2O_3 = 0,97 (EDS) e (b) sintetizado pelo método tradicional; SiO_2/Al_2O_3 = 1,07 (EDS).

Comparando os espectros é possível perceber a diferença entre os materiais sintetizados pelos dois métodos. Esta figura relaciona também os deslocamentos químicos dos silícios que possuem cinco tipos de vizinhanças na primeira esfera de coordenação. Estes resultados confirmam a ocorrência de ilhas de silício em ambos materiais, entretanto a síntese de SAPO-44 utilizando um precursor lamelar como fonte única de átomos T gera materiais com menor ocorrência de ilhas de silício mesmo com quantidades de silício inserido na estrutura bastante próximos.

Após a calcinação, o pico em –90,5 ppm, se desloca para –89,1 ppm e o espectro se alarga por inteiro (Figura 9), englobando os sinais referentes aos distintos sítios de silício. Mesmo assim, o sinal referente às ilhas de silício não parece aumentar de intensidade.

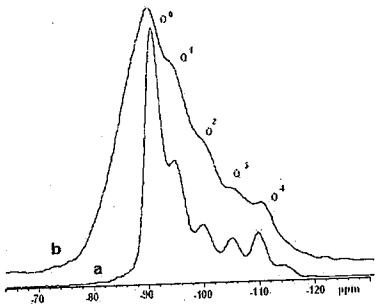


Figura 9. Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de SAPO-44: (a) recém preparado e (b) calcinado; com razões SiO_2/Al_2O_3 = 1,0; CEA/Al_2O_3 = 0,6; 2h de envelhecimento, 48 h de tratamento hidrotérmico, diluição 100.

A microscopia eletrônica de varredura da AlPO-kan foi realizada e as imagens mostram que esse material é composto de placas bem definidas que são tão finas que tornam se transparentes ao feixe de elétrons (Figura 10).

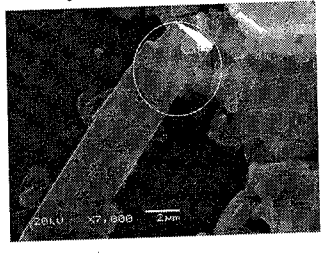


Figura 10. Microscopia eletrônica de varredura da AlPO-kan.

As imagens do SAPO-44 mostram ele é formado de cubos intercrescidos, mas também apresentam cristais na forma de placas semelhantes às da AlPO-kan (Figura 11)

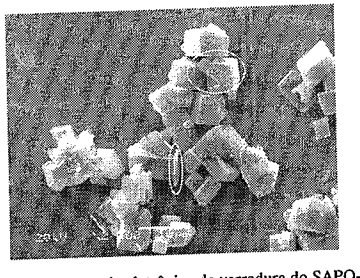


Figura 11. Microscopia eletrônica de varredura do SAPO-44.

É importante salientar que os cristais intercrescidos de SAPO-44 sintetisados pelo metodo tradicional apresentam uma estrutura com aproximadamente 100 μm (2) que coresponde a aproximadamente 5 à 10 vezes o tamnho dos cristais obtidos a partir da AlPO-kan.

Conclusões

Este estudo mostrou que a peneira molecular SAPO-44 pode ser preparada a partir de AlPO-kan como fonte de fósforo e alumínio simultaneamente. Duas horas de envelhecimento são suficientes para homogeneização do gel e 36 h é o tempo mínimo necessário para converter todo AlPO-kan em SAPO-44. Os materiais obtidos apresentam maior pureza de fase, menor quantidade de ilhas de silício e menor diâmetro de cristais do que o SAPO-44 preparado pelo método tradicional.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro a esta pesquisa. GAVM agradece à CAPES pela bolsa de estudos.

Referências Bibliográficas

1. International Patent, Exxon Mobil, WO 02/26677 A2.
2. S. Ashtekar; S. V. V. Chilukuri; D. K. Chakrabarty *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4878.
3. P. P. Man; M. Briend; M. J. Peltre; A. Lamy; P. Beaunier; D. Barthomeuf *Zeolites*, **1991**, *11*, 563.
4. S.T. Wilson; E. M. Flanigen *A.C.S. Symp. Ser.* **1988**, *398*, 329.
5 Y. Huang ; D. Machado; C. W. Kirby *J. Phys. Chem., B.* **2004**, *108*, 1855.
6. G. Pál-Borbély; H. K. Beyer; Y. Kiyozumi; F, Mizukami *Microporous Mater.* **1997**, *11*, 45.
7. F. Feng; K. J. Balkus Jr. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *69*, 85.
8. T. Yanagisawa; T. Shimizu; K. Kuroda; C. Kato *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1535.
9. T. Yanagisawa; T. Shimizu; K. Kuroda; C. Kato *Bull. Chem. Soc. Jpn.***1990**, *63*, 988.
10. S. Cheng; J. Tezeng; B. Hsu *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1788.
11. R. C. Weast *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd Edition, p. E-4.
12. D. B. Akolekar; S. K. Bhargava; J. Gorman; P. Paterson *Coll. Surf.* **1999**, *146*, 375.

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

Troca Iônica de Faujasitas com Cátions Orgânicos: a Zeólita NaY

Leandro Martins, Renato Toloni Boldo e Dilson Cardoso*

*Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis (SP-310), Km 235, 13565-905 – São Carlos – SP. *dilsoncardoso@power.ufscar.br*

Resumo-Abstract

Um estudo sobre a troca iônica de cátions metilamônio ($(CH_3)_iNH_{4-i}^+$, onde i = 0, 1, 3 e 4), em zeólita faujasita NaY de razão Si/Al = 2,5, foi realizado. Resultados preliminares mostraram que o equilíbrio de troca iônica é rapidamente atingido, mesmo empregando-se o cátion $(CH_3)_4N^+$, de maior volume. Resultados de DRX mostraram ainda que, apesar da alta velocidade de troca, a distribuição do cátion ao longo dos cristais da zeólita é homogênea. Por razões estéricas nenhum dos cátions substituiu todos os íons Na^+ presentes na zeólita, sendo que a troca iônica esteve restrita à grande cavidade. A máxima porcentagem de troca diminuiu com o aumento do volume do cátion. Com o aumento do grau de troca iônica o volume de microporos disponível da zeólita decresce linearmente, apesar da pequena expansão dos poros causada pela presença de cátions volumosos.

A study concerning the ion exchange of methylammonium cations ($(CH_3)_iNH_{4-i}^+$, where i = 0, 1, 3 e 4), in faujasita zeolite NaY of Si/Al ratio = 2.5, was performed. Preliminary results showed that the ion exchange equilibrium is readily reached, even employing the cation of higher volume ($(CH_3)_4N^+$). XRD results, also showed that despite the high kinetic of exchange the cation distribution along the zeolite crystals is homogeneous. For steric reasons none of the cations substituted all the Na^+ ions present in the zeolite, being the exchange restrict to the supercage cavity. The maximum percentage of exchange diminished with the increase in the volume of the cation. With the increase of the degree of ion exchange the micropore volume decreases linearly, despite the small cell expansion caused by the presence of voluminous cations.

Introdução

A troca iônica é uma propriedade intrínseca das zeólitas (1), associada à presença de cátions que compensam a carga negativa relacionada aos tetraedros AlO_4^- estruturais. Diferentes aplicações das zeólitas baseiam-se direta ou indiretamente nesta propriedade. Como exemplo de aplicações diretas da troca iônica tem-se o emprego das zeólitas no tratamento de água residuárias para a remoção de metais tóxicos (2,3) ou na formulação de detergentes, diminuindo a dureza da água, através da remoção de Ca e Mg (1). Indiretamente, as zeólitas podem ser aplicadas em catálise ou na adsorção de gases após o ajuste da sua composição química.

Em comparação com as argilas, que também apresentam a propriedade de troca iônica, as zeólitas apresentam a vantagem adicional de possuírem microporos. Estes, por serem de dimensão aproximada à de diversas moléculas, ou mesmo de diferentes cátions, são responsáveis pela classificação das zeólitas como peneiras moleculares: somente moléculas ou cátions com dimensões inferiores ou aproximadamente iguais à dos microporos têm acesso aos canais.

As propriedades de troca iônica das zeólitas envolvendo cátions inorgânicos têm sido estudadas em uma grande variedade de trabalhos (4, 5), mas quase nenhuma atenção foi dada à troca iônica com cátions orgânicos. Com exceção de dois trabalhos da década de 1960 (6, 7), que estudaram as isotermas de troca iônica de cátions alquilamônio, nenhum outro relatou os efeitos da presença de um cátion orgânico.

Recentemente, Kubota *et al.* (8) preparam a zeólita Beta e a utilizaram como catalisador sem antes realizar a etapa de calcinação. Ou seja, ela foi empregada ainda contendo o cátion orgânico direcionador de estrutura, o tetraetilamônio. Esta zeólita apresentou-se como um excelente catalisador na reação de condensação de Knoevenagel, catalisada por sítios básicos, a temperatura ambiente. Este resultado mostra que zeólitas trocadas com cátions orgânicos apresentam um vasto potencial de aplicação, ainda pouco conhecido e explorado.

Tendo em vista o exposto, o presente trabalho teve como objetivo obter as isotermas de troca iônica e avaliar as propriedades da zeólita faujasita, de baixa razão Si/Al, contendo cátions metilamônio com diferentes graus de substituição: $(CH_3)_iNH_{4-i}^+$, onde i = 0, 1, 3 e 4.

Experimental

Obtenção das isotermas de troca iônica.

Na obtenção das isotermas de troca iônica empregou-se uma faujasita NaY fabricada pela Zeolyst (CBV = 100) na forma sódica e com razão Si/Al = 2,5. A ausência de alumínio extra-rede nessa zeólita foi confirmada por análise do parâmetro cúbico de cela unitária a_0 (24,685 Å), fornecido pela técnica de difração de raios-X, que aplicado a equação de Breck e Flanigen (9) forneceu uma razão Si/Al = 2,4.

Para a obtenção das isotermas a 40°C tomou-se como base procedimentos descritos por Colella (10). Utilizou-se uma solução com diferentes proporções de C^+Cl^- (onde C^+ corresponde aos cátions metilamônio ou ao cátion Césio) e de NaCl. O Cs^+ foi utilizado como comparação. Os cloretos usados foram fabricados pela Synth (i=0, 98%), Fluka (i=1 e 3 >98%) e Aldrich (i=4, >97%).

A concentração da solução desses sais foi mantida constante (isotônica) em 0,05 mol.L^{-1}, por adição da quantidade de NaCl necessária. A massa de zeólita empregada resultou em uma proporção de cátions totais (C^+ + Na^+) / Al rede igual a 5. Na determinação dos pontos de máxima troca iônica (S = 1,0) foram realizadas três trocas consecutivas com uma solução do cátion correspondente a uma concentração de 0,5 mol.L^{-1}. Cada ponto experimental da isoterma corresponde a um novo procedimento de troca iônica. Apesar dos ensaios preliminares mostrarem que após um período de 50 minutos a cinética de troca iônica atinge o equilíbrio, as isotermas foram determinadas com um período de 6 h.

O grau de troca iônica **Z** (razão entre o cátion que se deseja incorporar / Al de rede) foi determinado por análise química, em duplicata, dos elementos Na e Al presentes no sólido.

Caracterização.

Análise química: A quantificação do sódio e do alumínio foi feita utilizando-se da análise química por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Difração de raios-X: Utilizou-se um difratômetro D-5000 (Siemens), método do pó, no intervalo $3° < 2\theta < 40°$; com radiação CuKα (40 kV, 40 mA), filtro de níquel e velocidade de 0,1°/min ("step scan"). Para a determinação do parâmetro cúbico de cela unitária (a_0) das faujasitas, utilizou-se 15% em massa de silício elementar como padrão interno misturado fisicamente com a amostra previamente seca por 24 h em dessecador. Os picos referentes a reflexão dos planos (220), (311), (331), (440), (533), (642) e (664) foram avaliados na determinação do parâmetro a_0.

Fisissorção de N_2: As medidas foram realizadas na temperatura do N_2 líquido usando-se um equipamento da Quantachrome Co. (Nova-1200). Antes da análise, 50 mg de amostra eram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 110°C por 2 horas. Esta temperatura foi adotada para evitar que os cátions orgânicos, presentes nas zeólitas, de decompusessem. O volume de microporos específico foi determinado utilizando-se o método t-plot (11).

Análise termogravimétrica: As medidas foram realizadas em um aparelho da TA Intruments (SDT 2960), empregando-se uma taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1} e uma vazão de N_2 de 40mL.min^{-1}.

Resultados e Discussão

Na nomenclatura adotada para identificar as amostras, no código Me*i*, os índices "*i*" representam o número de grupos metila presentes no composto metilamônio $(CH_3)_iNH_{4-i}^+$.

A Figura 1 mostra o grau de troca iônica do cátion sódio pelo tetrametilamônio, Me*4* em função do tempo. A partir desta figura, é possível notar que, apesar de o cátion Me*4* (Tabela 1) ser bastante volumoso, a cinética de troca iônica atinge o equilíbrio químico rapidamente, *i.e.* em 50 min. Em um outro trabalho com cátions orgânicos, empregando a zeólita natural clinoptilonita, Barrer et. al (7) mostraram que a difusão intracristalina (nos canais) não é a etapa limitante durante a troca iônica em zeólitas. Segundo os autores, a etapa controladora está relacionada com a difusão interpartícula e através do fino filme que envolve cada partícula (7). Portanto, o equilíbrio da cinética de troca pode ser atingido ainda mais rapidamente se for empregada uma agitação maior.

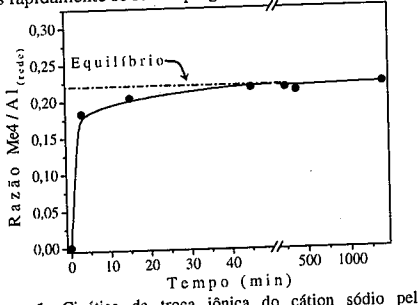


Figura 1. Cinética de troca iônica do cátion sódio pelo tetrametilamônio a uma concentração de 0,05 mol.L^{-1}.

Para a determinação das isotermas de troca iônica dos pares Na-Me*0*, Na-Me*1*, Na-Me*3*, Na-Me*4* e Na-Cs, foi acompanhado o comportamento de um total de 30 suspensões com diferentes composições, e cujos resultados são mostrados na Figura 2. Na abscissa do gráfico da Figura 2 está representada a fração, na fase líquida, do cátion que se deseja incorporar na zeólita (S = $C^+/(C^+ + Na^+)$) e na ordenada a sua fração presente na zeólita (Z = C^+/Al_{rede}), após um período de 6 h de troca. Os valores de Z para S = 1 para um dado cátion representam o grau máximo de troca. Estes valores são apresentados na Tabela 1.

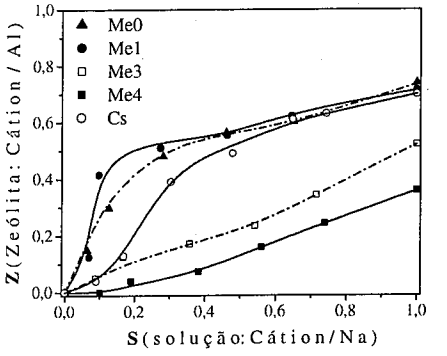


Figura 2. Isotermas de troca iônica empregando diferentes cátions metilamônio.

A Tabela 1 mostra que, apesar de o volume de alguns cátions permitir uma troca iônica de 100%, nenhum dos cátions utilizados foi capaz de trocar todo o sódio inicialmente presente na zeólita. Comportamento similar, empregando os pares iônicos Na-Rb e Na-Cs, também foi observado por outros pesquisadores (1). Esta limitação é atribuída a dois impedimentos estéricos que podem ocorrer simultaneamente, dependendo do volume do cátion. O primeiro é devido à inacessibilidade dos prismas hexagonais e das cavidades sodalita a cátions volumosos, restringindo a troca iônica a supercavidade. O segundo impedimento está relacionado com a falta de espaço entre os cátions mais volumosos (Me*3* e Me*4*), por apresentarem diâmetro cinético maior que a distância entre dois átomos de alumínio vizinhos.

Tendo em vista o resultado de que o cátion amônio (Me*0*), de diâmetro 2,96 Å, é inacessível à cavidade sodalita e a observação por outros pesquisadores de que o cátion K^+, de diâmetro 2,66 Å, atinge 100 % de troca (1), pode-se confirmar que o diâmetro efetivo do anel de 6-membros, que dá acesso à cavidade, está compreendido entre 2,66 e 2,96 Å.

A distribuição dos cátions de compensação, em uma faujasita com alto teor de alumínio, segue as posições cristalográficas indicadas na Figura 3 (12). O sódio pode ocupar os sítios I, localizados no interior dos prismas hexagonais, que conectam as cavidades sodalitas. Os sítios I' estão no interior da cavidade sodalita, com a face voltada para os prismas hexagonais. Os sítios II estão localizados em alguma posição do anel de seis membros da cavidade sodalita, voltados para a supercavidade. E os sítios III, que também estão na supercavidade, próximos aos anéis de 4 membros da cavidade sodalita. Os sítios do tipo I representam aproximadamente 17 % dos átomos de alumínio presentes nesta zeólita (12). Já os sítios I', II, e III correspondem a 13, 20 e 50% dos sítios de troca iônica, respectivamente. Estes resultados, obtidos a partir de dados cristalográficos e modelos teóricos, fornecem, portanto, uma justificativa para os resultados de troca iônica obtidos com os cátions metilamônio. A máxima porcentagem de troca iônica, observada para os cátions de volume compreendidos entre 13,6 e 49 $Å^3$, está aproximadamente de acordo com as observações feitas por Olson (13), de que a proporção de íons Na^+ localizados na supercavidade está em torno de 70%.

Tabela 1. Estimativa do volume dos cátions, **Vc,** e da máxima porcentagem de troca iônica.

Cátion	Vc ($Å^3$)	V_{oc} [a] (cm^3/g)	% de troca esperada [b]	% de troca observada
Me0	13,6	0,036	100	74
Cs	20,2	0,053	100	70
Me1	49	0,128	100	71
Me3	129	0,337	73,9	52
Me4	175	0,457	54,5	35

a. Volume ocupado pelo cátion considerando-se 100 % de troca

b. Considerando-se o volume de microporos de 0,250 cm^3/g da zeólita, % de troca esperada = $(0,250/V_{oc})x100$.

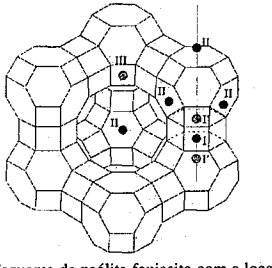


Figura 3. Esquema da zeólita faujasita com a localização dos sítios cristalográficos I, I', II e III (12).

Considerando-se a forma das isotermas apresentadas na Figura 2, podem ser feitas algumas hipóteses relacionadas ao mecanismo de troca iônica. As isotermas correspondentes aos cátions Me*0* e Me*1* apresentam a forma típica de uma curva de adsorção de Langmuir ou do tipo L (1). Isotermas de troca iônica do tipo L são um indicativo de uma forte interação entre o cátion e a rede zeolítica. Para moléculas de compostos orgânicos com geometria linear ou planar, tal isoterma implica que toda a molécula interage com a superfície. Isotermas do tipo L são ditas como seletivas, pois uma pequena quantidade do cátion em solução (baixo valor de **S**) resulta em uma grande quantidade do cátion na zeólita (alto valor de **Z**).

Para o cátion Cs^+ a isoterma com forma sigmoidal, do tipo S, evidencia que a superfície zeolítica apresenta 2 tipos de sítios, um seletivo e outro não seletivo ao césio. A seletividade ou não dos sítios zeolíticos à incorporação de cátions depende, essencialmente, do resultado global de dois efeitos opostos entre si: (**1**) da energia livre de hidratação dos cátions em competição (Na e Cs) e (**2**) da interação eletrostática dos cátions com a estrutura. Até o valor de **Z** = 0,2, em que há um ponto de inflexão, o cátion Cs apresenta uma troca iônica não seletiva. Após este valor, a troca é seletiva. Tendo em vista o que foi discutido na Figura 3, sobre a posição dos sítios de troca, este resultado pode indicar, portanto, que os cátions Cs estão inicialmente se localizando nos sítios do tipo II (20% dos sítios). Os outros 51% dos cátions restantes ocupariam os sítios III, somente após o aumento da fração molar do Cs em solução.

A mudança na seletividade de troca iônica do cátion césio pode estar relacionada com o seu grau de hidratação. Quanto maior o raio efetivo do cátion compensando a carga negativa da zeólita, menor a sua interação com a estrutura. Devem-se considerar ainda os resultados de Olson (13) para a faujasita, de que os sítios de troca apresentam maior ou menor acessibilidade, dependendo da sua localização e do ângulo de ligação dos tetraedros O-T-O. Quando a concentração de Cs^+ é baixa (Z<0,2) ele está fortemente hidratado e não consegue competir com o sódio que está compensando carga da rede, mesmo que este esteja parcialmente hidratado. À medida que a concentração do Cs^+ na fase líquida aumenta (Z>0,2) o seu raio iônico hidratado tende a diminuir, e passa a ter condições mais favoráveis para competir com o sódio. Por esse motivo, a troca do Cs^+ não é seletiva para baixas frações molares, mas passa a sê-lo, para altas frações. Como apresentado na Tabela 2 este cátion apresenta um raio iônico de 1,69 Å e, quando hidratado, um raio de 3,29 Å, ou seja, uma diferença de 95%. Esta diferença significativa, entre o raio hidratado e não hidratado do césio é o que causa a mudança na seletividade para maiores concentrações desse cátion. Coincidentemente, a fração molar dos sítios de compensação na faujasita do tipo II é de 0,2, em relação ao número total de sítios (Figura 3), sugerindo que inicialmente o cátion Cs^+ tende a ocupar esses sítios. O motivo deste comportamento possivelmente seja porque estes sítios são mais acessíveis, por estarem localizados em faces hexagonais, enquanto que os demais estão em uma face quadrada ou no interior do prisma hexagonal.

Tabela 2. Diferença observada entre os raios do cátion hidratado e não hidratado (14).

Cátion	Raio (Å)	Raio Hidratado (Å)	Δ Raio (%)[§]
Na	0,95	3,58	277
Cs	1,69	3,29	95
Me4	3,47	3,67	5

[§] Diferença observada entre os raios do cátion hidratado e não hidratado.

Em trabalho anterior Sherry (5) mostrou que a troca iônica do sódio pelo césio em zeólita faujasita é seletiva também a baixas frações molares, ou seja, diferente da forma sigmoidal encontrada neste trabalho. Uma vez que o teor de alumínio empregado aqui é aproximadamente o mesmo do trabalho de Sherry, a explicação para a diferença pode ser devida à concentração dos cátions em solução, por ele utilizada, que foi de 0,1 mol.L^{-1}. Como aqui a concentração é de 0,05 mol.L^{-1} a força iônica da solução é menor, permitindo-se avaliar melhor a influência da zeólita na forma das isotermas.

Os cátions Me*3* e Me*4*, de maior raio e com geometria mais esférica que o cátion Me*1*, apresentam uma isoterma não seletiva, como conseqüência da menor atração eletrostática. Esses cátions não apresentam mudança na seletividade com o grau de troca, pois não há diferenças significativas entre o raio hidratado e não hidratado (Tabela 2).

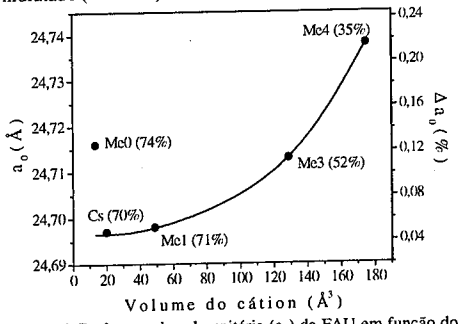


Figura 4. Parâmetro de cela unitária (a_0) da FAU em função do volume do cátion. Em parêntesis: porcentagem de troca iônica.

Os parâmetros de célula unitária para as amostras contendo o máximo teor do cátion de troca, em função do seu volume, estão apresentados na Figura 4. A incorporação de um cátion de volume maior que o do sódio (do césio ao tetrametilamônio), causou um forte aumento do parâmetro de célula unitária. Esta incorporação, ao longo dos cristais da zeólita, foi homogênea: apenas um pico de difração foi observado (Figura 5) para cada um dos planos cristalográficos avaliados. Se esta incorporação não fosse homogênea, dois picos distintos (um dubleto) deveriam ser observados: o primeiro correspondendo à rede zeolítica contraída e, o segundo à rede zeolítica expandida (15). Como a troca iônica do sódio pelo cátion orgânico ocorre rapidamente, a presença do dubleto era esperada. A sua presença indicaria a troca preferencial na parte externa dos cristais.

Um resultado, também não esperado, pode ser observado na Figura 4. A faujasita, trocada com o cátion Me*0*, com parâmetro a_0 igual a 24,716 Å não apresentou o mesmo comportamento dos outros cátions. O valor de máxima porcentagem de troca, obtido para este cátion,

foi 4% superior ao valor teórico de 70% de troca na supercavidade e 3% superior ao valor de 71%, observado para o cátion Me*1*. Este valor, somente um pouco superior ao esperado, poderia passar desapercebido, uma vez que a análise química apresenta alguns desvios, mesmo que pequenos. Entretanto, o resultado apresentado na Figura 4, é uma forte evidência de que uma pequena parte do Me*0* (*c.a.* 4%) ocupa, também, posições de troca no interior de cavidades menores, *i.e.* sodalita. A constatação inicial de que o diâmetro efetivo do anel de 6-membros, que dá acesso à cavidade, está compreendido entre 2,66 e 2,96 Å ainda é válida, mas como o anel vibra constantemente, uma pequena fração dos cátions consegue passar por ele, ocupando posição de troca nesta cavidade e causando um aumento no parâmetro a_0. Quando a amostra contendo 41 % do cátion Me*0* foi avaliada, o valor de a_0 caiu para 24,682 Å, próximo ao da amostra trocada com 70 % de Cs. A maior concentração da solução contendo o cátion Me*0*, utilizada na preparação da amostra Me*0* (74%), favoreceu a sua troca na cavidade sodalita.

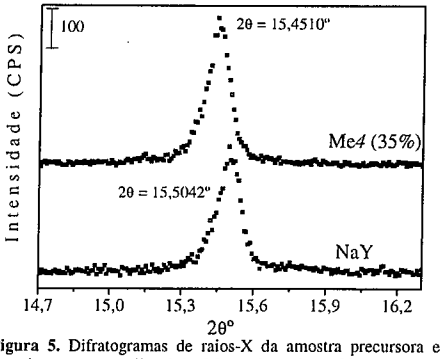


Figura 5. Difratogramas de raios-X da amostra precursora e trocada com tetrametilamônio. Mostrado o plano (331).

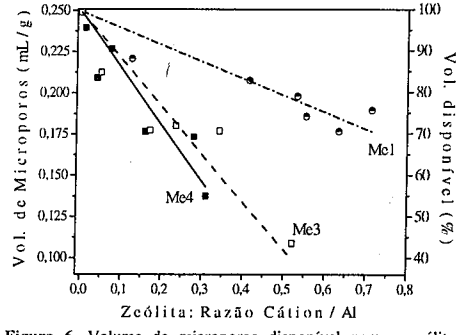


Figura 6. Volume de microporos disponível para a zeólita faujasita contendo diferentes teores de cátions alquilamônio.

Na Figura 6 são mostrados os volumes de microporos das zeólitas medidos por fisissorção de N_2. Como conseqüência da presença do cátion orgânico, o volume de microporos decresce linearmente. O efeito do aumento do valor de a_0 com o grau de troca do cátion e, conseqüentemente, do volume de poros, dificilmente causaria mudanças nesse perfil linear, já que a máxima variação do parâmetro a_0, em comparação com a zeólita na forma sódica, foi de apenas 0,21 %.

Nas Figuras 7 e 8, e na Tabela 3, são mostrados os resultados da análise termogravimétrica das amostras contendo cátions orgânicos. Todas as amostras apresentaram perda de massa na faixa de 190 a 440°C. Já na faixa de 440 a 550°C, somente a amostra Me*0*(74%) não apresentou nenhuma perda de massa. Acima de 680°C é observada uma perda de massa considerável, principalmente para a amostra Me*0*(74%) que contém a maior quantidade de cátion orgânico / g de amostra (3,24 mmol /g). No entanto, a amostra Me*4*(35%) com 1,40 mmol/g apresentou pequena variação nessa perda. Comportamento similar ao apresentado na Figura 7 foi observado quando as medidas de ATG foram realizadas, também, na presença de oxigênio. Tal resultado indica que todas as etapas apresentadas nesta Figura são, portanto, resultado de reações de decomposição.

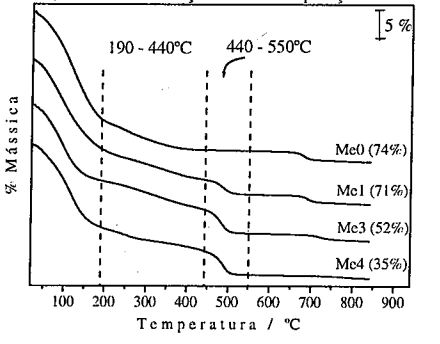


Figura 7. Curvas de análise termogravimétrica das zeólitas trocadas com os cátions metilamônio.

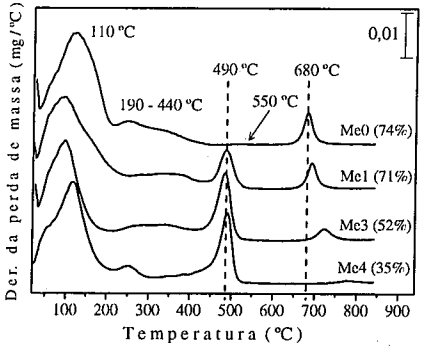


Figura 8. Curvas de derivadas das análises termogravimétricas das zeólitas trocadas com os cátions metilamônio.

A perda de massa considerável que ocorre para a amostra Me*0*(74%) acima de 680°C é conseqüência da desidroxilação da zeólita e, portanto, não tem qualquer relação com a decomposição do cátion orgânico. Este se decompõe na faixa de 190 a 550°C (mostrado na Figura 7) e, a perda de massa nessa faixa de temperatura pode ser utilizada na quantificação do teor de cátion presente nas amostras como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Perda de massa e cálculo da razão cátion / Al, determinado por análise química e por ATG.

Cátion	Δ % mássica (190-550°C)	Razão Cátion/Al[1]	Razão Cátion/Al[2]	Δ % mássica (440-550°C)
Me0	5,9	0,74	0,75	0
Me1	9,5	0,71	0,71	2,7
Me3	10,5	0,52	0,56	4,5
Me4	9,8	0,35	0,33	5,0

[1]-Determinado por análise química e por [2]- ATG (considerando perda de massa na faixa de 190 a 550 °C)

Como podemos ver na Figura 7, a decomposição do cátion orgânico ocorre em duas etapas. A primeira, na faixa de 190 a 440°C, é resultado da decomposição parcial, liberando amina (Equação 1). Kresnawahjuesa et al. (16) empregando medidas de ATG associada à espectroscopia de massa, na análise da decomposição de tetrametilamônio, verificou que nesta faixa de temperaturas há a liberação de mono-, di- e tri-metilaminas. A segunda etapa, de 440 a 550°C, está relacionada à liberação de olefinas, como mostrado nas Equações de 2 – 4. Quanto maior o número de grupos metila presente no cátion orgânico, maior foi a variação de massa (Tabela 3) nesta faixa.

$$(CH_3)_iNH_{4-i}\text{-}O\text{-}Z \rightarrow (CH_3)_{i-1}NH_{4-i} + CH_3\text{-}O\text{-}Z \quad (1)$$

$$2CH_3\text{-}O\text{-}Z \rightarrow H_3C\text{-}O\text{-}CH_3 + O\text{-}Z_2 \quad (2)$$

$$H_3C\text{-}O\text{-}CH_3 \rightarrow H_2O + 2CH_2\bullet \quad (3)$$

$$nCH_2\bullet \rightarrow \text{olefinas} \quad (4)$$

Parte do cátion orgânico, ao se decompor, deixa um próton, como cátion compensador de carga. Com a diminuição da concentração de cátions orgânicos na zeólita (de 3,24 a 1,4 mmol/g) menor é a concentração de prótons e portanto, maior a distância entre os mesmos. Esta maior distância implica, conseqüentemente, em um aumento na temperatura necessária para a desidroxilação, pois esta envolve a participação de duas hidroxilas. Esse resultado confirma que nas amostras Me*3*(52%) e Me*4*(35%), os cátions encontram-se mais distantes entre si do que nas amostras Me*0*(74%) e Me*1*(71%).

Conclusões

Durante a troca iônica do sódio pelos cátions metilamônio, de maior volume, o equilíbrio químico é rapidamente atingido. Apesar da alta velocidade de troca, a distribuição do cátion ao longo dos cristais da zeólita é homogênea. Por razões estéricas, nenhum dos cátions substituiu todos os íons Na^+ presentes na zeólita, sendo que a troca iônica esteve restrita à grande cavidade.

Com o aumento do grau de troca iônica o volume de microporos disponível da zeólita decresce linearmente, apesar da pequena expansão dos poros causada pela presença de cátions volumosos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp pela concessão de bolsa de doutorado (processo 04/10762-6).

Referências Bibliográficas

1. R. P. Townsend; E. N. Coker *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, *137*, 467.
2. R. Menhaje-Bena; H. Kazemian; S. Shahtaheri; M. Ghazi-Khansari; M. Hosseini *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2004**, *154*, x.
3. R. Petrus; J. Warchol *Microp. Mes. Mat.*, **2003**, *61*, 137.
4. M. Kuronen; R. Harjula; J. Jernström; M. Vestemius; J. Lehto *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 2655.
5. H. Sherry *J. Phys. Chem.*, **1966**, *70*, 1158.
6. B. K. G. Theng; E. Vansant; J. B. Uytterhoeven *Trans. Faraday Soc.*, **1968**, *64*, 3370.
7. R. M. Barrer; R. Papadopoulos; L. V. C. Rees *Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, *29*, 2047.
8. Y. Kubota; Y. Nishizaki; H. Ikeya; M. Saeki; T. Hida; S. Kawazu; M. Yoshida; H. Fujii; Y. Sugi, *Microp. Mes. Mat.* **2004**, *70*, 135.
9. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves – Structure, Chemistry and Use*, Robert E. Krieger Pub. Co., Florida, 1984.
10. C. Colella *Mineral. Deposita*, **1996**, *31*, 554.
11. B. C. Lippens; J. H. de Boer *J. Catal.*, **1965**, *4*, 319.
12. Beauvais, C.; Guerrault, X.; Coudert, F.-X.; Boutin, A.; Fuchs, A. H. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 399.
13. D. H. Olson *Zeolites*, **1995**, *15*, 439.
14. E. R. Nightingale *J. Phys. Chem.*, **1959**, *63*, 1381.
15. D. H. Olson; H. S. Sherry *J. Phys.Chem.*, **1968**, *72*, 4095.
16. O. Kresnawahjuesa; D. H. Olson; R. J. Gorte; G. H. Kühl *Microp. Mes. Mat.*, **2002**, *51*, 175.

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

Aplicação da matriz 10% V_2O_5/TiO_2 na imobilização dos microrganismos *Serratia rubidaea* CCT 5732 e *Klebsiella marcescens*

Leda Maria Saragiotto Colpini[1*], Regina A. Correia Gonçalves[2], José Eduardo Gonçalves[3] e Creusa Maieru Macedo Costa[1]

[1]Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Química – Maringá – PR, e-mail: ledasaracol@yahoo.com.br
[2]Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Farmácia e Farmacologia – Maringá – PR,
[3]Centro Universitário de Maringá - Maringá-PR

Resumo-Abstract

Os experimentos de aplicação do material em catálise envolvem a imobilização das bactérias *Serratia rubidaea* CCT 5732 e *Klebsiella marcescens* na superfície do óxido misto 10% V_2O_5/TiO_2 por adsorção. Este método é simples e envolve interações de superfícies reversíveis entre enzima/célula e o material suporte. Nenhuma ativação ou modificação química é necessária durante o processo de adsorção, e normalmente nenhum dano é causado às enzimas ou células do microrganismo. A imobilização das bactérias foi observada através de análises de microscopia eletrônica de varredura.

The experiments of application of the material in catalysis involve the immobilization of the bacteria *Serratia rubidaea* CCT 5732 and *Klebsiella marcescens* in the surface of mixed oxide 10% V_2O_5/TiO_2 for adsorption. This method is simple and involves interactions of reversible surfaces between enzyme/cell and the material support. No activation or chemical modification is necessary during the adsorption process, and normally no damage is caused to enzymes or cells of the microorganism. The immobilization of the bacteria was observed through analyses of scanning electronic microscopy.

Introdução

A imobilização de microrganismos encontra, dentro da biocatálise, uma ampla aplicação industrial devido a uma maior facilidade de armazenamento, maior vida útil do biocatalisador e por permitir processos contínuos [1-4].

As características essenciais para o suporte são alta área superficial e estabilidade mecânica, além da viabilidade econômica [2,3,5].

Vários métodos são utilizados na imobilização de microrganismos. O método de adsorção sobre materiais inorgânicos apresenta a grande vantagem da simplicidade de execução [6-7] e envolve interações de superfície reversíveis entre enzima/célula e o material suporte [3]. No presente trabalho o óxido misto 10% V_2O_5/TiO_2 preparado pelo método sol-gel foi aplicado como suporte para a imobilização das bactérias *Serratia rubidaea* CCT 5732 e *Klebsiella marcescens*.

Experimental

Preparação do suporte

O suporte foi preparado empregando-se a metodologia de Schneider et al., (1994) modificando-se o tempo de envelhecimento do material em 15 dias e submetido à calcinação em mufla a 400 °C por 5 horas [8]. O óxido misto obtido passa a ser representado por 10VTienC.

Imobilização de microrganismos no óxido misto

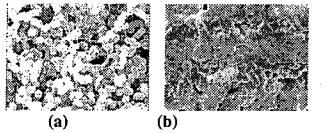
As células bacterianas foram cultivadas por 48 h em caldo nutriente sob agitação constante em agitador rotatório (28 °C, e 120 rpm), centrifugadas, lavadas e ressuspendidas em água (1,2 g de célula em 50 mL). Foi adicionado 0,5 g da matriz 10% V_2O_5/TiO_2 nesta suspensão bacteriana sob condições estéreis, e agitadas a 28 °C e 120 rpm. Após 24 h, a suspensão foi centrifugada e a imobilização das bactérias *Serratia rubidaea* CCT 5732 e *Klebsiella marcescens* foi observada através das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para a obtenção das micrografias dos materiais empregou-se um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo-SS 550, sendo que a tensão de aceleração utilizada no caso de amostras biológicas é de 15 kV.

Resultados e Discussão

A imobilização das bactérias *Serratia rubidaea* CCT 5732 e *Klebsiella marcescens* no suporte 10VTienC foi observada através das análises de microscopia eletrônica de varredura. Uma das maiores vantagens para a utilização de suportes porosos, como é o caso do suporte em questão, é a obtenção de uma alta atividade catalítica por unidade de volume do catalisador, através do uso de um material suporte com alta área superficial disponível por unidade de volume.

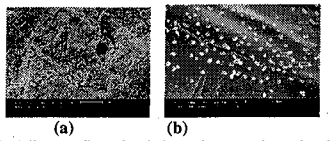
A Figura 1 mostra as micrografias eletrônicas de varredura das bactérias *Serratia rubidaea* CCT 5732 (a) e *Klebsiella marcescens* (b), antes da imobilização no suporte.



(a) (b)

Figura 1: Micrografias eletrônicas de varredura das bactérias *Serratia rubidaea* CCT 5732 (aumento: 10000 x) (a) e *Klebsiella marcescens* (aumento: 20000 x) (b).

A Figura 2 mostra as imagens de microscopia eletrônica para a bactéria *Serratia rubidaea* CCT 5732 (a) e *Klebsiella marcescens* (b) imobilizadas no suporte 10VTienC.



(a) (b)

Figura 2: Micrografias eletrônicas de varredura das bactérias *Serratia rubidaea* CCT 5732 (aumento: 1500 x) (a) e *Klebsiella marcescens* (aumento: 3500 x) (b).

Após a adsorção das bactérias no suporte é possível observar, pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura, que as bactérias *Serratia rubidaea* CCT 5732 (Figura 2 (a)) e *Klebsiella marcescens* (Figura 2(b)) estão adsorvidas por todo o suporte, apresentando uma densidade média superficial de 8,55 x 10^{11} (*Serratia rubidaea* CCT 5732) e 3,40 x 10^{11} (*Klebsiella marcescens)* células de bactérias por metro quadrado. O suporte apresenta uma área superficial específica de 87,02 m^2/g assim, a quantidade de células bacterianas no suporte será de 7,44 x 10^{13} (*Serratia rubidaea* CCT 5732) e 2,96 x 10^{13} (*Klebsiella marcescens)* células por grama de suporte. Observou-se que o suporte 10VTienC, aparentemente não apresenta nenhuma influência tóxica nas células das bactérias *Serratia rubidaea* CCT 5732 e *Klebsiella marcescens*, pois nenhuma alteração na morfologia celular foi verificada após a adsorção.

Os excelentes resultados de imobilização empregando-se 10VTienC sugerem que a adsorção das bactérias nesse suporte pode estar associada à interação das bactérias com os metais de transição V e Ti do suporte. Os resultados favoráveis de adsorção celular e não toxicidade do material 10VTienC, demonstram que as bactérias *Serratia rubidaea* CCT 5732 e *Klebsiella marcescens* imobilizadas sobre o suporte 10VTienC podem ser aplicadas em trabalhos futuros como biocatalisadores para reações de biotransformações específicas com possibilidade de aplicação em processos contínuos em reatores aeróbios.

O desenvolvimento de novos suportes e de novos métodos para a imobilização, visando um melhor desempenho e uma maior produtividade dos biocatalisadores para transformações específicas, é uma área de grande interesse biotecnológico.

Conclusões

As análises de MEV demonstraram que as bactérias Serratia rubidaea CCT 5732 e Klebsiella marcescens estão adsorvidas em toda a matriz, apresentando uma boa densidade média superficial de células bacterianas por metro quadrado de suporte, possibilitando futuramente a aplicação destes microrganismos imobilizados em reações de biocatálise específicas utilizando substratos racêmicos ou pró-quirais para obtenção de intermediários sintéticos versáteis, enantiomericamente puros.

Agradecimentos

L.M.S.Colpini agradece a CAPES pela bolsa de doutorado.

Referências Bibliográficas

1. J.M.S. Cabral; D. Best; Boross, L; J. Tramper *Applied Biocatalysis -The Working Party on Applied Biocatalysis of the European Federation of Biotechnology,* Harwood Academic Publishers, 1994.
2. J.E. Gonçalves, Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, 2000.
3. R.A.C. Gonçalves, Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, 2002.
4. A. Borchet; K. Buchholz *Biotechnol. Bioengin.,* **1984,** *26,* 727.
5. L.S. Andreeva; A.I. Zakanin; G.B. Barannik; A.V. Simakov; A.A. Kirchanov *React. Kinet. Catal. Lett.,* **1997,** *60,* 373.
6. T. Cass; F.S. Ligler *Immobilized Biomolecules in Analysis: A Practical Approach,* Oxford Univ. Press, New York, 1998.
7. A.J. Cunningham *Introduction to Bioanalytical Sensors,* John Wiley & Sons, New York, 1998.
8. M. Schneider; M. Maciejewski; S. Tschudin; A. Wokaun; A. Baiker *J. Catal.* **1994,** *149,* 326.

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

Avaliação de catalisadores do tipo Fe/Nb_2O_5 na reação de Fischer-Tropsch usando TPSR

Robert Newton S. H. Magalhães[1], Maria Auxiliadora Baldanza[2], Martin Schmal[2] e *Maria do Carmo Rangel[1]

[1]*GECCAT/IQ/UFBA..Rua Barão de Geremoabo S/N-Campus Universitário de Ondina. 40170-290 Salvador, Bahia.*
**mcarmov@ufba.br*
[2]*NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ. Cidade Universitária- Centro de Tecnologia, Bloco G-128. 219445-970 Rio de Janeiro*

Resumo-Abstract

O potencial do ferro suportado em nióbia para catalisar a reação de Fischer-Tropsch foi investigado neste trabalho. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida (10, 15 e 20% Fe) e caracterizados por FRX, TG, DTA, DRX, TPR e DRS. O desempenho catalítico das amostras foi avaliado por reação superficial à temperatura programada (TPSR) a 300 ^{0}C e 1 atm. Hematita foi encontrada em todas as amostras e a quantidade de ferro afetou sua interação com a nióbia. Foi detectada a formação de metano e de compostos C2 e C3, mostrando que essas amostras são promissoras para a síntese de Fischer-Tropsch para produzir compostos de baixo peso molecular.

The potential of niobia-supported iron to catalyze the Fischer-Tropsch synthesis was investigated in this work. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation (10, 15 and 20% Fe) and characterized by FRX, TG, DTA, DRX, TPR and DRS. The catalytic performance of the samples was evaluated by temperature-programmed surface reaction (TPSR) at 300 ^{0}C and 1 atm. Hematite was found in all samples and the amount of iron affects its interaction with niobia. Methane and C2 and C3 hydrocarbons were detected showing that these the samples are promising for Fischer-Tropsch synthesis to produce light compounds.

Introdução

A síntese de Fischer-Tropsch consiste na conversão de gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio) em hidrocarbonetos que variam de metano a compostos pesados como diesel e ceras (1). Os catalisadores clássicos empregados nesta reação são materiais contendo ferro ou cobalto, preparados na forma de óxidos e suportados em alumina ou sílica (2). É conhecido que os catalisadores à base de ferro são seletivos na produção de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, enquanto aqueles à base de cobalto são úteis na obtenção de compostos de elevado peso molecular (3,4).

Neste trabalho, usou-se a técnica de reação superficial à temperatura programada (TPSR) para avaliar a potencialidade de catalisadores de ferro, suportado em óxido de nióbio na reação de Fischer-Tropsch, utilizando a técnica de TPSR.

Experimental

Foram preparados catalisadores contendo 10, 15 e 20% (w/w) de ferro, através da impregnação úmida de solução de nitrato férrico, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, em óxido de nióbio, Nb_2O_5 (CBMM,HY-340), calcinado previamente a 600^{0}C. Os sólidos foram secos a vácuo a 80^{0}C e mantidos em estufa a 120^{0}C, por 24 h. Em seguida, foram calcinados a 500^{0}C, sob fluxo de ar a uma taxa de aquecimento de 10^0/min.

As amostras foram caracterizadas por fluorescência de raios X, medida de área superficial específica (método de BET), difração de raios X, redução à temperatura programada (TPR), espectroscopia com reflectância difusa no UV-visível (DRS), análise térmica diferencial e termogravimetria.

O potencial de aplicação dos catalisadores foi avaliado numa planta de bancada, acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA). As amostras (300 mg) foram previamente reduzidas, sob fluxo de uma mistura 5%H_2/He, a 550 ^{0}C por 1h e resfriadas até à temperatura ambiente. Em seguida, foram aquecidas (10^{0}C/min), sob fluxo de mistura reagente (30 mL/min), contendo uma razão $H_2/CO=2$. Os produtos foram monitorados continuadamente da temperatura ambiente até à temperatura de reação (300°C).

Resultados e Discussão

Os resultados de análise elementar mostraram teores de ferro e de nióbio próximos aos esperados, indicando a eficiência do método de preparação utilizado. As áreas superficiais específicas variaram em função do teor de ferro, mas não houve uma tendência regular e apenas no material com 15% de ferro notou-se uma diminuição significativa nesses valores, em relação à nióbia pura.

Através dos difratogramas de raios X, observou-se que a incorporação do ferro ao óxido de nióbio não alterou a estrutura ortorrômbica do óxido de nióbio. Em todos os casos, observou-se a formação da hematita.

Os perfis de TPR mostraram um pico de redução da nióbia na faixa de 800 a 900^{0}C. A incorporação do ferro alterou esse perfil, mas todas as curvas dos catalisadores suportados apresentaram três picos de redução referentes ao óxido de ferro. Comparando essas perfis de redução com dados da literatura (5), pode-se associar o primeiro pico à redução das espécies Fe^{3+} para formar Fe^{2+} e o segundo pico à redução de espécies Fe^{2+} a Fe^0. O terceiro pico foi atribuído à redução de espécies de ferro em forte interação com o suporte. Nota-se que o aumento do teor de ferro desloca os picos para temperaturas mais baixas, indicando que a formação da fase ativa (ferro metálico) é favorecida.

Os espectros de DRS mostraram bandas a 312 , 580 e 840 nm. As duas primeiras estão associadas às espécies Fe^{3+} em coordenação octaédrica e a terceira às espécies Fe^{3+} nos interstícios tetraédricos do suporte (6,7), confirmando a interação do metal com o suporte, como detectado por TPR.

Através da técnica de TPSR, foi possível monitorar o consumo de hidrogênio e a formação do metano e de hidrocarbonetos mais pesados, em função do tempo de reação. Observou-se um grande consumo de hidrogênio antes de se atingir a temperatura de reação (300°C) a 1800 s, que pode ser associado à sua adsorção dissociativa pelos catalisadores. Com o aumento posterior da temperatura, observou-se o consumo e a formação de hidrogênio. O TPSR do metano mostrou a formação desse composto após 2000, quando o sistema atingiu a temperatura de reação. Nas amostras contendo 10 e 20%Fe, a quantidade de metano aumentou lentamente ao longo do tempo mas, no caso do material contendo 15%Fe, houve um aumento brusco na quantidade desse composto, seguido de uma diminuição também brusca, após 30 min de reação, indicando a ocorrência da reação do metano com vapor d´água para produzir hidrogênio, o que está de acordo com TPSR de hidrogênio. Isto também explica a formação de dióxido de carbono observada nas curvas de TPSR. A formação deste compostos também pode ser devido às reações de desproporcionamento de monóxido de carbono e de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d´água (*Water gas shift reaction*). O TPSR da água mostrou regiões distintas de consumo e produção desse composto, relacionados à ocorrência de diferentes reações. Foi observada a formação de hidrocarbonetos na faixa de C_2 e C_3, indicando que há crescimento de cadeia e mostrando que as amostras são promissoras. A Figura 1 mostra o TPSR de compostos C_3, ilustrando o potencial de desempenho dos sólidos.

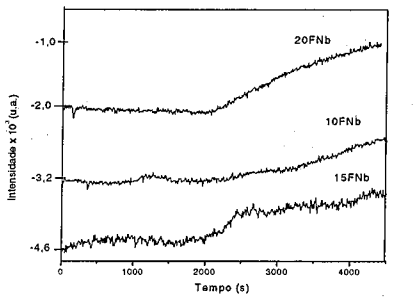


Figura 2. TPSR de compostos C_3 formados sobre os catalisadores obtidos.

Conclusões

Óxidos de ferro, na forma de hematita, suportados em nióbia são precursores de catalisadores ativos na reação de Fischer-Tropsch, para produzir hidrocarbonetos de baixo peso molecular, à pressão atmosférica. Nesses sistemas, parte dos compostos de ferro estão segregados e parte estão interagindo com o suporte. Através da técnica de TPSR, detectou-se a formação de metano, etano e propano. O monitoramento dos produtos da ração indicou que há formação de hidrocarbonetos com dois e três átomos de carbono.

Agradecimentos

RNSHM agradece à CAPES pela bolsa concedida. Os autores agradecem à CBMM pelo óxido de nióbio e ao CNPQ e FINEP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. G. P. van der Lann; A. A. C. M. Beenackers Appl. Catal. *A 2000, 193,39.*
2. F.Tihay; A.C. Roger;A. Kiennemann; G. Pourroy Cat. Today 2000,58, 263.
3. D. B. Bukur, X. Lang, Stud. Surf. Sci. Catal. 1998, 119, 113.
4. V. U. S. Rao, G. J. Stiegel, G. J. Cinquegrane, R. D. Srivastave, Fuel Process Technol. ,1992, 30, 83.
5. H. Y. Lin, Y. W. Chen , C. Li Thermochim. Acta, 2003, 400, 61.
6. M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grunert, A. Brückener, J. Catal. 2004, 227, 384.
7. S. G. Marchetti, A. M. Alvarezs, R. C. Mercader , A. A. Yeramian Appl. Surf. Sci. 1987, 29, 443.

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

Caracterização de Catalisadores de Níquel Promovidos com Niobia para a Reforma do Metano com Vapor.

Nice de Vasconcelos [a], Rosenir Rita de Cássia Moreira da Silva [a], Fabio Barboza Passos [a]

[a] Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense.
Rua Passo da Pátria, 156, Niterói – RJ CEP 24210-240. fbpassos@ engenharia.uff.br

Resumo-Abstract

Este trabalho visa investigar catalisadores de Ni-Nb/ α-Al_2O_3 em várias concentrações de Nb_2O_5 para a reforma a vapor do metano na geração de gás de síntese. O mecanismo de promoção foi investigado utilizando Redução a Temperatura Programada (TPR), Reação superficial a Temperatura Programada (TPSR) e Desidrogenação do Cicloexano. Resultados de TPR mostraram picos de redução correspondentes ao NiO com incorporação de íons Al^{+3}. Os resultados da Reação Superficial a Temperatura Programada mostraram que o mecanismo direto prevalece. Os resultados da desidrogenação do cicloexano apresentaram uma redução na taxa de reação para os catalisadores promovidos.

In this work, Ni–Nb/α-Al_2O_3 catalysts in different concentrations of Nb_2O_5 have being investigated for steam reforming of methane to the synthesis gas generation The mechanism of promotion was investigated using temperature programmed reduction (TPR), temperature programmed surface reaction (TPSR) and as catalytic test cyclohexane dehydrogenation. The TPR results showed bands characteristic to NiO with Al^{+3} and NiO with less interaction with the support. Temperature programmed surface reaction results showed a direct mechanism prevails. The cyclohexane dehydrogenation results showed the addition of promoters caused a decrease at the rate of reaction.

Introdução

O metano é o principal componente da maioria das reservas mundiais de gás natural, e quase todas as opções de transformações deste envolvem sua inicial conversão ao gás de síntese (mistura de CO e H_2) (1,2).

A reforma a vapor do metano é um processo de alto custo por ser endotérmico, necessitando de altas temperaturas e as condições reacionais levam à desativação do catalisador por deposição de carbono na superfície do mesmo (1,2). Catalisadores potenciais para este projeto devem fornecer boa seletividade em relação à geração de gás de síntese, boa resistência à desativação, estabilidade térmica e mecânica. Neste trabalho, apresentamos os resultados iniciais da utilização de catalisadores Ni-Nb/α-Al_2O_3 na reforma com vapor.

Experimental

Preparação dos catalisadores de Níquel

Catalisadores Ni/á-Al_2O_3 e Ni-Nb/á-Al_2O_3 foram preparados pelo método de impregnação seca. Foram utilizados como precursores $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ e $NH_4[NbO(C_2O_4)_2.(H_2O)_2](H_2O)_n$ e como suporte a á-Al_2O_3 (ALCOA 1,5 m^2/g).

Os catalisadores foram calcinados a 650°C por 6 horas, sendo um calcinado a 400°C por 6 horas. Os catalisadores obtidos foram 10%Ni/ á-Al_2O_3, 10% Ni-0.5%Nb/ á-Al_2O_3, 10% Ni-2.0%Nb/ á-Al_2O_3 e 10% Ni-2.0%Nb/ á-Al_2O_3 calcinado a 400°C.

Redução à temperatura programada

Foi utilizada uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas (Balzers Omnistar)

O pré-tratamento da amostra (100mg) consistiu em secagem sob fluxo de He (30mL/min) e análise foi realizada sob fluxo de uma mistura gasosa 5%H_2/Ar, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Reação superficial à temperatura programada

Experimentos de TPSR foram realizados na mesma unidade utilizada para os experimentos de TPR. As amostras (10mg diluídas com SiC a 100mg) foram secas a 150°C, por 30 min, sob fluxo de He (30mL/min), e em seguida, reduzidas sob fluxo de H_2 a 800°C, por 2h. A reação superficial ocorre fazendo-se passar pelo reator uma corrente de 130mL/min, composta por H_2, CH_4, He e H_2O de razão volumétrica 12: 2.5: 83: 2.5, com aquecimento até 900°C (20°C/min).

Desidrogenação de Cicloexano

As amostras (10mg) foram secas sob fluxo de He a 150°C por 45 minutos (30mL/min) e em seguida ativadas sob um fluxo de H_2 por 2 horas (30 mL/min) a 800°C. Terminada estas etapas, a amostra foi submetida a uma vazão de 100mL/min pelo arraste a vapor do cicloexano por uma corrente de H_2 utilizando um saturador mantido a temperatura de 12°C ($pH_2/pC_6H_{12} \approx 13,2$). A composição da mistura gasosa efluente foi analisada em série por um cromatógrafo Hewlett Packard 5890 série II com uma coluna capilar HP-INNOWAX (Polietileno Glicol).

Resultados e Discussão

Redução à temperatura programada

Os perfis (figura 1) indicaram para os catalisadores de 10%Ni/α-Al_2O_3, 10%Ni-0.5%Nb/α-Al_2O_3 e 10%Ni-2.0%Nb/α-Al_2O_3, 2 picos de redução a temperaturas aproximadas de 400°C e 500°C correspondentes a redução do NiO com menor interação com o suporte e a redução do NiO pela incorporação dos íons Al^{3+} originados na dissolução da α-Al_2O_3 durante a etapa de impregnação. Nióbia é parcialmente reduzida a NbO_x, com máximo de redução na faixa de temperaturas entre 650°C-850°C. O catalisador 10%Ni-2.0%Nb/α-$Al_2O_{3calc.400°C}$ apresentou um segundo pico devido à redução da nióbia presente no catalisador (3).

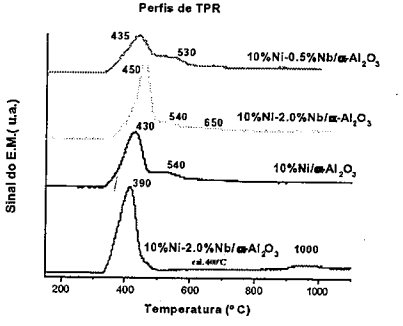


Figura 1. Perfil TPR para os catalisadores Ni- Nb/ á-Al_2O_3.

Reação Superficial à temperatura Programada

Os perfis de reação superficial a temperatura programada para o catalisador 10% Ni-2.0%Nb/á-Al_2O_3 é apresentado pela Figura 2 e é representativo de todos os catalisadores. Não foi observada a formação de CO_2, donde conclui-se que para todos os catalisadores, nestas condições, a formação do gás de síntese ocorre por um mecanismo direto (2).

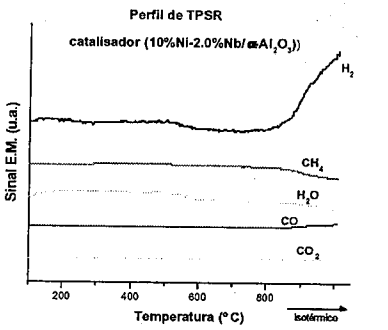


Figura 2. TPSR para o catalisador 10%Ni-2.0%Nb/α–Al_2O_3.

Desidrogenação de Cicloexano

As taxas de reação da desidrogenação (Tabela 1) evidenciam um decréscimo ao aumento do teor do promotor no catalisador.

Tabela 1.- Desidrogenação do cicloexano a 300°C

Amostra	Taxa de reação (-r) mol/h.gcat
10%Ni/ á-Al_2O_3	$5,4 \times 10^{-3}$
10% Ni-0.5%Nb/ á-Al_2O_3	$1,5 \times 10^{-3}$
10% Ni-2.0%Nb/ á-Al_2O_3	$6,6 \times 10^{-7}$
10% Ni-2.0%Nb/ á-Al_2O_3 calc.	$5,3 \times 10^{-3}$

Conclusões

Os resultados demonstraram que a presença de Nb favorece a reação de reforma do metano com vapor, sem, entretanto alterar o mecanismo da reação, uma vez que os resultados de TPSR indicaram a formação de gás de síntese pelo mecanismo direto. A Nb_2O_5 como promotor favore um decréscimo da taxa de reação de desidrogenação, devido ao efeito SMSI.

Agradecimentos

A FAPERJ e a PETROBRAS, FINEP e a CBMM

Referências Bibliográficas

1. J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested. Advanced Catalysis.**2002**, 47, 65.
2. M. A. Peña, J. P. Gómez, J. L. G Fierro,. *Appl. Catal.* **1996**,*144*, 7.
3. D. C. R. M Santos, Tese Doutorado, Universidade Federal Fluminense, **2002**.

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

Catalisadores suportados em $CeZrO_2$ para veículos movidos a gás natural

Marcus X. Sobrinho e Silva, Lucia G. Appel e Marco A. Fraga

Laboratório de Catálise – Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82/sala 518, Centro,Rio de Janeiro/RJ, 20081-312, Brasil- marcofra@int.gov.br

Introdução

As grandes reservas de gás natural tem incentivado o uso desse gás em diversos processos, desde a geração de energia elétrica a combustível alternativo para automóveis (GNV). Atualmente, veículos automotivos movidos a gás natural são extensivamente usados em grandes centros brasileiros. Entretanto, algumas questões ambientais devem ser consideradas, principalmente em relação aos índices de emissões de gases poluentes. Nesse sentido, o GNV oferece vantagens quando comparado aos combustíveis tradicionais, como a gasolina, pois leva a menores emissões de CO_2 e SOx. Porém, a emissão de metano residual não queimado na exaustão do veículo aparece como uma importante desvantagem. A preocupação vem do reconhecimento deste gás como um agente causador do efeito estufa, cuja ação é ainda mais severa que a do CO_2 (1).

Catalisadores automotivos correntemente usados são capazes de oxidar hidrocarbonetos e CO e reduzir os óxidos de nitrogênio formados. Pouco se sabe, contudo, sobre o seu desempenho na oxidação de metano residual. Com relação à combustão catalítica do metano, sistemas Pd/ZrO_2 destacam-se na literatura em função de sua alta atividade (2).

Este trabalho propõe-se, assim, a avaliar o desempenho de diferentes catalisadores preparados em laboratório considerando as emissões de metano dos veículos movidos a gás natural. Nesse caso, tais catalisadores visam agregar sítios altamente ativos na combustão do metano, como Pd/ZrO_2 (2), a sistemas com capacidade de armazenar/fornecer oxigênio, no caso $CeZrO_2$ (3), usados em catalisadores automotivos convencionais.

Experimental

O óxido misto à base de cério e zircônio ($CeZrO_2$), na composição de 75%CeO_2 e 25%ZrO_2, foi preparado pelo método de co-precipitação de acordo com procedimento descrito em detalhes anteriormente (3). Em seguida, suportes $ZrO_2/CeZrO_2$, contendo 4,3 e 8,5%p/p de ZrO_2, foram preparados utilizando-se diferentes metodologias, nomeadamente impregnação seca e precipitação. Em ambos os casos, uma solução aquosa acidificada de $ZrO(NO_3)_2$ foi usada como sal precursor de zircônio. No caso da precipitação, soluções do sal de zircônio e de hidróxido de amônio foram adicionadas simultaneamente ao óxido $CeZrO_2$ mantido em suspensão em água. Todos os suportes foram calcinados a 500 °C por 4 h.

Os catalisadores contendo 1%p/p de Pd foram preparados empregando-se o método de impregnação seca a partir de uma solução aquosa de $Pd(NO_3)_2$.

Os catalisadores foram nomeados de acordo com sua composição e o método de preparação do suporte; assim, $Pd/4,3Zr/CeZrO_2$-I refere-se, por exemplo, ao catalisador de Pd preparado sobre o suporte contendo 4,3% de ZrO_2 sobre $CeZrO_2$ obtido pelo método de impregnação.

As amostras foram caracterizadas quanto a sua estrutura, textura e desempenho na reação de combustão do metano. Vale ressaltar que os testes catalíticos foram realizados em uma unidade convencional (4) utilizando-se uma corrente de alimentação com baixa concentração de metano (0,5%) e razão estequiométrica CH_4/O_2.

Além dos catalisadores sintetizados, o desempenho de um sistema $Pd/CeZrO_2$, uma amostra Pd/ZrO_2 preparada sobre um suporte disponível comercialmente, bem como de um catalisador automotivo comercial também foram analisados como referência.

Resultados e Discussão

Análises de difração de raios-X revelaram que o óxido misto preparado possui uma estrutura cristalina de sistema cúbico do tipo fluorita. As reflexões basais observadas são características da formação de uma solução sólida $CeZrO_2$ (3). Os difratogramas indicaram ainda que a introdução de uma fase ZrO_2 sobre esse óxido misto não afetou sua estrutura independentemente do teor de zircônio ou do método de preparação utilizados. Cabe ressaltar também que nenhuma reflexão correspondente a uma fase ZrO_2 isolada foi detectada.

As amostras preparadas apresentaram elevada área específica, na faixa entre 90 – 120m^2/g, coerente com resultados publicados até então acerca da síntese de soluções sólidas $CeZrO_2$ (3).

A atividade global dos catalisadores foi avaliada pelo monitoramento da conversão de metano em função da temperatura (Figura 1). Pode-se observar que todos os catalisadores foram ativos na oxidação total do metano, tendo sido detectados somente CO_2 e água como produtos da reação.

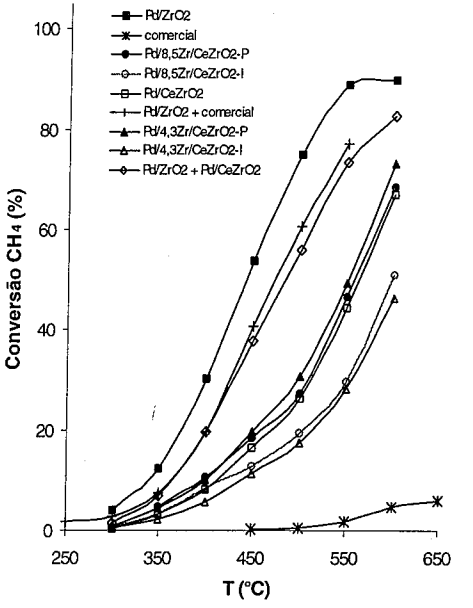


Figura 1. Conversão de metano em função da temperatura para os catalisadores preparados.

O catalisador preparado diretamente sobre a solução sólida ($Pd/CeZrO_2$) apresentou temperatura de ignição em torno de 410 °C. É curioso observar as diferenças no comportamento das amostras contendo a fase ZrO_2. Pode-se verificar que o método de preparação utilizado influencia diretamente o desempenho do catalisador, ao passo que nenhum efeito significativo foi provocado pelos diferentes teores de ZrO_2 estudados. Assim, uma queda na atividade pode ser observada para as amostras obtidas com os suportes sintetizados por impregnação ($Pd/Zr/CeZrO_2$-I). As amostras obtidas por precipitação ($Pd/Zr/CeZrO_2$-P), por sua vez, exibiram atividades equivalentes ao catalisador $Pd/CeZrO_2$.

Sistemas Pd/ZrO_2 mostraram-se fortemente ativos na combustão, sendo a temperatura de ignição cerca de 70 °C mais baixa se comparada às amostras à base de $CeZrO_2$. Tal resultado sugere que a formação de sítios específicos de Pd/ZrO_2 sobre o óxido misto não é eficiente.

Misturas físicas Pd/ZrO_2 e $Pd/CeZrO_2$ na proporção 1:1 foram analisadas na tentativa de integrar em uma só amostra características de sistemas direcionados tanto a oxidação/redução de CO e NOx quanto à combustão do metano. A curva de conversão, também apresentada na Figura 1, mostra um comportamento intermediário; com temperatura de ignição em torno de 365 °C, tais misturas apontam para um sistema mais eficiente que atuaria tanto na redução das emissões de GNV quanto dos gases de exaustão típicos de motores tradicionais movidos à gasolina.

A avaliação do catalisador automotivo comercial, por sua vez, revelou que o sistema testado não é o mais recomendado para aplicação em veículos movidos a GNV. Somente a partir de temperaturas muito elevadas (acima de 600 °C) pôde ser verificada alguma atividade na eliminação de metano residual. Seguindo a mesma tendência observada para a mistura física das amostras sintetizadas em laboratório, o uso conjunto do catalisador comercial e Pd/ZrO_2 mostrou-se mais atraente.

Conclusões

A integração de sítios Pd/ZrO_2 a catalisadores à base de $CeZrO_2$ para aplicações automotivas visando o uso do gás natural veicular pode ser eficientemente obtida através de misturas físicas dos diferentes sistemas.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro (CNPq/Universal 473495/03-1).

Referências Bibliográficas

1. G. Centi *Appl. Catal. A* **2001,** *173,* 287.
2. P. Gélin, M. Primet *Appl. Catal. B* **2002,** *39,* 1.
3. S. Letichevsky, M.A. Fraga, C. Tellez, R.R. de Avillez, M.I.P. Silva, L.G. Appel, *Appl. Catal. B* **2005,** *58,* 203.
4. M. A. Fraga; E. S. de Souza; F. Villain; L.G. Appel *Appl. Catal. A* **2004**, *259*, 57.

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

Catalisadores tipo perovskita para a redução de NO a N_2 com CO

Rita Karolinny C. de Lima[1], Ljubomir Dimitrov[1], Marcelo S. Batista[1†], Ernesto A. Urquieta-Gonzalez[1]*

*1 - Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Catálise – LabCat, Caixa Postal 676, CEP. 13565-905, São Carlos-SP, Brasil, *e-mail: urquieta@power.ufscar.br*

Resumo-Abstract

Os óxidos mistos com estrutura perovskita $LaCoO_3$, $CeCoO_3$ e $La_{0,85}Ce_{0,15}CoO_3$ foram preparados pelo método cítrico, caracterizados por DRX e fisissorção de nitrogênio, e avaliados na redução de NO com CO. A presença da estrutura perovskita foi confirmada em todas as amostras, as quais apresentaram valores de área superficial entre 5 e 11 m^2/g. As perovskitas contendo cério mostraram-se mais ativas que aquela contendo lantânio, na ordem: $CeCoO_3$>$La_{0,35}Ce_{0,15}CoO_3$>$LaCoO_3$. A maior atividade dos sólidos contendo Ce foi atribuída à presença desse elemento na estrutura perovskita, sue efeito sendo mais acentuado em temperaturas menores que 450 °C.

Mixed oxides with perovskite structure $LaCoO_3$, $CeCoO_3$ and $La_{0,85}Ce_{0,15}CoO_3$ were synthesized using the citric method and characterized by XRD and N_2 adsorption. The samples were evaluated in the reduction of NO with CO. XRD data confirmed the perovskite structure in all the prepared samples. BET specific surface areas of the solids were in the range of 5 to 11 m^2/g. The catalytic tests showed that the samples containing Ce were more active than the sample containing only La in the order: $CeCoO_3$>$La_{0,35}Ce_{0,15}CoO_3$>$LaCoO_3$. The higher activity of the solids containing Ce was attributed to the presence of this element in the perovskite structure, its effect being more pronounced at temperatures below than 450 °C.

Introdução

O uso de CO para a redução de NO N_2 é de especial interesse uma vez que as duas espécies são poluentes indesejáveis. Nessa reação, diversos catalisadores têm sido avaliados, como metais intercambiados sobre zeólitas, óxidos metálicos ou metais suportados (1).

Na tentativa de se obter substitutos para os catalisadores à base de metais nobres suportados, óxidos mistos com estrutura perovskita têm sido estudados (2). O interesse nesses materiais deve-se principalmente ao seu menor custo, à sua elevada estabilidade térmica e, sobretudo, à sua grande flexibilidade de composição (3).

Diante do contexto descrito, o objetivo deste trabalho é o de apresentar resultados preliminares obtidos na avaliação de perovskitas $LaCoO_3$, $CeCoO_3$ e $La_{0,85}Ce_{0,15}CoO_3$ na redução de NO com CO.

Experimental

Perovskitas com composição ABO_3 (A = La e/ou Ce e B = Co), foram preparadas usando soluções de nitrato e uma mistura equimolar de ácido cítrico e etilenoglicol. A mistura foi evaporada a 60 °C por 20 h. O material obtido foi desaglomerado e submetido a um tratamento térmico realizado sob fluxo de ar, em duas etapas: 550 °C por 3 h e 800 °C por 5 h.

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (Siemens D-5005) e medidas de área superficial pelo método BET (Quantachrome NOVA 1200).

A atividade catalítica das amostras foi avaliada na redução de NO com CO, assim como, na oxidação desse último composto a CO_2.

Foi utilizado um reator tubular de leito fixo e fluxo contínuo, contendo 100 mg de catalisador misturados com 150 mg de quartzo, com alimentação de 40 mL/min de uma mistura contendo 0,5 % NO e 0,5% CO com balanço em He (v/v) (GHSV=48.600 h^{-1}). Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo Shimadzu (GC-17A) equipado com detector de condutividade térmica (TCD). NO, N_2, CO e CO_2 foram separados a 40 °C, usando duas colunas empacotadas conectadas em série, uma hayesep D e uma peneira molecular 13X.

† Universidade Federal do Vale do Rio São Francisco, Colegiado de Engenharia de Produção, Petrolina-PE.

Resultados e Discussão

Os difratogramas apresentados na Figura 1 confirmam a presença da estrutura perovskita em todas as amostras. No caso das perovskitas $CeCoO_3$ e $La_{0,85}Ce_{0,15}CoO_3$ é possível identificar, além dos picos característicos dessa estrutura, os picos da fase CeO_2. A presença do Ce tanto no CeO_2 como na estrutura perovskita foi confirmada por análise de H_2-TPR.

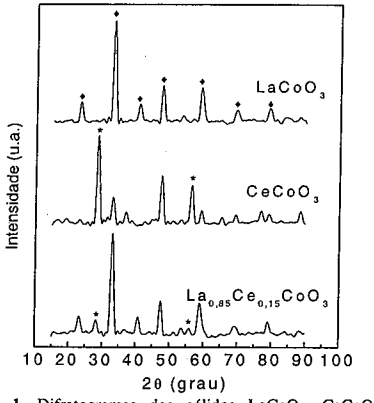


Figura 1. Difratogramas dos sólidos $LaCoO_3$, $CeCoO_3$ e $La_{0,85}Ce_{0,15}CoO_3$: (*) CeO_2.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 1, as amostras apresentaram área superficial específica entre 5 e 11 m^2/g. Esses valores são condizentes com os reportados para esse tipo de sólido (4).

Tabela 1. Área superficial específica dos sólidos $LaCoO_3$, $CeCoO_3$ e $La_{0,85}Ce_{0,15}CoO_3$.

Amostra	Área Superficial Específica (m^2/g)
$LaCoO_3$	5
$CeCoO_3$	9
$La_{0,85}Ce_{0,15}CoO_3$	11

Das Figuras 2 e 3 pode-se observar que o catalisador $CeCoO_3$ foi o mais ativo em ambas as reações estudadas e por sua vez, o catalisador $La_{0,85}Ce_{0,15}CoO_3$, mais ativo que o $LaCoO_3$. Considerando-se a baixa atividade do CeO_2 na redução de NO (5), a maior atividade dos sólidos contendo Ce deve ser atribuída à presença desse elemento na estrutura perovskita, seu efeito sendo mais acentuado em temperaturas menores que 450 °C.

Conclusões

Na redução de NO a N_2 a atividade de perovskitas $LaCoO_3$ é sensivelmente melhorada com a incorporação de Ce na estrutura, o qual, favorece, também, a conversão de CO. Essa última conversão é, também, notoriamente aumentada na presença de CeO_2, óxido esse presente em maior quantidade no sólido $CeCoO_2$.

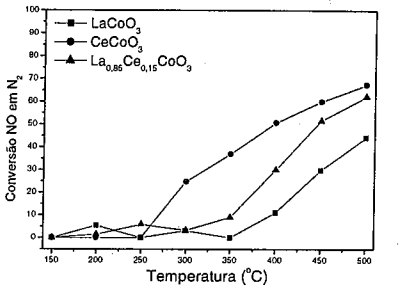


Figura 2. Conversão de NO em N_2 sobre os catalisadores $LaCoO_3$, $CeCoO_3$ e $La_{0,85}Ce_{0,15}CoO_3$.

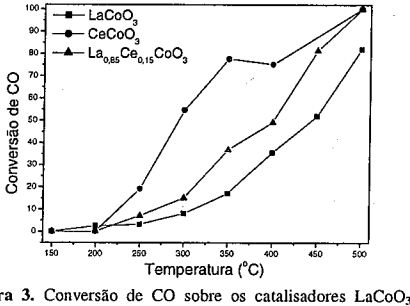


Figura 3. Conversão de CO sobre os catalisadores $LaCoO_3$, $CeCoO_3$ e $La_{0,85}Ce_{0,15}CoO_3$.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro (Processo 505157/2004-7) e à Capes pela bolsa de doutorado a R.K.C.L.

Referências Bibliográficas

1. V. I. Pârvulescu; P. Grange; B. Delmon *Catal. Today*, **1998**, *46*, 233.
2. K. Kammer Hansen; E. M. Skou; H. Christensen; T. Turek *J. Catal.*, **2001**, *199*, 132.
3. N. K. labhsetwar; A. Watanabe; R. B. Biniwale; R. Kumar; T. Mitsuhashi *Apll. Catal. B: Environm.*, **2001**, *33*, 165.
4. L. Forni; C. Oliva; F. P. Vatti; M. A. Kandala; A. M. Ezerets; A. V. Vishniakov *Apll. Catal. B: Environm.*, **1996**, *7*, 269.
5. V. C. Belessi; T. V. Bakas; C. N. Costa; A. M. Efstathiou; P.J. Pomonis *Apll. Catal. B: Environm.*, **2000**, *28*, 13.

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

Correlação entre Conversão Catalítica e Parâmetros de Acidez de Catalisadores Heterogêneos

Julio L. de Macedo[1]*, José F. Padilha[2], Luiz A. M. Pontes[2], Ednéia Caliman[1], Mônica Paulo[1], Grace F. Ghesti[1], José A. Dias[1] e Sílvia C. L. Dias[1]*

*[1]Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, *e-mail: scdias@unb.br e julio@unb.br. [2]Departamento de Engenharia, Universidade Salvador, Salvador-BA, e-mail: jose.padilha@unifacs.br.*

Resumo-Abstract

A atividade catalítica de catalisadores heterogêneos na conversão do n-decano mostrou uma relação linear (R^2 = 0,9998; 0,9993 e 0,9999) com diversos parâmetros de acidez (número total de sítios; força total e número de sítios de Brønsted, respectivamente). A acidez dos catalisadores foi determinada por TG/DTA, FTIR e Cal-Ad.

The catalytic activity of different heterogeneous catalysts in the n-decane conversion showed a linear correlation (R^2 = 0.9998; 0.9993 e 0.9999) with several acidic parameters (total number of sites; total strength and Brønsted sites, respectively). Catalyst acidities were determined by TG/DTA, FTIR, and Cal-Ad.

Introdução

Catalisadores sólidos ácidos são os materiais mais comumente usados na indústria química (1) e uma correlação entre acidez e conversão catalítica se faz necessária, já que reações ácido-catalisadas dependem de diferentes forças ácidas (2).

Neste trabalho, o estudo da correlação entre acidez e atividade catalítica de zeólitas e heteropoliácidos (HPA's) foi feito utilizando-se a transformação do n-decano como reação modelo. A acidez dos catalisadores foi determinada por TG/DTA, FTIR e medidas de calorimetria e adsorção (método Cal-Ad) de piridina em fase líquida (3-5).

Experimental

Materiais

Piridina (Vetec) e cicloexano (Vetec) foram destilados e armazenados sobre peneira molecular 4A (Aldrich). N-decano (Vetec) foi utilizado como fornecido. As zeólitas HBEA e HUSY foram obtidas por calcinação do material de origem (Zeolyst International) em forno a 550 °C por 8 h. O HPA $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ (CsHPW) foi obtido por Dias e colaboradores (6). Para os experimentos de calorimetria e adsorção, as amostras foram secas em reator de leito fixo por 4 h a 300 °C (zeólitas) ou 200 °C (HPA) sob vácuo e depois transferidas para uma câmara seca.

Medidas de Acidez

As curvas calorimétricas foram obtidas em um calorímetro isoperibólico (Model 4300, Calorimetry Sciences Corporation) modificado no laboratório para titular suspensões (7). Para os experimentos de adsorção, a absorbância da piridina em 251 nm foi medida com um espectrofotômetro UV-Vis (DU 650, Beckman). O procedimento completo dos experimentos de calorimetria e adsorção já foi descrito anteriormente (3-5). Após os experimentos de adsorção as amostras foram analisadas por TG/DTA (2960 Simultaneous DSC-TGA, TA Instruments) e FTIR (Equinox 55, Bruker).

Ensaios Catalíticos

Os ensaios catalíticos foram conduzidos em um reator de refluxo interno do tipo Berty, utilizando 1 g dos catalisadores (24 e 42 mesh-tyler) diluídos em 2 g de γ-alumina, sob as seguintes condições: rotação = 2000 rpm; temperatura = 300 °C; razão molar H_2/n-C_{10} = 6; pressão total = 15 bar e WHSV = 4 h^{-1}. Antes de iniciar as reações, os catalisadores foram ativados *in situ* a 300 °C por 1 h sob fluxo de N_2 (150 mL min^{-1}). Os produtos da reação foram analisados em linha por CG-FID (GC-17A, Shimadzu) usando uma coluna de metil silicone da shimadzu (100 m x 0,25 mm x 0,5 μm) nas condições descritas no método ASTM D5134, com identificação dos componentes feita com base na análise do padrão Nafta Supelco 4-8265-U.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra a acidez dos catalisadores testados. Dentre os materiais testados a zeólita HUSY apresentou o maior número de sítios e a maior força (ΔH), além disso o espectro de FTIR após adsorção de Py mostrou apenas bandas relativas à acidez de Brønsted (1541 e 1490 cm^{-1}). A zeólita H-BEA apresentou também sítios de Lewis (1490, 1479 e 1450 cm^{-1}). Já o CsHPW é composto por sítios de Brønsted e de ligação de hidrogênio.

Tabela 1. Acidez dos catalisadores testados.

Amostra	n_{total} (mmol g^{-1})[a]	n_{BPy}[c] (mmol g^{-1})	ΔH_{total} (kJ mol^{-1})
HUSY	0,88	0,88	-100
HBEA	0,54	0,46	-76
CsHPW	0,19[b]	0,05[b]	-51[b]

a – Nº total de sítios ácidos; b – Ref. (6); c – BPy = Brønsted.

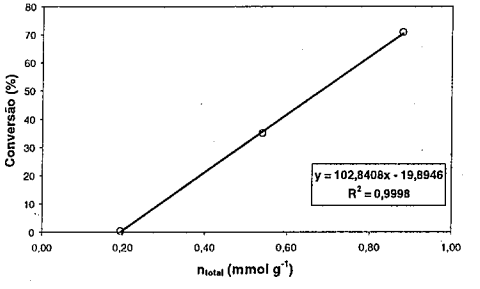


Figura 1. Conversão total do n-C_{10} após 3 h de reação *versus* o nº total de sítios dos catalisadores.

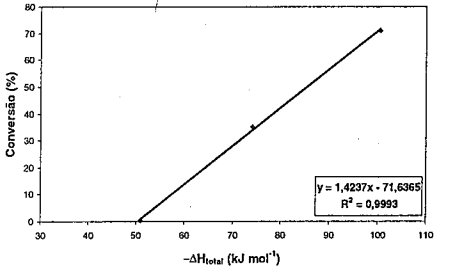


Figura 2. Conversão total do n-C_{10} após 3 h de reação *versus* o ΔH_{total} dos sítios ácidos dos catalisadores.

As Figuras de 1 a 3 mostram que foi possível obter uma correlação linear entre a acidez dos catalisadores e a conversão total do n-decano. Os parâmetros de acidez utilizados foram o n_{total}, ΔH_{total} e n_{BPy} dos sítios.

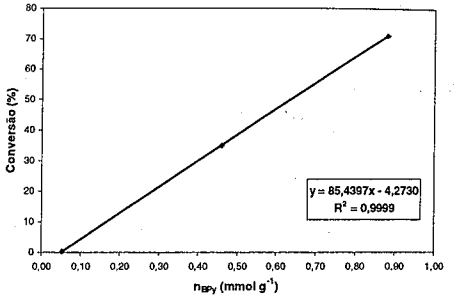


Figura 3. Conversão total do n-C_{10} após 3 h de reação *versus* o nº de sítios de Brønsted dos catalisadores.

Apesar da presença de Cs no HPA provocar um grande aumento na área superficial do catalisador (de <1 [8] para 135 m^2 g^{-1} [6]), a redução dos sítios de Brønsted provoca uma rápida desativação do catalisador quando comparado as zeólitas. Uma correlação entre a acidez, obtida por Cal-Ad, e conversão já foi reportada anteriormente [9].

Conclusões

Os resultados mostraram que foi obtida uma correlação linear da conversão do n-decano com os principais parâmetros de acidez obtidos na caracterização dos catalisadores.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES/PQI, FINATEC, Finep-CTPetro, Finep-CTInfra, UnB-IQ, FAPDF/(SCDT/CNPq), MCT e a RECAT.

Referências Bibliográficas

1. A. Corma *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
2. K.J. Balkus Jr.; A.K. Khanmamedova; R. Woo *J. Mol. Catal. A* **1998**, *134*, 137.
3. J.A. Dias; E. Caliman; S.C.L. Dias; M. Paulo; A.T.C.P. de Souza *Catal. Today* **2003**, *85*, 39.
4. S.C.L. Dias; J.L. Macedo; J.A. Dias *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5574.
5. J.L. Macedo; S.C.L. Dias; J.A. Dias *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 119.
6. J.A. Dias; E. Caliman; S.C.L. Dias *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *76*, 221.
7. J.L. Macedo; S.C.L. Dias; J.A. Dias *J. Thermal Anal. Calorimetry* **2005**, manuscrito em preparação.
8. J.A. Dias; J.P. Osegovic; R.S. Drago *J. Catal.* **1999**, *183*, 83.
9. J.A. Dias; J.P. Osegovic; R.S. Drago *J. Catal.* **1999**, *183*, 83.

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

Efeito do alumínio nas propriedades catalíticas de nanopartículas de platina suportadas em zircônia na geração de hidrogênio

Cesário Francisco das Virgens[1,2], Peterson Santos Querino[1], Patrício Reyes[3], Marcelo Oportus[3], Maria do Carmo Rangel [1]*

[1]*Grupo de Estudos em Cinética e Catálise GECCTAT/Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. Campus Universitário de Ondina, Federação 40 290-170 Salvador, Ba, Brasil. *E-mail mcarmov@ufba.br*
[2]*Universidade do Estado da Bahia, Estrada das Barreiras S/N, 41 195-001, Salvador, Ba, Brasil*
[3]*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 3-C Concepción, Chile*

Resumo-Abstract

Foi avaliado o efeito do alumínio sobre as propriedades catalíticas de nanopartículas de platina suportadas em zircônia na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d´água (WGSR). A reação é uma importante etapa na maioria dos processos industriais, que exigem hidrogênio de alta pureza. Observou-se que o alumínio aumenta a atividade de catalisadores de platina suportada em zircônia, pela diminuição do tamanho das nanopartículas metálicas. A conversão do monóxido de carbono sobre os catalisadores contendo alumínio foi duplicada, quando comparada àquele baseado em zircônia pura e, portanto, o catalisador é promissor para a reação. Ele tem a vantagem adicional ser ambientalmente adequado, com a capacidade de operar em condições reacionais mais econômicas.

The effect of aluminum on the catalytic properties of zirconia-supported platinum nanoparticles in the water gas shift reaction (WGSR) was evaluated in this work. The reaction is an important step in most industrial processes, which require high purity hydrogen. It was found that aluminum improves the activity of zirconia-supported platinum catalysts by reducing the size of the metal nanoparticles. The conversion of carbon monoxide over the aluminum-doped catalyst was doubled as compared to the pure zirconia-based one and thus the catalyst is promising for the reaction. It has the additional advantage of being a friendly catalyst with ability of working under more economic reaction conditions.

Introdução

A reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, ou WGSR (water *gas shif reaction)*, constitui uma importante etapa do processo de geração de hidrogênio de alta pureza. Nos últimos anos, o interesse por esses sistemas tem aumentado, pela sua importância nas células a combustível [1]. Em processos comerciais, a reação é conduzida em duas etapas. Na primeira delas, reação de HTS (high *temperature shif)*, a reação é conduzida na faixa de 350 a 420^{0}C, catalisada por hematita contendo óxido de cromo e de cobre [2]. Esses sistemas apresentam muitas vantagens, mas devido às restrições ambientais dos compostos de cromo há a demanda por novos catalisadores. Nesse contexto, este trabalho aborda o efeito do alumínio na atividade de nanopartículas de platina suportadas em zircônia.

Experimental

Os óxidos de zircônio, puros ou dopados com alumínio (Zr/M = 10), usados como suportes, foram preparados por precipitação, a partir de oxicloreto de zircônio e nitrato de alumínio, usando hidróxido de amônio como precipitante. Os sólidos obtidos foram impregnados por via úmida com uma solução de ácido hexacloroplatínico (0,5% Pt), usando ácido clorídrico como agente competidor.

As amostras foram caracterizadas por análise térmica diferencial, termogravimetria, análise elementar, medida da área superficial específica, difração de raios X, redução termoprogramada, medida da dispersão por quimissorção de pulsos de hidrogênio e microscopia eletrônica de transmissão.

Os catalisadores foram avaliados em um microreator de leito fixo, operando a 370^{0}C, 1 atm e razão molar vapor/gás de processo de 0,2. O gás de processo utilizado constitui-se de uma mistura de 10% CO, 10% CO_2, 40% N_2 e 60% de H_2, que possui uma composição próxima àquele usada em plantas industriais. Antes das medidas, os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de hidrogênio (40 ml/min) por 2 h.

Resultados e Discussão

Observou-se a formação das fases tetragonal e monoclínica do óxido de zircônio puro, mas notou-se a presença apenas da fase tetragonal no sólido dopado com alumínio. Isto indica que o alumínio estabiliza esta fase em detrimento da monoclínica, um efeito observado por outros autores, com óxido de zircônio dopado com óxido de cério [3]. De acordo com esses estudos, a estabilização da fase tetragonal é acompanhada de uma diminuição do tamanho de partícula, levando a valores mais elevados de área superficial específica. No presente trabalho, observou-se um efeito similar, em que a área superficial específica do óxido de zircônio (78 $m^2.g^{-1}$) aumentou devido à presença do alumínio (102 $m^2.g^{-1}$). A adição da platina, entretanto, provocou uma diminuição desses valores, como mostram os dados da Tabela 1, o que pode ser atribuído à calcinação conduzida após a etapa de impregnação.

A presença de alumínio alterou os valores da área metálica e da dispersão, calculados pela quantidade de hidrogênio quimissorvido. Esses valores aumentaram, devido ao alumínio, o que pode ser relacionado à presença desse metal na superfície, onde ele atua mantendo as partículas de platina separadas, dificultando a sua sinterização. A presença do alumínio na superfície oi confirmada por espectroscopia fotoeletrônica de raios x (resultados não mostrados). As medidas do tamanho de partículas, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, mostraram que o alumínio reduz o tamanho das nanopartículas de 7,7 nm para 4,0 nm (Tabela 1).

Tabela 1. Área superficial específica (Sg), área metálica (S_M), dispersão da platina (D), diâmetro das nanopartículas de platina (d) e conversão do monóxido de carbono na WGSR, sob baixos conteúdos de vapor (V/G= 0,2). Amostra Ze: platina suportada em zirconia; Amostra ZA: platina suportada em zircônia dopada com alumínio.

Amostras	Sg ($m^2.g^{-1}$)	S_M ($m^2.g^{-1}$)	D (%)	d (nm)	C (%)
Z	68	0,69	56	7,7	6
ZA	58	0,96	78	4,0	13
Com	--	--	--	--	6

As curvas de redução termoprogramada (TPR) dos catalisadores (Figura 1) mostraram a existência de dois picos a 202 °C e 358 °C, atribuídos à redução de espécies oxicloradas de platina segregadas e de espécies de platina em interação com o suporte, respectivamente. Um pico largo, acima de 650 °C, foi atribuído à adsorção reversível do hidrogênio pela zircônia [3]. Os dois primeiros picos foram deslocados para temperaturas mais elevadas (255 e 643 °C) devido ao alumínio, mostrando que ele estabiliza o estado oxidado da platina.

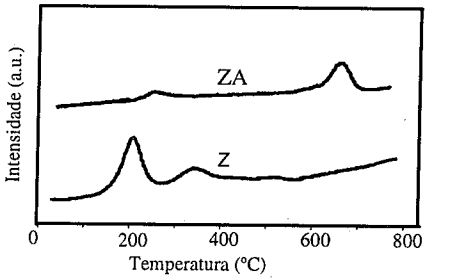


Figura 1. Perfis de TPR dos catalisadores obtidos.

Todos os catalisadores foram ativos, na reação de HTS, como mostrado na Tabela 1, e foram estáveis durante a reação. A conversão foi mais elevada sobre o catalisador contendo alumínio um fato que pode ser atribuído ao tamanho menor das partículas metálicas. O catalisador isento de alumínio foi tão ativo quanto uma amostra comercial, enquanto aquele contendo esse metal foi duas vezes mais ativo. Isto mostra que as duas amostras são promissoras para a reação de HTS. Esses sistemas têm a vantagem de não serem tóxicos e poderem ser manuseados e descartados sem causar danos ao homem e ao meio ambiente. Além disso, eles podem operar sob quantidades mais baixas de vapor d´água (0,2), quando comparada àquela do processo industrial (0,6), o que pode levar a reduções consideráveis dos custos de energia.

Conclusões

O alumínio aumenta a atividade catalítica da platina suportada em zircônia, pela diminuição do tamanho das nanopartículas metálicas A conversão de monóxido a dióxido de carbono sobre os catalisadores dopados com alumínio é duplicada, quando comparada ao catalisador isento desse metal e, então, o catalisador é promissor para a reação. Ele apresenta a vantagem de não ser tóxico e operar sob condições mais econômicas de processo (baixos teores de vapor d´água).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FINEP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. N. Schumacher, A. Boisen, S. Dahl, A. A. Gokhale, S. Kandoi, L. C. Grabow, J. A. Dumesic, M. Navrikakis and I. Chorkendorff, J. Catal., 229 (2005) 265.
2. M. V. Twigg, Catalyst Handbook. Manson Publishing Ltda. London. p.283.1996
3. A. C.Dall'Agnol, F. Gervasini, F.Morazzoni, G. Pinna, L. Strukul, L. Zanderrighi, J. Catal., 96 1985)106.

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

EFEITOS DO CLORO SOBRE A ATIVIDADE DO CATALISADOR $CuO/ZnO/Al_2O_3$

R. Tavares Figueiredo[1], André Luis Dantas Ramos[1], Rosicleide Santos Moura[1], J. Cabral da Silva[1], R. Cerqueira de Souza[2], José Carlos Pinto[3] e J. L. G. Fierro[4]

1 – Universidade Tiradentes - Instituto de Tecnologia e Pesquisas UNIT / ITP. Avenida Murilo Dantas 300, Aracaju 49032-490 SE. renantf@infonet.com.br*

2 – Universidade Federal da Bahia – UFBa. Instituto de Química. Campus Universitário de Ondina, s/n. Salvador 40170-290 BA.

3 – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Programa de Engenharia Química / COPPE, Cidade Universitária CP:68502, Rio de Janeiro 21945-70 RJ

4 – Instituto de Catálisis y Petroleoquímica – ICP/CSIC. / Marie Curie, 2 Campus de Cantoblanco. 28049, Madri, Espanha..

Resumo-Abstract

A presença de cloro em reação pode danificar o catalisador $Cu/ZnO/Al_2O_3$, aumentando os cristais de cobre. Foi utilizado um catalisador industrial impregnado com diferentes teores de cloro e estudada a sua desativação. O catalisador foi caracterizado e a influência do cloro sobre a sua atividade foi avaliada em micro-reator.

The presence of chlorine in the reaction medium can damage the $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst increasing copper crystal size. In this work an industrial catalyst that was impregnated with different amounts of chlorine was used to study the deactivation. Catalysts were characterized and the influence of the chlorine on catalyst activity was evaluated in a standard micro reactor.

Introdução

O cloro pode danificar o $Cu/ZnO/Al_2O_3$, sinterizando os cristais de cobre (1, 2). A quantidade de cloro encontrada nos catalisadores industriais após dois anos é: entrada do reator 0,05% p/p Cl_2 e na saída 0,02% p/p Cl_2, numa proporção de 1 g de Cl_2 para 60 x 10^4 ft^3 de gás seco nas CNTP (2). Um mecanismo proposto relaciona a formação do $ZnCl_2$, reduzindo a habilidade do ZnO de estabilizar os centros ativos do cobre (2,3). Outros autores acreditam que o cloro pode induzir a formação de $CuCl_2$, seguido de volatilização (4). Este fenômeno foi observado na presença de Al_2O_3 (5). Conseqüentemente, não se conhece ainda a importância desse efeito sobre o **$Cu/ZnO/Al_2O_3$** nem o mecanismo detalhado do processo. Apresentamos alguns resultados obtidos utilizando um catalisador industrial, numa segunda etapa estamos estudando efeito do cloro sobre os catalisadores $Cu/ZnO/Al_2O_3$ e o Cu/ZnO.

Experimental

Impregnação com cloro: Certa massa de catalisador industrial foi colocada em contato com um certo volume de HCl 0,1 mol/l. Após 30 minutos em repouso a mistura foi aquecida a 423 K, agitando até secura. Depois o precursor foi calcinado a 623 K por 5 h. Foram obtidas três amostras do catalisador impregnadas com as concentrações de cloro: 0,1%, 0,05% e 0,025%.p/p.

Caracterização dos catalisadores. A composição química foi determinada por espectroscopia de absorção atômica em um Espectrofotômetro Perkin-Elmer 3030. A área específica foi determinada em Micromerities ASAP-2000A, método BET, os perfis de DRX em Difratômetro Seifert 3000P e a área específica de cobre por quimissorção de N_2O. Os espectros de XPS foram adquiridos em um Espectrômetro Seifert equipado com analisador de espectros semi-hemisférico e uma fonte de Raios X MgKα de 120W.

Planejamento experimental e atividade catalítica: O catalisador foi testado na reação de deslocamento de gás de água a baixa temperatura de acordo com um plano experimental fatorial, sendo realizados os seguintes experimentos: condições 1 a 8 constituem um plano fatorial fracionado a dois níveis para identificação dos principais efeitos e interações binárias. As condições 9 a 11 são as réplicas centrais, para caracterização dos erros experimentais. A razão vapor/gás foi propositalmente repetida no nível 1/3 porque essa é a condição de operação industrial. As condições 12 a 15 foram usadas para confirmação dos efeitos observados numa escala de concentração de cloro maior que a usada originalmente para confecção do plano experimental. A Tabela 01 resume o planejamento experimental.

Tabela 01: Variáveis do plano experimental.

Variável	Nível (-1)	Nível (0)	Nível(+1)
x_1 - [Cl] %	0	0,025/0,05	0,05/0,1
x_2 – Razão vapor/gás	0,2	0,6	0,8
x_3 - $T_{REAÇÃO}$ (K)	473	503	533
x_4 - F_{TOTAL} (ml/min)	15	30	45

Reagentes e produtos foram analisados em um cromatografo TRACE CG-THERMO QUEST, equipado com TCD, FID e metanador, usando as colunas Peneira Molecular 5 Å e Porapak Q.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores: Os difratogramas de Raios X identificam linhas de difração de ZnO, CuO (Tenorite), Al_2O_3 (Corundum) e C. Não foi detectada a presença de cloro nem de compostos formados por cloro na estrutura do catalisador. O catalisador apresenta área BET de 53,4 m^2/g e área de cobre superficial de 39,8 m^2/g. Os resultados de XPS indicam energias de ligação (BE) de elétrons internos dos elementos mais abundantes: **$Zn2p_{3/2}$** (1021,6); **$Cu2p_{3/2}$** (933,1) e **Al2p** (75,1). Relações atômicas superficiais são: **Cu/Zn at** (1,562) e **Al/Zn at** (3,873).

Planejamento experimental e atividade catalítica: As variáveis de saída são essencialmente independentes, exceto seletividade a H_2 (y_1) e a CH_4 (y_2) Entre essas variáveis existe forte correlação negativa (-0.92), facilmente compreensível, dado que o aumento de y_1 causa a necessária redução de y_2 e vice-versa. A análise tradicional de efeitos principais, usando modelos lineares e estimação por mínimos quadrados, indica que as variáveis x_1 e x_2 são pouco significativas, o que indica que a impregnação por cloro e a composição da carga parecem exercer efeito pouco pronunciado sobre o andamento da reação. Contudo, quando as interações são consideradas, obtêm-se os seguintes modelos simplificados representativos da reação:

$$y_1 = \{ (-1,27 \pm 1,00) + (3,20 \pm 1,00)\ x_1 + (2,50 \pm 1,00)\ x_2 + (-2,77 \pm 1,90)\ x_3 + (1,60 \pm 1,00)\ x_4 \}\ x_3 + (-1,68 \pm 1,00)\ x_4 + (86,5 \pm 1,6) \quad (1)$$

$$y_3 = \{ (0,83 \pm 0,52) + (-0,90 \pm 0,52)\ x_1 + (-1,00 \pm 0,52)\ x_2 + (-2,65 \pm 1,00)\ x_3 + (-0,88 \pm 0,52)\ x_4 \}\ x_3 + (-0,28 \pm 0,52)\ x_4 + (6,2 \pm 0,8) \quad (2)$$

$$y_4 = \{ (0,36 \pm 0,22) + (1,12 \pm 0,22)\ x_1 + (-0,23 \pm 0,22)\ x_2 + (-2,01 \pm 0,44)\ x_3 + (0,76 \pm 0,22)\ x_4 \}\ x_3 + (-0,07 \pm 0,22)\ x_4 + (5,8 \pm 0,38) \quad (3)$$

. As Equações (1-3) mostram que o efeito mais importante sobre a atividade catalítica é a temperatura. Esse efeito, no entanto, pode ser afetado significativamente pelo conteúdo de cloro, e que a (y_1), a seletividade a metanol (y_3) e a conversão (y_4) apresentam um máximo. O aumento do teor de cloro provoca deslocamento do máximo de temperatura para seletividade a hidrogênio e conversão de CO para temperaturas maiores (de cerca de 205 °C para 240 °C) e para valores menores de seletividade e conversão. Além disso, desloca o máximo de seletividade de metanol para temperaturas menores e seletividades maiores.

Conclusões

Pequenas quantidades de cloro sobre o catalisador resultam menores conversões de CO, menores seletividades a H_2 e maiores teores de CH_3OH formado.

O aumento de cloro provoca deslocamento do máximo de temperatura para seletividade a H_2 e conversão de CO para temperaturas maiores e para valores menores de seletividade e conversão. Além disso, desloca o máximo de seletividade de CH_3OH para temperaturas menores e seletividades maiores. O aumento da temperatura do processo resulta em redução da eficiência térmica do sistema, deslocando a conversão de equilíbrio.

Agradecimentos

ICP/CSIC, e UFBa/IQ, UNIT, RECAT/FINEP, CNPq, FAP/SE, e FAFEN - CENPES /PETROBRAS.

Referências Bibliográficas

1. Twinge, M.V. and Spencer, M.S.. Appl. Catal. A: General, 212 (2001)161.
2. Hawker, P. H.. Hydrocarbon Processing. April (1982)183.
3. Grant, A.W. Jamieson, A. and Campbell, C.T.. Surface Science 458 (2000) 71.
4. Archibald, S.M., Migdison, A.A. and Williams Jones, A.E.. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 66, n° 9 (2002) 1611.
5. Elan, J.W., Nelson, C.E., Tolbert, M.A. and George, S.M.. Surface Science 450 (2001 161.

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

Eliminação de CO em mistura de gases para alimentação de células a combustível

Marcelo S. Batista[†], Jorge D. Alguiar Bellido, Elisabete M. Assaf, Edson A. Ticianelli*

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:edsont@iqsc.usp.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho foi estudada a oxidação do CO em gases de reforma, a 200 °C, sobre catalisadores Pt/ZrO_2 e Cu/ZrO_2. Os resultados mostraram que ambos os catalisadores apresentaram conversões maiores que 80%. Foi observado que a oxidação do CO sobre Cu/ZrO_2 é influenciada pela presença de metano e principalmente de vapor de água, apresentando uma queda na conversão de 5 e 40%, respectivamente. O catalisador Pt/ZrO_2 mostrou um excelente desempenho para eliminação do CO em gases reformados, quando foi usado injeção de ar e vapor de água.

In this work the oxidation of CO in reform gases was studied at 200 °C, using Pt/ZrO_2 and Cu/ZrO_2 as catalysts. The results showed that both catalysts presented conversions larger than 80%. It was observed that the CO oxidation on Cu/ZrO_2 is influenced by the presence of methane and mainly of steam, presenting a fall in the conversion of 5 and 40%, respectively. The Pt/ZrO_2 catalyst showed an excellent performance for elimination of CO in reformed gases, when the injection of air and steam is carried out.

Introdução

As células a combustível produzem, principalmente, energia elétrica que pode ser utilizada em fontes estacionárias e fontes móveis (veículos automotivos). Estas células são atraentes devido à baixa emissão de poluentes. Para alimentar a célula de membrana do tipo eletrólito polimérico (PEMFC), o hidrogênio pode ser produzido através da reforma a vapor do etanol (combustível ecológico, produzido pela fermentação da cana de açúcar no Brasil) (1). No processo de reforma a vapor do etanol, além da formação de hidrogênio e dióxido de carbono, ocorre, também a formação de metano e monóxido de carbono. O monóxido de carbono se adsorve sobre o eletrocatalisador de platina impedindo a reação de oxidação do hidrogênio no ânodo do sistema da PEMFC (2). Devido a este fato, o monóxido de carbono precisa ser eliminado após a reforma do etanol antes da mistura gasosa alimentar a célula.

Recentemente, foi estudada a produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol (400 °C) sobre catalisadores $Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$ com alto teor de cobalto (3). Os resultados mostraram conversões de etanol próximas de 100% e composição gasosa de 67% H_2, 24% CO_2, 9% CH_4 e 800 ppm (0,08%) de CO. Embora esta quantidade de CO seja considerada pequena na mistura gasosa reformada, esta concentração ainda é alta para alimentar diretamente uma célula PEM (<100 ppm). A redução da concentração de CO pode ser realizada através das reações de deslocamento gás-água (WGS), metanação do CO e oxidação preferencial do CO (PROX). Estudos realizados com as reações WGS e metanação do CO mostraram que estas são fortemente influenciadas pela presença de dióxido de carbono e que, em ambos os casos, a produção de CO é, também, observada (4).

Neste trabalho foi estudada a reação de oxidação preferencial do CO sobre o catalisador Pt/ZrO_2, utilizando uma mistura gasosa com composição próxima a obtida na reforma a vapor do etanol.

Experimental

Os catalisadores $Pt(1\%)/ZrO_2$ e $Cu(5\%)/ZrO_2$ foram preparado por impregnação incipiente do suporte ZrO_2, usando solução aquosa de ácido hexacloroplatínico e nitrato de cobre II, respectivamente. O excesso de água foi removido em evaporador rotativo e as amostras foram secadas a 110 °C. Em seguida, os catalisadores foram obtidos por calcinação em ar a 600 °C for 4 h.

Antes do início da reação, os catalisadores Pt/ZrO_2 e Cu/ZrO_2 (300mg) foram ativados *in situ* em atmosfera de H_2 (40 cm^3/min) a 400 °C (10 °C/min) por 1 h. Após o pré-tratamento a amostra foi mantida a 200 °C sob atmosfera de N_2. Os efluentes gasosos do reator foram analisados em linha através de um cromatógrafo a gás Varian CG-3800, contendo dois detectores de condutividade térmica. Em um detector foi utilizado hélio e no outro nitrogênio como gás de arraste, permitindo analisar simultaneamente todos os produtos gasosos da reação. A separação dos produtos foi realizada através de colunas empacotadas, Porapak-N (2m x 1/8") e Peneira Molecular 13X (3m x 1/8"). O menor limite de detecção de monóxido de carbono foi de 200 ppm.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os resultados dos testes catalíticos da oxidação do CO com ar sintético, a 200 °C, sobre catalisadores Pt/ZrO_2 e Cu/ZrO_2. Como se pode observar a platina, mesmo em menor quantidade, é mais ativa para oxidação do CO do que o cobre. Nesta Tabela se observar que, também, a oxidação do CO sobre Cu/ZrO_2 é influenciada pela presença de metano ou vapor de água. Cu/ZrO_2 apresentou conversões de CO em CO_2 de 85%, mas esta conversão decresce na presença de metano (queda de 5%) e principalmente de vapor d'água (queda de 40%). No entanto, a presença destes compostos não influenciou a conversão do CO sobre o catalisador Pt/ZrO_2. Vale salientar que metano e vapor de água estão presentes na mistura gasosa reformada.

Tabela 1. Influência do metano e do vapor de água na conversão de CO em CO_2.

Catalisador	(%) X_{CO}[a]	(%) X_{CO}[b]	(%) X_{CO}[c]
$Cu(5\%)/ZrO_2$	85	80	50
$Pt(1\%)/ZrO_2$	100	100	100

[a] 0,2% CO/2% O_2/balanço $He+N_2$
[b] 0,2% CO/2% O_2/10% CH_4/ balanço $He+N_2$
[c] 0,2% CO/2% O_2/10% CH_4/ balanço $He+N_2$+ vapor de água

O dióxido de carbono, presente na mistura gasosa reforma em quantidade significativa (~25%), pode influenciar reações paralelas importantes como: WGS e metanação do CO. Ambas usadas para redução da concentração do CO. Para verificar a influência da concentração de CO_2 na oxidação do CO sobre o catalisador Pt/ZrO_2, foi utilizada uma mistura gasosa com composição próxima à observada após a reforma a vapor do etanol. Os resultados da oxidação do CO e WGS, a 200 °C, sobre o catalisador Pt/ZrO_2, são apresentados na Figura 1. Como se pode observar na Figura 1, o catalisador Pt/ZrO_2 não realiza a metanação do CO nem do CO_2 (reação destes gases com H_2 formando metano), que é interessante, pois não consome H_2. Com adição de ar (em pequeno excesso em relação à estequiometria do CO) o CO é totalmente oxidado a CO_2 e cerca de 5% do H_2 é consumido. Na ausência de ar e adicionando água, a conversão do CO em CO_2 (WGS) é de 15%. Adicionando ar e água à mistura gasosa, o CO é totalmente oxidado a CO_2 (WGS + PROX) e a perda de H_2 é reduzida (<3%). Embora a perda de H_2 dependa do excesso de ar usado na oxidação, o resultado da oxidação do CO usando ar e água pode reduzir quase pela metade a perda de hidrogênio.

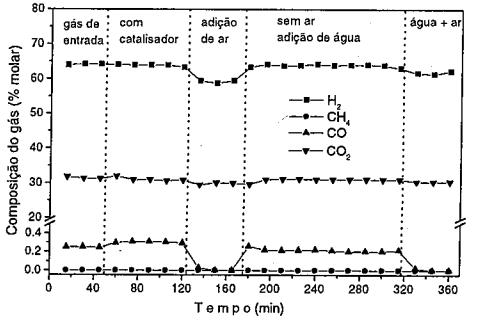


Figura 1 – Eliminação do CO com adição de ar e/ou água sobre Pt (1%)/ZrO2 (300 mg, fluxo de 40 mL/min).

Conclusões

A oxidação do CO sobre Cu/ZrO_2 é influenciada pela presença de metano e principalmente de vapor de água. O catalisador Pt/ZrO_2 mostrou um excelente desempenho para eliminação do CO em gases de reforma, combinando a injeção de ar e vapor de água.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources* **2003,** *124*, 99.
2. M.L. Perry, T.F. Fuller, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) S59.
3. M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources* **2004,** *134*, 27.
4. M.S. Batista, E.I. Santiago, E.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources* **2005,** *(no prelo)*.

[†] Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF). Av. Tancredo Neves, 100 – Caixa postal 252, Pernambuco - PE

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

Epoxidação biomimética de propenil benzenos naturais com [Fe^{III}(TPP)Cl] e [Fe^{III}(Salen)Cl].

Dayse P. Barbosa Souza*, Alini T. Fricks[1], Heiddy M. Alvarez[1], Gisele C. Salomão[1], Mara H. Neves Olsen[1], O. A. C. Antunes[1]

[1]Instituto de Química,Universidade do Brasil (UFRJ), Ilha do Fundão, Cidade Universitária CT Bloco A Lab 641, Rio de Janeiro, CEP21945-970, Brasil
**daysephs@yahoo.com.br*

Resumo-Abstract

Foram realizadas reações de epoxidação de propenil benzenos naturais (safrol, isossafrol, anetol e isoeugenol) usando como catalisadores os complexos [Fe^{III}(TPP)Cl] e [Fe^{III}(Salen)Cl].H_2O na presença de peróxido de hidrogênio 30% e ácido acético glacial. Utilizou-se o ácido meta-cloroperbenzóico (MCPBA) como agente oxidante na obtenção de epóxidos pelo método clássico. Os catalisadores biomiméticos foram hábeis para realizar as reações de epoxidação dos substratos utilizados. A conversão quantitativa do isossafrol ao epóxido correspondente foi alcançada, nas condições testadas, com o uso do catalisador [Fe^{III}(TPP)Cl].

Epoxidation reaction of naturals propenil benzenes (safrole, isosafrole, anethole and isoeugenole) out using as catalysts the complexes [Fe^{III}(TPP)Cl] and [Fe^{III}(Salen)Cl].H_2O in the presence of hidrogen peroxide 30% and glacial acetic acid. The MCPBA (m-chloroperbenzoic acid) was using as agent oxidant to obtain epoxide through of classic method. The biomimeticcatalyst was able to realize the epoxidation reaction of the substrates utilized. The quantitative conversion of isosafrole at the epoxide correspondent was attain with the use of the catalyst [Fe^{III}(TPP)Cl].

Introdução

As oxidações catalíticas e seletivas de moléculas orgânicas são processos tecnológicos importantes na indústria química. Uma das reações de oxidação mais interessantes industrialmente é a obtenção de epóxidos, importantes blocos de construção em síntese orgânica, devido à versatilidade da função oxirano que pode ser transformado em numerosos intermediários em rotas ativas biologicamente (1). Como exemplo pode-se citar a utilização dos epóxidos derivados do safrol e isossafrol, propenil benzenos naturais, com intermediários para a obtenção de fármacos como L-DOPA usado no tratamento do Mal de Parkinson (2).

Nos últimos anos, os agentes oxidantes tradicionais têm sido substituídos devido ao seu alto custo econômico e ambiental, pela utilização de metaloenzimas como catalisadores em oxidação seletiva de hidrocarbonetos (3). Todavia, o uso de enzimas como catalisadores apresenta algumas dificuldades relativas à purificação e estabilidade operacional destes biocatalisadores. Assim, sistemas biomiméticos estrutural e/ou funcional às enzimas têm sido desenvolvidos, com características como facilidade de manipulação, eficiência e seletividade comparáveis àquelas exibidas pelo modelo biológico.

As peroxidases são ferriprotoporfirinas, e como o citocromo P-450, são enzimas capazes de realizar reações de oxidação. Os sistemas miméticos mais simples que simulam a ação catalítica desta enzima são os complexos obtidos a partir de porfirinas e bases de Schiff, como ligante Salen, (4, 5).

Neste trabalho, foram testados os complexos de ferro-porfirina e ferro-salen como catalisadores na epoxidação de propenil benzenos naturais, na presença de peróxido de hidrogênio e ácido acético glacial. Foram realizados, ainda, estudos comparativos com método clássico de obtenção de epóxidos, a partir da utilização do ácido meta-cloroperbenzóico (MCPBA) como agente oxidante.

Experimental

Obtenção do ligante tetrafenilporfirina (H_2TPP) e do complexo ferro^{III}-tetrafenilporfirina [Fe^{III}(TPP)Cl].

A 5,10,15,20*meso*-tetrafenilporfirina (H_2TPP) foi sintetizada segundo método descrito na literatura (6). IV: $\nu_{máx}$(pastilha de CsI) cm^{-1}: 3312, 3053, 1596, 1575, 1471, 1349, 1176, 966, 795,738, 517, 415, 377, 280, 245, 230, 215. O complexo [Fe^{III}(TPP)Cl] foi obtido a partir da adição de cloreto férrico ao ligante H_2TPP em clorofórmio, sob refluxo por uma hora. O complexo obtido foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e análise elementar. IV: $\nu_{máx}$(pastilha de CsI e KBr) cm^{-1}: 1596, 1440, 1340, 1335, 1002, 805, 751, 723. C,H,N calculado para $C_{44}H_{29}N_4FeCl$: C 71,73 (74,67); H 3,94 (4,17); N 7,6 (8,05).

Obtenção do ligante Salen (H_2Salen) e do complexo [Fe^{III}(Salen)Cl].H_2O

O ligante H_2Salen, uma base de Schiff, foi obtido a partir de uma reação de condensação entre o salicilaldeído e a etilenodiamina (7). IV: $\nu_{máx}$(pastilha de CsI) cm^{-1}: 3050, 3009, 2900, 2930, 2868, 1637, 1610, 1577, 1498, 1461, 1283, 1199, 750, 742. O complexo [Fe^{III}(Salen)Cl].H_2O foi obtido a partir da adição do cloreto férrico a uma solução etanólica do ligante H_2Salen. A solução permaneceu em refluxo por uma hora. O complexo foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e análise elementar. IV: $\nu_{máx}$(pastilha de CsI e KBr) cm^{-1}: 3077, 3054, 3020, 2950, 2931, 2901, 1630, 1598, 1545, 1560, 1445, 766, 758. C,H,n calculado para $C_{16}H_{14}N_2O_2FeCl$: C 53,72 (53,44); H 4,44 (4,48); N 7,72 (7,78).

Reação de oxidação pelo método clássico

Em um balão de 20,0mL foram adicionados 10,0mL de diclorometano, 0,06 ou 0,08mmol de ácido meta-cloroperbenzóico e 0,04mmol de substrato (isossafrol, safrol, isoeugenol ou anetol). A mistura de reação foi agitada por 48 horas em atmosfera inerte e a temperatura ambiente. Após o tempo de reação, a mistura foi lavada com um soluça saturada de $NaHCO_3$, até que todo o MCPBA fosse eliminado. Os produtos de reação foram extraídos com dicloro metano e a fase orgânica tratada com Na_2CO_3 anidro. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (CG) e CG-EM.

Reação de oxidação utilizando os catalisadores biomiméticos

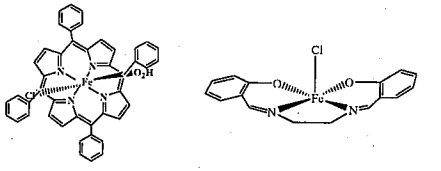
Em um balão com capacidade para 10,0mL adicionaram-se 5,0mL de acetonitrila e 0,004mmol do catalisador biomimético. Após total solubilização foram adicionados 0,04 mmol do substrato e três gotas de ácido acético glacial. A adição de 0,4mmol de H_2O_2 30% ocorreu lentamente. Após o tempo de reação, a mistura foi neutralisada com uma solução saturada de $NaHCO_3$. Os produtos de reação foram extraídos com dicloro metano e a fase orgânica tratada com Na_2SO_4 anidro. As amostras foram analisadas por CG e CG-EM.

Análise instrumental (CG e CG-EM)

As reações foram monitoradas através de cromatografia gasosa de alta resolução. Utilizou-se um cromatógrafo HP5890 com coluna HP WCOT (25m x 0,32mmID). O H_2 foi utilizado com gás de arraste (1mL/min, 32m/s), com uma pressão 20psi. A temperatura inicial foi de 100°C e a final de 250°C, com uma taxa de variação da temperatura de 3°C/min. A temperatura do injetor foi de 150°C e do detector de 240°C. Foram analisadas alíquotas de 0,2μL. As análises de espectroscopia de massas foram realizadas em um cromatógrafo a gás HP5973 acoplado ao espectrômetro de massas HP5972 com ionização por impacto eletrônico a 70eV (1scan/min, relação m/z: 40-400 unidades). O gás de arraste utilizado foi o H_2 com velocidade de arraste de 1,0mL/min de acordo com as condições já descritas.

Resultados e Discussão

Os complexos de ferro obtidos tiveram suas estruturas confirmas pelos resultados da análise elementar, que demonstram resultados coincidentes entre os valores teóricos e experimentais. As estruturas dos complexos obtidos são apresentadas na figura 1. Os espectros de infravermelho obtidos para os complexos, seja para [Fe^{III}(TPP)Cl] ou para [Fe^{III}(Salen)Cl].H_2O, mostram deslocamento e mudanças nas intensidades das bandas referentes ao ligante após a complexação.



(a) (b)

Figura 1. Estrutura dos complexos sintetizados: (a) [Fe^{III}(TPP)Cl]; (b) [Fe^{III}(Salen)Cl].H_2O.

Realizaram-se as reações de epoxidação dos substratos pelo método clássico, entre as quais o isossafrol é o substrato de maior interesse. Na Tabela 1, são apresentados os resultados obtidos na epoxidação do isossafrol.

Tabela 1. Condições reacionais para as reações clássicas de epoxidação do isossafrol (0,04mmol).

Oxidante (MCPBA)	Solvente (10mL)	Conversão (%)*	Seletividade (%)*
0,06mmol	CH_2Cl_2	14	67**
0,06mmol	CH_3CN	32	71***
0,08mmol	CH_3CN	44	70

*Determinado por CG; **Seletividade para piperonal: 29%; *** Seletividade para piperonal:32%.

A influência do solvente na reação é demonstrada pelo aumento da conversão do substrato e da seletividade da reação em relação ao epóxido. O aumento da quantidade de agente oxidante, nas condições testadas, não promove um aumento na seletividade da reação. Nas condições reacionais, onde se utilizou 0,06mmol de MCPBA como agente oxidante, foram testados outros substratos, os quais apresentaram uma seletividade superior a 98%. Na figura 2 observa-se a conversão dos outros substratos.

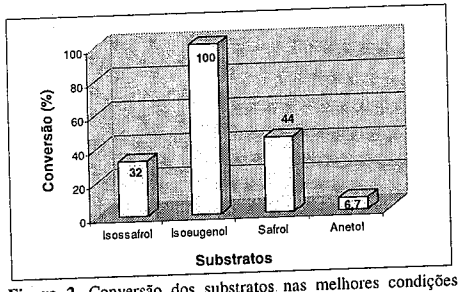


Figura 2. Conversão dos substratos nas melhores condições reacionais para a reação clássica de epoxidação.

O isoeugenol apresentou a maior conversão utilizando o método clássico de obtenção do epóxido.

Na tabela 2 são apresentadas as condições reacionais para a oxidação do isossafrol (0,04mmol) na presença dos catalisadores biomiméticos.

Nas reações onde se utilizaram o complexo [Fe^{III}(TPP)Cl] como catalisador o aumento da quantidade de agente oxidante permite a diminuição do tempo reacional com um aumento da conversão e seletividade. Porém, a reação alcança uma conversão mais satisfatória em um período de duas horas. Na presença de 0,4mmol de H_2O_2 30%, em um período de duas horas testou-se o hidroperóxido de ter-butila que não se apresentou como um agente oxidante tão eficiente quanto o peróxido de hidrogênio. Foi possível a conversão quantitativa do isossafrol ao respectivo epóxido (0,4mmol H_2O_2, 2h).

Utilizando-se como catalisador o complexo [Fe^{III}(Salen)Cl].H_2O, observa-se que o aumento da quantidade de agente oxidante diminui o tempo reacional e aumenta a conversão da reação. Em um mesmo período de tempo, o aumento da quantidade de H_2O_2 30% mantém a conversão em níveis muito próximos, porém a seletividade da reação em relação ao epóxido aumenta. Em um período reacional inferior a duas horas não se observou a formação de quaisquer produtos de oxidação do isossafrol. No período de duas na presença deste catalisador testou-se como agente oxidante o hidroperóxido de ter-butila que se mostrou menos eficiente do que o H_2O_2 30%, nas condições testadas. Neste caso é importante salientar que há produção de piperonal com o uso deste catalisador uma vez que este composto é um intermediário importante na indústria química. Estudos adicionais estão em andamento como forma de otimizar sua produção.

Tabela 2. Condições reacionais para as reações de oxidação do isossafrol (0,04mmol) na presença dos catalisadores biomiméticos.

Catalisador ($4x10^{-3}$ mmol)	Oxidante (mmol)	Tempo	Conversão (%)*	Seletividade (%)*
[Fe^{III}(TPP)Cl]	H_2O_2 30% (0,4)	2	100	>98
	H_2O_2 30% (0,4)	1	63	>98
	t-BuOOH (0,4)	2	15	>98
[Fe^{III}(Salen)Cl].H_2O	H_2O_2 30% (0,1)	24	-	-
	H_2O_2 30% (0,2)	2	31	44**
	H_2O_2 30% (0,4)	2	27	68***
	t-BuOOH (0,04)	2	1	18

*Determinado por CG; **Seletividade para piperonal: 56%; *** Seletividade para piperonal:29%.

Nas melhores condições reacionais encontradas para cada catalisador, foram testados outros substratos (safrol, isoeugenol e anetol). As conversões obtidas a partir destes substratos podem ser observadas na figura 3.

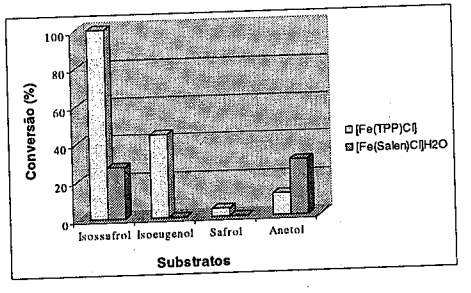


Figura 3. Conversão de substratos nas melhores condições reacionais na presença dos catalisadores biomiméticos.

Em uma análise comparativa, observou-se que para a obtenção do epóxido derivado do isossafrol a maior conversão foi obtida na presença do catalisador [Fe^{III}(TPP)Cl]. Para os substratos isoeugenol e safrol foi a partir do método clássico que se obteve a maior conversão. Por outro lado, não foram observados quaisquer produtos de oxidação destes substratos na presença do catalisador [Fe^{III}(Salen)Cl].H_2O.

Todavia, para a obtenção do epóxido correspondente ao anetol, a maior conversão foi obtida na presença do catalisador [Fe^{III}(Salen)Cl].H_2O, com resultado maior do que aquele observado no método clássico.

Conclusões

Os catalisadores biomiméticos mostraram-se hábeis para realizar as reações de epoxidação dos substratos utilizados (isossafrol, safrol, isoeugenol e anetol). Demonstrou-se que é possível a conversão quantitativa de isossafrol ao seu epóxido correspondente com o uso do catalisador [Fe^{III}(TPP)Cl]. A partir deste trabalho, novos estudos serão realizados com objetivo de obter um sistema otimizado com possibilidade para aplicação industrial. A produção de piperonal via oxidação de isossafrol com [Fe^{III}(Salen)Cl] abre perspectivas para um novo processo industrial de produção deste insumo.

Agradecimentos

A FAPERJ, CNPq, CAPES.

Referências Bibliográficas

1. A. Archellas; R. Furstoss *Annu.Rev. Microbiol.* **1997**, 51, 491.
2. D. P. B. Souza, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
3. M. Costas; K. Chen; L. Que Jr. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200,517
4. M. H. N. Olsen; G. C. Salomão; V. Drago; C. Fernandes; A. Horn Jr; L. Cardoso Filho; O. A. C. Antunes *J. of Supercritical Fluids* **2005**, 34, 119.
5. G. C. Salomão, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
6. A. D. Adler; F. R. Longo; J. D. Finarelli; J. Goldmacher; J. Assour; L. Korsakoff *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
7. M. F. T. Gomes, O. A. C. Antunes *Catal. Lett.* **1996**, 42, 213.

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

Estudio de catalizadores de Pd-MeO_x (Me=Cu,Co,In) para la eliminación de nitratos en agua.

Claudia Neyertz, F. Albana Marchesini, Eduardo Miro y Carlos Querini*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingenieria Química, Santiago del Estero 2829, (CP 3000), Santa Fe, Argentina.
e-mail: querini@fiqus.unl.edu.ar

Resumen-Abstract

Resumen. La contaminación por nitratos y nitritos en agua es uno de los problemas más graves, ya que presentan elevada toxicidad. Entre las tecnologías emergentes, la reducción catalítica de los mismos a N_2 es una alternativa promisoria para su transformación selectiva. Este trabajo estudia el efecto promotor de óxidos de transición en catalizadores de Pd sobre la actividad y selectividad utilizando H_2 como reductor. Se prepararon los catalizadores bimetálicos Pd-Cu, Pd-Co y Pd-In, por impregnación húmeda con relación atómica 2:1 de Pd:Metal. La caracterización por TPR y DRX demostró interacción entre las especies. Se evaluó la actividad catalítica en reactor batch en solución saturada de H_2, a temperatura ambiente, presión atmosférica y a pH igual a 5. Los resultados obtenidos indican que el orden de actividad es Pd-Cu > Pd-In >> Pd-Co.

Abstract. One of the most important contamination problem of water is the high concentration of nitrites and nitrates due to their toxicity. Among the emergent technologies, the catalytic reduction of these species to N_2 it is a promising alternative. In the present work we studied a transition oxide promotor effect in Pd catalysts over the activity and selectivity. The Pd-Cu, Pd-Co and Pd-In were prepared by wet impregnation in orden to obtain an atomic ratio of 2:1 of Pd:Metal. The samples were characterized by TPR and DRX. From this studies the interaction present between both species was demostrated. The catalytic activity was evaluated in a batch reactor in a H_2 saturated solution, room temperature, atmospheric pressure and a constant pH of 5. The obtained results show that the activity order is: Pd-Cu > Pd-In >> Pd-Co.

Introducción

La fertilización ha generado un aumento de la concentración de nitrato en fuentes de agua potable, que excede el nivel admisible para consumo humano. La reducción catalítica de nitrato a N_2 en H_2 presenta ventajas económicas y ecológicas. Los mejores resultados reportados corresponden a catalizadores Pd-Cu. Prüsse et al. (1) mostraron una buena actividad a una relación atómica Pd:Cu de 2:1. El mecanismo de reacción involucra la reducción del nitrato sobre el sitio binario paladio-cobre, mientras que el nitrito se reduce sobre paladio (1). El producto principal es N_2 y una alta selectividad es necesaria para evitar la formación de amonio por sobre-reducción (2). En este trabajo, se estudian los catalizadores binarios: Pd-Cu, Pd-In y Pd-Co sobre γ-Al_2O_3 con la relación atómica mencionada. Se presentan los resultados de caracterización y el análisis de la reacción de reducción de nitratos en H_2.

Experimental

Preparación de las muestras

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda sobre γ-Al_2O_3 (180 m^2/g). Primeramente, se fijó el paladio ($PdCl_2$) y se redujo a 400°C. Luego, se fijó el promotor con $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$, In_2Cl_3 y $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, y se calcinó a 400°C. Como referencia, se prepararon las muestras monometálicas de Pd, Cu, In y Co sobre γ-Al_2O_3.

Caracterización

Se realizó por Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Difracción de rayos X (DRX).

Los TPR se obtuvieron sobre 100 mg de muestra previamente oxidada a 400°C que se redujeron en H_2(5%)/Ar a 40cm^3/min y 10°C/min. Los DRX se realizaron en equipo Shimadzu XD-D1 con monocromador y radiación CuK_α a 1°/min.

Determinación de la actividad y selectividad catalítica

La reducción catalítica de nitratos se realizó en batch en CNPT y agitación magnética, con H_2 como reductor. Previo a la reacción, 500 mg de muestra se activaron en flujo de H_2 a 350°C (2 h). Simultáneamente, se burbujeó N_2 en 200 mL de agua destilada. Se introdujo el catalizador en el agua y se activó con burbujeo de H_2 (30 min). El tiempo cero de reacción se fijó con el agregado de 100 ppm $N\text{-}NO_3^-$ (concentración de nitrógeno como nitrato). El pH se mantuvo en 5 por el agregado de HCl 0.1 mol/L. A tiempos fijos se tomaron alicuotas de la solución. La actividad y selectividad se obtuvieron a partir de las concentraciones de NO_3^-, NO_2^- y NH_4^+ con métodos colorimétricos combinados con espectroscopía UV-Vis. La selectividad del producto se define como la relación entre las concentraciones del producto y nitrato reducido.

Resultados y Discusión

De acuerdo a los resultados de Prüsse et al. (1), el catalizador Pd-Cu más activo y selectivo contiene una relación atómica 2:1. En consecuencia, se prepararon las muestras con dicha relación y una concentración de Pd de 1.5%. Las composiciones nominales se detallan en la Tabla I.

Tabla I. Resumen de las distintos catalizadores preparados.

Catalizador	%Pd	$\%MeO_x$
Pd/γ-Al_2O_3	1.5	--
Pd-Cu/γ-Al_2O_3	1.5	0.50
Pd-Co/γ-Al_2O_3	1.5	0.46
Pd-In/γ-Al_2O_3	1.5	0.90
Cu/γ-Al_2O_3	--	0.50
Co/γ-Al_2O_3	--	0.46
In/γ-Al_2O_3	--	0.90

Los TPR de las muestras se presentan en la Figura I.

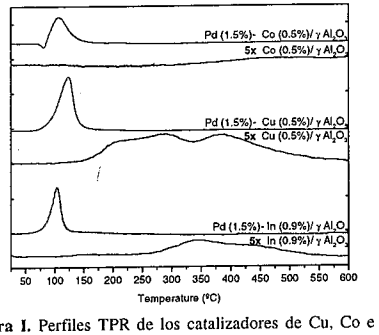


Figura I. Perfiles TPR de los catalizadores de Cu, Co e In (amplificados en escala) y los binarios Pd-Cu, Pd-Co y Pd-In

La disminución de las temperaturas de reducción en catalizadores binarios respecto a los monometálicos indica la interacción entre las especies Pd-MeO_x.

Si bien no se muestran los DRX, estos indican sólo la señal del soporte debido a la baja carga y/o una buena distribución de las especies.

Los resultados de actividad catalítica se presentan en la Figura II. El Pd-Cu es la muestra más activa, con 90% de conversión a 150 min de reacción. En cambio, el Pd-In logra igual conversión a los 200 min. El Pd-Co presenta menor actividad, alcanzando 50% a 250 min. Las concentraciones de nitritos durante reacción fueron muy bajas, con máximo de 5 ppm de $N\text{-}NO_2^-$ sólo para Pd-Cu a los 50 min. La formación de amonio se incrementa en el tiempo. Los resultados en Pd-Co indican que la selectividad a amonio, es casi coincidente a la conversión de nitrato. Pd-Cu y Pd-In se comportan inversamente.

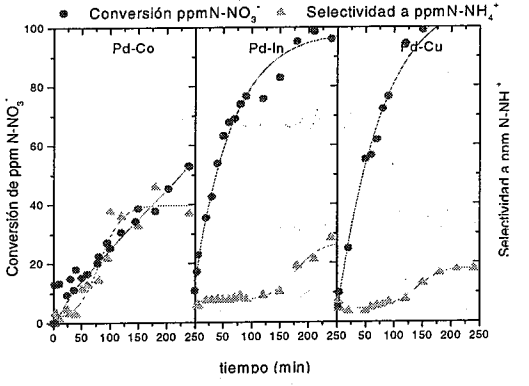


Figura II. Conversión de nitrato y selectividad a amonio a temperatura ambiente para Pd-Co, Pd-In y Pd-Cu: c_0 = 100 ppmN-NO_3^-, pH = 5, presión atmosférica, saturación en H_2

Conclusiones

De los resultados de caracterización, se concluye que el método de preparación es efectivo para lograr una buena interacción entre las especies. En las condiciones de reacción utilizadas se puede afirmar que el catalizador 1.5%Pd–0.5%Cu/γ-Al_2O_3 es el más activo y más selectivo a N_2, mientras que el 1.5%Pd–0.5%Co/γ-Al_2O_3 es el de menor actividad y mayor selectividad a amonio. Finalmente, el catalizador 1.5%Pd–0.9%In/γ-Al_2O_3 presenta una actividad y selectividad intermedia entre los mencionados con anterioridad.

Referencias Bibliográficas

1. U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K. Vorlop, K. (). *Catal. Today*, **2000**, 55, 79.
2. A. Garron, K. Lázár, F. Epron, *App. Catal. B*, **2005**., *59*, 57.

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

Estudo da influência da quantidade de água e da hidratação do ALPO-kanemita precursor na síntese de SAPO-35

Lucas G. Pedroni* (IC)[1], Leonardo Marchese (PQ)[2], Heloise O. Pastore (PQ)[1]

gpmmm@iqm.unicamp.br

1Instituto de Química, Unicamp, Caixa Postal 6154, CEP 13084-862, Campinas-SP, Brazil,

2Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate, Università del Piemonte Orientale "A. Avogadro", C. so Borsalino 54, I-15100, Alessandria, Italy.

Resumo-Abstract

A peneira molecular SAPO-35 foi preparada a partir de um precursor lamelar de aluminofosfato com a estrutura análoga à do silicato hidratado lamelar kanemita. A influência da razão molar H_2O/Al_2O_3 na síntese, bem como a da hidratação do material de partida, foram avaliadas para determinação das melhores condições experimentais para a síntese da peneira molecular a partir do material lamelar. Descobriu-se que a reação é altamente sensível à quantidade de água e à hidratação do AlPO-kanemita e que a faixa em que a reação se processa fornecendo a fase de interesse pura é muito estreita, de fato, em uma composição de mistura reacional representada por 2AlPO-kan:0,4SiO_2:1,5HMI:XH_2O, tal que X resulte em razões H_2O/Al_2O_3 = 0, 1, 2, 3, 5, 7 e 9, SAPO-35 é obtida somente com X=2 e empregando-se o precursor armazenado em ambiente de umidade relativa do ar a 80%.

SAPO-35 molecular sieve has been synthesized from a lamellar aluminophosphate analogue to the lamellar sodium silicate kanemite. The influence of the H_2O/Al_2O_3 molar ratio and of the hidration of the precursor has been evaluated to determine the best experimental conditions for the syntheses. It was found that the reaction is highly sensitive to both parameters and the range at which the reaction proceeds to give the phase of interest is very narrow, in fact, in a reaction mixture of composition 2AlPO-kan:0,4SiO_2:1,5HMI:XH_2O, where X is such that gives a H_2O/Al_2O_3 ratio = 0, 1, 2, 3, 5, 7 and 9, only when X=2 and the precursor employed was kept in a controlled relative humidity (at 80%) SAPO-35 is obtained.

Introdução

A utilização de materiais lamelares como precursores na síntese de zeólitos e peneiras moleculares vem aumentando progressivamente uma vez que tais rotas podem levar a produtos com maior rendimento, cristalinidade e pureza de fase que os obtidos nas sínteses por hidrogel. Em especial, as sínteses de transformação em estado sólido (SST) têm se destacado por possuírem características atraentes para aplicações tecnológicas (1).

O SAPO-35 é um silicoaluminofosfato de estrutura análoga à do zeólito natural levina, da família ABC-6. Sabe-se que apresenta atividade catalítica na reação de conversão de metanol em olefinas, embora sofra desativação rapidamente devido ao reduzido tamanho de sua cavidade(2). No entanto, é o SAPO menos estudado e muito pouco se conhece sobre suas propriedades.

Nesse trabalho relatamos os resultados obtidos quanto à influência da quantidade de H_2O adicionada ao meio reacional e quanto a hidratação do material precursor no estudo que vem sendo feito com relação à obtenção da peneira molecular SAPO-35 utilizando o AlPO-kanemita(3) como precursor e hexametilenoimina como direcionador orgânico.

Experimental

A preparação do AlPO-kanemita foi realizada segundo Cheng *et. al.*(3).

Para avaliação da influência da quantidade de H_2O adicionada ao meio reacional, efetuou-se a síntese do SAPO-35 iniciando com uma mistura física em almofariz dos reagentes nas razões molares 2AlPO-kan:0,4SiO_2:1,5HMI:XH_2O, tal que X resulte nas razões H_2O/Al_2O_3 = 0, 1, 2, 3, 5, 7 e 9, seguida de tratamento hidrotérmico à 200 °C por 48 h. Em uma síntese típica, 1,0000g de AlPO-kanemita é triturado por 15 min em almofariz juntamente com 0,0564g de sílica pirolisada Aerosil 200 e a devida quantidade de água destilada. Em seguida, adicionam-se 400µL de hexametilenoimina e faz-se a homogeneização da mistura. Essa é então transferida para uma ampola de vidro de 10mL, a qual é selada. Segue-se o tratamento térmico. O material obtido é lavado até pH neutro, filtrado e seco em dessecador.

Para se determinar a maneira como a hidratação do material de partida afeta a reação, três sínteses com composição 2AlPO-kan:0,4SiO_2:1,5HMI:2H_2O foram realizadas seguindo o procedimento supracitado, variando-se a hidratação do material de partida, Essa variação foi obtida mediante armazenamento do mesmo em três ambientes: dessecador, umidificador (umidade relativa controlada e constante a 80%), ambos por uma semana, e em estufa a 130 °C por 24h.

Resultados e Discussão

Influência da quantidade de H_2O

Os difratogramas de raios-X dos materiais sintetizados são mostrados na Figura 1. Pode-se constatar que nas sínteses com razões H_2O/Al_2O_3 0 e 1 de água não ocorrem transformações no material de partida. Tais modificações só são observadas a partir de X=2. Essa razão se mostrou ser a mais indicada para a síntese em questão. Com razão H_2O/Al_2O_3 = 5 resulta em uma mistura de fases entre SAPO-35 e SAPO-34. Razões superiores a 5 moles conduzem a estruturas chabazíticas (CAL-1[†] (4)).

Esses resultados indicam que a água na reação é essencial para a definição da natureza e da pureza de fase do produto a ser obtido, atuando em conjunto com as moléculas orgânicas como direcionadora da estrutura, provavelmente formando um aduto água-amina, que é o verdadeiro direcionador estrutural.

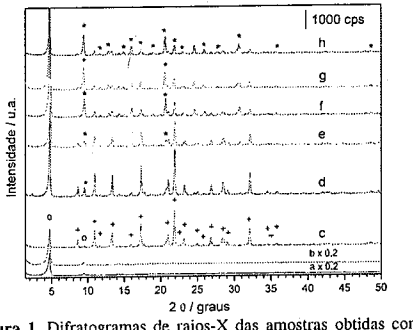


Figura 1. Difratogramas de raios-X das amostras obtidas com diferentes razões H_2O/Al_2O_3: a) 0; b) 1; c) 2; d) 3; e) 5; f) 7; g) 9. Os espectros das duas primeiras ampolas foram multiplicados por um fator de 0,2 para melhor visualização. * = CAL-1; + = SAPO-35; o = AlPO-kanemita.

[†] (CAL= *CA*mpinas e *AL*essandria, as duas cidades onde os laboratórios nos quais essa estrutura foi descoberta e caracterizada estão localizados)

Influência da hidratação do AlPO-kanemita

Os difratogramas de raios-X das amostras obtidas são apresentados na Figura 2. Nota-se que a medida que a hidratação do AlPO-kanemita diminui, a extensão da reação também diminui. Para o precursor seco em estufa, nenhuma transformação significativa do material de partida é observada. Para o material seco em dessecador, a transformação ocorre, mas em menor extensão do que para o AlPO-kanemita armazenado em uma atmosfera com 80% de umidade relativa.

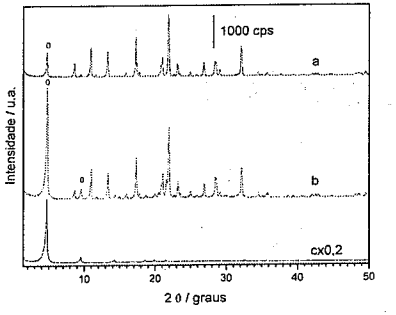


Figura 2. Difratogramas de raios-X das amostras obtidas a partir de AlPO-kanemita com diferentes hidratações: a) umidificador; b) dessecador; c) estufa á 130 °C. O espectro da amostra c) foi multiplicado por um fator de 0,2 para melhor visualização. 0 = AlPO-kanemita.

Conclusões

Avaliou-se a influência da quantidade água e a da hidratação do material precursor na síntese de SAPO-35 a partir do AlPO-kanemita. A condição ideal encontrada para essa síntese emprega o precursor armazenado em ambiente de umidade relativa a 80% e uma razão molar H_2O/Al_2O_3 igual a 2. Maiores razões levam a uma estrutura chabazítica, enquanto que menores não permitem que a reação ocorra e um precursor menos hidratado diminui a extensão da reação.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq.

Referências Bibliográficas

1. S. M. Ciocîlteu; M. Salou; Y. Kiyozumi; S. Niwa; F. Mizukami; M. Haneda *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 602.
2. Z. Zhu; M. Hartmann; L. Kevan *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2781.
3. S. F. Cheng; J. N. Tzeng; B. Y. Hsu *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1788.
4. A. Albuquerque, L. Marchese, H.O. Pastore, Stud. Surf. Sci. Catal. **2003**, 154, 966.

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

Estudo do perfil de temperatura do processo de reforma autotérmica do metano sobre Ni/γ-Al_2O_3 e Pd-Ni/γ-Al_2O_3

Joelmir Augusto Costa Dias*, José Mansur Assaf.

Universidade Federal de São Carlos. Rodovia Washington Luiz, km 235, São Carlos-SP, CEP 13565-905, Brasil. Fax: (16) 260-8266, e-mail: pjoelmir@iris.ufscar.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho foi estudado o perfil de temperatura do processo de reforma autotérmica do metano sobre catalisadores Ni/γ-Al_2O_3 e Pd-Ni/γ-Al_2O_3. Foi verificado que as reações de combustão e reforma a vapor do metano, que constituem o mecanismo do processo de reforma autotérmica, ocorrem em paralelo, não sendo observados picos de alta temperatura no leito catalítico. A adição de paládio ao catalisador torna o perfil de temperatura mais uniforme, devido ao aumento da proximidade entre os sítios onde ocorrem a combustão e a reforma a vapor do metano.

The temperature profile of autothermal reforming of methane over Ni/γ-Al2O3 and Pd-Ni/γ-Al2O3 was studied. It has been observed that the combustion and steam reforming of methane, which comprise the mechanism of autothermal reforming, occur in parallel, not being observed any peak of high temperature. The addition of Pd to the catalyst changes the temperature profile to a more uniform one, due to the increase in the proximity of the sites where the combustion and steam reforming occur.

Introdução

A reforma autotérmica do metano é um processo de produção de hidrogênio que combina os efeitos térmicos da reforma a vapor e da oxidação parcial do metano, através da alimentação de metano, água e ar no reator, sendo que a reforma a vapor absorve parte do calor gerado pela reação de oxidação, limitando a temperatura máxima do reator. A manipulação do calor pode ser feita finamente pelo ajuste das razões vapor/carbono e ar/carbono, o que, aliado ao pequeno porte, permite partidas e respostas rápidas (1).

Há consenso de que a oxidação parcial e a reforma autotérmica do metano ocorrem através da combustão do metano (eq.1) seguido do processo de reforma a vapor (eq.2 e eq.3) (2).

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \Delta H_{298K} = -802kJ/mol \qquad (eq.1)$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad \Delta H_{298K} = +206kJ/mol \qquad (eq.2)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H_{298K} = -41{,}2kJ/mol \qquad (eq.3)$$

Para que as vantagens da transferência térmica e da manipulação do calor do processo sejam obtidas, é importante que a reforma a vapor ocorra paralelamente à oxidação parcial do metano, de forma que o calor gerado pela oxidação seja imediatamente consumido pela reforma a vapor, sem a formação de picos de alta temperatura no leito catalítico, o que traz como conseqüência um melhor controle da temperatura do processo.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi a verificação do perfil de temperatura do leito catalítico no processo de reforma autotérmica do metano sobre catalisadores de Ni/γ-Al_2O_3 promovidos com Pd, visto que estes catalisadores apresentam alta atividade e possibilidade de auto-ignição neste processo (3,4).

Experimental

Preparação dos Catalisadores.

Os catalisadores foram preparados por impregnações sucessivas via úmida dos metais na forma iônica sobre a alumina. Foram preparadas amostras com teores de 15% em massa de níquel e 0,1% em massa de paládio.

Solução aquosa de níquel foi preparada a partir de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ e impregnada na γ-Al_2O_3 (Degussa.). Em seguida, o catalisador foi submetido a calcinação a 550°C por 5h em ar sintético. A impregnação do paládio foi procedida utilizando solução aquosa de $Pd(NO_3)_2$, seguindo de calcinação a 600°C em ar. As amostras não promovida e a promovida foram denominadas respectivamente NiAl e PdNiAl.

Testes Catalíticos

Foi utilizado um reator de quartzo com 10mm de diâmetro. Os testes catalíticos foram feitos com 1,000g de catalisador, formando um leito de 1,1cm de comprimento. As amostras foram previamente reduzidas em fluxo de 80ml/min de mistura 5%H_2/N_2 por 3h a 600°C. Os testes de reforma autotérmica do metano foram feitos com 80ml/min de metano, 14,2g/h de vapor e 187,8ml/min de ar sintético (metano:oxigênio:vapor = 1:0,5:4).

Os ensaios foram feitos com entrada dos gases no leito a 480°C, a pressão próxima da ambiente (até 0,2bar). Com o auxílio de uma régua sobre o reator, um termopar foi ajustado para medir a temperatura no início do leito e era deslocado ao longo do poço para medida de temperatura ao longo do leito. A composição de saída foi analisada por um cromatógrafo para análise de gás *on-line*, com detector de condutividade térmica.

Resultados e Discussão

A figura 1 mostra os resultados do perfil de temperatura da reforma autotérmica do metano sobre o catalisador NiAl.

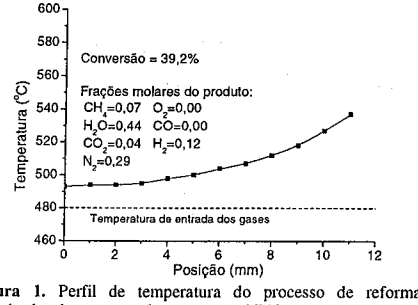


Figura 1. Perfil de temperatura do processo de reforma autotérmica do metano sobre a amostra NiAl.

É observado um aumento de temperatura ao longo do leito, indicando grande liberação de calor na reação. A formação de hidrogênio antes que haja diminuição de temperatura, o que indica que a reação de reforma se inicia antes do término da combustão. Entretanto, como o catalisador é pouco ativo (3), verifica-se uma baixa produção de hidrogênio.

A figura 2 mostra o perfil de temperatura da reforma autotérmica do metano sobre a amostra PdNiAl. Como não há a formação de nenhum pico de temperatura no leito, esta figura reforça a hipótese de que as reações de reforma e oxidação do metano ocorrem em paralelo (2). O comportamento de ascensão da temperatura até um máximo, seguido de um decréscimo, indica que, embora as reações ocorram em paralelo, existe a predominância da combustão no início do leito, aumentando a temperatura até o esgotamento do oxigênio, ponto a partir de onde as reações de reforma passam a predominar, causando uma leve queda na temperatura.

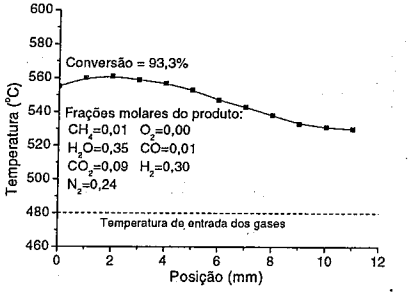


Figura 2. Perfil de temperatura do processo de reforma autotérmica do metano sobre a amostra PdNiAl.

Além disso, verifica-se a alta atividade do catalisador (3,4) leva a uma conversão alta do metano (93,3%).

É sabido que o aumento da atividade do catalisador de níquel ocasionado pelo paládio se dá através do aumento da área metálica (3), o que aumenta a proximidade entre os sítios catalíticos onde ocorrem as reações de combustão e reforma do metano. Assim, este aumento de área metálica faz com que a reação de combustão ocorra muito mais próxima das reações de reforma, fazendo com que a transferência de calor seja mais eficiente e tornando a temperatura do leito catalítico mais uniforme, o que é importante para a aplicação segura do processo.

Conclusões

Pode-se concluir que o processo de reforma autotérmica do metano se dá através das reações de combustão e reforma a vapor do metano arranjadas em paralelo, porém com a combustão ocorrendo mais rapidamente, o que leva a um aquecimento no início do leito catalítico.

Adicionalmente, conclui-se que a adição do paládio ao catalisador Ni/γ-Al_2O_3, por aumentar sua atividade, torna a temperatura do leito catalítico muito mais uniforme durante a reforma autotérmica do metano, característica importante para a aplicação do processo.

Agradecimentos

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. S. Ahmed; M. Krumpelt *Int.J. of Hydrogen Energy.* **2001,** 26, 291.
2. J.A.C. Dias; J.M. Assaf, *J. Power Sources.* **2004,** 130, 106.
3. J.A.C. Dias; J.M. Assaf, *J. Power Sources.* **2004,** 139, 176.
4. A.M. de Groote; G.F. Froment, *Appl. Catal. A:Gen.* **1996,** 138, 245.

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

Glicólise do PET-Poli(tereftalato de etileno) catalisada por fosfato de nióbio

Renata Gomes de Brito Mariano[1], Davi Lopes Silva[1], David Tabak[1†] e Elizabeth Roditi Lachter[1*]

1.Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (lachter@iq.ufrj.br)

Resumo-Abstract

O uso de catalisadores de nióbio foi avaliado na reação de glicólise de poli (tereftalato de etileno) - PET com propileno glicol. As reações foram realizadas na faixa de temperatura entre 190 e 250^{0}C. Os produtos foram caracterizados pela análise do índice de acidez e cromatografia de permeação em gel-GPC. O peso molecular médio, dos produtos de glicólise obtidos nas reações catalisadas pelo fosfato de nióbio e ácido nióbico, foi similar ao do produto obtido com acetato de zinco. Os resultados mostraram que o fosfato de nióbio e o ácido nióbico são catalisadores promissores para esta reação.

The niobium catalysts were evaluated in the polyethylene terephthalate - PET glycolysis with propileneglycol at 190-250^{0}C. The products were characterized by acidity measurements and GPC. The molecular mass of the glycolysis product obtained in the reacyion catalysrd bay niobic acid and niobium phosphate were similar to those obtained with zinc acetate. The results show that niobium phosphate and niobic acid are promissory catalysts for this reaction.

Introdução

Novas legislações têm sido criadas para evitar problemas relacionados à poluição ambiental. Uma forma de se conseguir tecnologias mais limpas é substituir os catalisadores comumente utilizados como os ácidos minerais por sólidos ácidos. Estes oferecem a vantagem de fácil separação do meio reacional, não são corrosivos e podem ser reutilizados (1). Uma outra preocupação ambiental é o problema da poluição devido ao descarte de materiais plásticos. O lixo plástico pode ser disposto em aterros sanitários, incinerado ou reciclado. O longo tempo para a decomposição dos artefatos de plásticos é um dos principais problemas da disposição dos mesmos em aterros sanitários. A incineração representa um desperdício de energia. A reciclagem, por sua vez, representa uma possibilidade de se recuperar pelo menos parte do valor energético empregado na confecção do artefato (2). Um dos métodos mais importantes para reciclagem química do PET-poli(tereftalato de etileno) é a glicólise, que já é usada em escala comercial. O produto final da glicólise do PET com etileno glicol (EG) é o tereftalato de bis (hidroxi-etila) que é um substrato para a própria síntese do PET. Em condições pré-determinadas a glicólise parcial do PET pode levar a oligômeros de cadeias menores. O produto de glicólise, em geral, é de baixa viscosidade e peso molecular médio definido e desta forma mais adequado para purificação e posterior reciclagem (3). Os glicóis mais utilizados na degradação do PET são o etileno glicol, o dietileno glicol, o propileno glicol e o dipropileno glicol; o acetato de zinco tem sido empregado como catalisador (4). Nosso grupo tem investido esforços na utilização de compostos de nióbio como catalisador em reações de interesse industrial (5,6). A maior reserva mundial de nióbio se encontra no Brasil e qualquer aplicação deste material é de importância estratégica para o nosso país. Não foi encontrado, na literatura consultada, o uso de compostos de nióbio como catalisadores da glicólise de PET. Este trabalho apresenta os resultados obtidos na glicólise do PET com o propileno glicol em presença de ácido nióbico e fosfato de nióbio.

Experimental

Materiais

Os reagentes, propilenoglicol (PG), flocos de PET, acetato de zinco foram utilizados como recebidos. O ácido nióbio e fosfato de nióbio foram cedidos pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). Os catalisadores foram caracterizados antes de serem utilizados conforme descrito em trabalhos anteriores do grupo (5,6). As análises de área específica e volume de poros foram realizados em equipamento ASAP 2010.

As reações de glicólise de flocos de PET com o propileno glicol (as relações molares entre PG e PT foram de 1,0; 1,5 e 3,0) foram conduzidas em reator de vidro, com capacidade de 500ml e quatro bocas. Foi acoplado a este reator entrada para nitrogênio, agitador mecânico e dispositivo *Dean Stark*, munido de condensador de refluxo. As reações foram realizadas a temperatura de 190-250^{0}C. Foram utilizados como catalisador o acetato de zinco, o ácido nióbico e o fosfato de nióbio (0,35% p/p).

Resultados e Discussão

O esquema da reação de glicólise do PET está apresentado na figura 1.

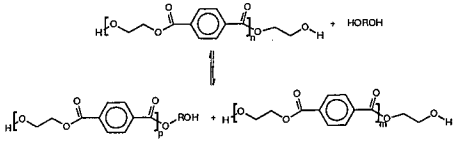


Figura 1. Esquema da reação de glicólise do PET.

Os catalisadores foram caracterizados conforme descrito em trabalhos anteriores do grupo (5,6).O ácido nióbico e o fosfato de nióbio são materiais amorfos e apresentam acidez de Lewis e Bronsted. A área específica é de respectivamente 115,98 e 121,33 m ^{2} / g (após calcinação a 400 °C). Os catalisadores foram calcinados antes de serem utilizados. Os produtos da reação de glicólise foram avaliados por índice de acidez e por GPC. Quando a reação foi realizada com relação molar de PG/PET menor que 1,5 o produto de apresentou sólido. Relações molares superiores 1,5 levaram a um produto fluido como mostrado na figura 2.

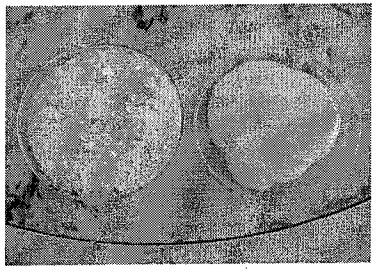


Figura 2. Flocos de PET e produto da glicólise do PET catalisada por fosfato de nióbio.

Os resultados de índice de acidez do produto de glicólise do PET estão apresentados na tabela 1. Os resultados mostram que as reações catalisadas por ácido nióbico e fosfato de nióbio levaram a um menor índice de acidez. As análises do peso molecular médio dos produtos obtidos com os três catalisadores apresentaram valores similares, isto é, 250. Estão em andamento em nosso laboratório a otimização das condições desta reação para uma futura aplicação na preparação de poliésteres insaturados.

Tabela 1. Resultados de índice de acidez no produto de glicólise do PET.

Catalisador	PET	PG	Indice de Acidez
AZ	1,0	1,0	10,38
AcN	1,0	1,0	7,63
AcN	1,0	3,0	2,31
FN	1,0	1,0	8,17
FN	1,0	3,0	2,29

AZ- acetato de zinco; Ac N- ácido nióbico; FN- fosfato de nióbio. Condições de reação - relação molar PG/PT= 1,0 ou 1,5 ou 3,0; 0,35% p/p de catalisador.

Conclusões

As reações, que foram realizadas com relação molar de PG/PT < 1,5 mantendo-se constante a quantidade de 1,0mol de PET, não apresentaram resultados satisfatórios já que o produto se apresentou como um material sólido à temperatura ambiente. Relações molares entre o PG e o PET devem ser superiores a 1,5 pra se obter um produto fluido. Nas reações com acetato de zinco e fosfato de nióbio obteve-se produto homogêneo.O fosfato de nióbio é um catalisador promissor para as reações de glicólise do PET.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq-PIBIC, a CBMM (pelas amostras de ácido nióbico e fosfato de nióbio) e ao IMA/UFRJ pelas análises de GPC.

Referências Bibliográficas

1. R.A.Sheldon; *J.Mol.Catal.* **1996**, *107*:75, 1996.
2. D.M.M.Lima, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
3. D.Paszun,; T. Spychaj, *Ind. Eng. Chem. Res. 36*, 1373, **1997.**
4. T Yoshioka, M. Ota., A Okuwaki, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *4*, 675.
5. M.H.C. De LaCruz, , Tese Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro , 2004.
6. Pereira C.C.M., E.R. Lachter, *Appl. Catal.* **2004**, *266*: 67.

† Endereço atual: dtabak@uninet.com.br

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

Influência dos parâmetros de síntese nas propriedades físico-químicas de SnO_2

Renato Moutinho da Rocha[1], Lucia Gorenstin Appel [2], Silvana Braun[1]*

[1] *DQ/PUC-Rio, Rua Marquês de São Vicente, 225, 22453-900, Rio de Janeiro, Brasil. email: braun@rdc.puc-rio.br*

[2] *LACAT / INT, Av. Venezuela, 82/518, 20081-312, Rio de Janeiro, Brasil.*

Resumo-Abstract

A influência dos parâmetros de síntese nas propriedades de SnO_2 foram avaliadas utilizando-se dois procedimentos: pela reação de $SnCl_4$ com NH_4OH, e de $SnCl_4$ com NaOH na presença de dodecilamina. Foram realizadas alterações na forma de mistura das soluções, no tempo e na temperatura de reação. As amostras foram caracterizadas por adsorção de N_2, difração de raios-X e espectroscopia de reflectância difusa. Os resultados mostraram que as condições de preparação podem conduzir a alterações texturais significativas, embora pareçam influenciar pouco as propriedades semicondutoras do SnO_2.

The influence of the synthesis parameters on the SnO_2 physicochemical properties were evaluated using two methods: by the reaction of $SnCl_4$ with NH_4OH, and $SnCl_4$ with NaOH in the presence of dodecylamine. For this purpose, the way of mixing the solutions and the reaction time and temperature were varied. The samples were characterized by N_2 adsorption, X-ray diffraction and diffuse reflectance spectroscopy. The results have shown that the synthesis parameters do not influence significantly the conductive properties although they may modify the textural properties of SnO_2.

Introdução

O SnO_2 é utilizado nas mais diversas aplicações, desde pigmento para tintas até sensores de gás. Recentemente, esse óxido vem se destacando devido ao seu desempenho como suporte para catalisadores em algumas reações, como a redução seletiva de NO por hidrocarbonetos, a oxidação seletiva de metanol a formaldeído, etc. Sem dúvida, as aplicações desse óxido estão associadas às suas propriedades semicondutoras e texturais.

Diferentes métodos podem ser utilizados para obtenção de SnO_2, tais como, o sol-gel, a condensação em fase gasosa, a pirólise, a utilização de microemulsão, etc. No entanto, existem poucas informações correlacionando os métodos de preparação, ou as condições experimentais utilizadas, com as propriedades texturais e semicondutoras dos SnO_2 obtidos. Assim, o objetivo deste trabalho é verificar a influência dos métodos de síntese, bem como de alguns parâmetros dessas preparações, nas propriedades do SnO_2.

Experimental

Foram estudados dois métodos de preparação de SnO_2. O primeiro, baseado nos trabalhos de Hori e col. (1) e Chuah e col.(2), relativos à obtenção de Ce/ZrO_2 e ZrO_2, respectivamente, trata da reação do $SnCl_4$ com NH_4OH. Por outro lado, o segundo método parte da reação entre $SnCl_4$ e NaOH na presença de dodecilamina (DDA) (3). Para cada método, foram preparadas duas amostras.

Síntese do SnO_2 pela reação entre $SnCl_4$ e NH_4OH

Na primeira preparação (amostra NH_4-A), uma solução 9 mol L^{-1} de NH_4OH foi adicionada rapidamente a uma solução 0,25 mol L^{-1} de $SnCl_4$; o precipitado formado foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada, seco a 115 °C por uma noite, e, após, calcinado a 400 °C por 4 h (razão de aquecimento de 5 °C min^{-1}). Na segunda preparação (amostra NH_4-B), a solução de NH_4OH foi adicionada lentamente, com auxílio de bureta, à solução de $SnCl_4$, e a suspensão obtida foi mantida por 2 dias a 100 °C; após, seguiu-se o mesmo procedimento adotado para obtenção da amostra NH_4-A.

Síntese do SnO_2 pela reação entre $SnCl_4$ e NaOH na presença de dodecilamina

Na primeira preparação (amostra Na-A), uma solução 0,70 mol L^{-1} de $SnCl_4$ foi adicionada a uma solução 0,32 mol L^{-1} de DDA até a mistura ficar homogênea; então, muito lentamente, uma solução 0,004 mol L^{-1} de NaOH foi adicionada. Após agitação por 5 h, a mistura foi envelhecida por 5 dias, seguindo-se o procedimento: 24 h na temperatura ambiente, 48 h a 35 °C, e 48 h a 50 °C. O sólido obtido foi separado por centrifugação, lavado com etanol, e, posteriormente, com água. Após secagem em temperatura ambiente, a amostra foi calcinada por duas horas em cada uma das seguintes temperaturas: 100, 150, 200, 250, 300, e 350 °C, e por 4 h a 400 °C (razões de aquecimento de 1 °C min^{-1}). A segunda amostra (Na-B) foi preparada alterando-se apenas o envelhecimento para 13 h a 35 °C seguidas de 5 h a 50 °C.

Caracterização

Os valores de área específica e de distribuição de tamanho de poros foram obtidos em um equipamento Micromeritics ASAP 2010. Os padrões de difração de raios-X foram obtidos em um difratômetro Philips, modelo X-Pert (radiação CuKα = 1,5418 Å, 40 kV, 30 mA), e o diâmetro do cristalito foi obtido a partir da relação de Debye-Scherrer. Os espectros de reflectância difusa foram registrados em um espectrofotômetro Varian Cary 500 (Harrick Scientific), a partir dos quais foram obtidas as diferenças de energia entre os orbitais HOMO-LUMO (Eg) de acordo com o método de Karvaly (4).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os valores de área específica, de diâmetro de cristalito, de tamanho médio de poros e da diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO (Eg) para as amostras de SnO_2 preparadas.

Verifica-se que os procedimentos adotados resultaram em variações significativas nas propriedades texturais dos sólidos obtidos. Sem dúvida, o método que utiliza a reação entre $SnCl_4$ e NH_4OH gera maiores áreas específicas. Verifica-se também que, para esse método, a adição lenta dos reagentes, e, principalmente, o envelhecimento a quente do precipitado (amostra NH_4-B) resultam no aumento da área específica, na diminuição do tamanho dos poros e do tamanho do cristalito das amostras. Esses resultados indicam que as observações de Chuah e col. (3), para a síntese de ZrO_2, também são verificadas na síntese do SnO_2.

Para as amostras preparadas a partir da reação entre $SnCl_4$ e NaOH na presença de DDA, verifica-se que a diminuição do tempo de envelhecimento (amostra Na-B) resulta no aumento de área específica, na diminuição do tamanho do cristal, e no aumento do tamanho médio dos poros. Nesse caso, o aumento de área específica está associado a um significativo aumento do volume poroso. Vale destacar também que as curvas de distribuição de tamanho de poros observadas para as amostras obtidas por ambos os métodos são semelhantes.

É interessante notar que os resultados obtidos a partir dessas preparações indicam que, certamente, os mecanismos envolvidos e, possivelmente, os intermediários de síntese obtidos são diferentes. Na realidade, não existem hidróxidos de estanho, mas, de fato, existem dois tipos de óxidos de estanho hidratados, cuja fórmula geral é $SnO_2.n(H_2O)$, os quais são denominados ácidos α- e β-estânicos. Alguns autores consideram que, para valores de n menor que dois, obtém-se a fase β, e, para n maior que 2, a fase α, sendo que as diferenças entre essas duas formas ocorrem devido ao grau de aglomeração e à quantidade de água absorvida pelas partículas de SnO_2. Assim, esses resultados indicam que as diferenças nas propriedades das amostras estudadas devem estar relacionadas à estabilidade relativa dessas fases nas condições empregadas.

Tabela 1. Valores de: área específica (S), diâmetro de cristalito (D), tamanho médio de poros (Dp), e diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO (Eg) das amostras de SnO_2.

Amostras	S / $m^2 g^{-1}$	D / nm	Dp / nm	Eg / eV
NH_4-A	132	4,3	6,4	3,9
NH_4-B	142	2,6	3,4	3,6
Na-A	68	6,3	4,0	3,6
Na-B	82	3,6	7,7	3,6

Conforme se verifica na Tabela 1, os valores de Eg obtidos para as amostras preparadas pelos diferentes procedimentos são bastante próximos entre si e concordantes com os valores encontrados na literatura (3,6 eV). Dessa forma, esses valores indicam que esses sólidos apresentam concentrações de vacâncias de oxigênio semelhantes, resultando em propriedades semicondutoras muito similares e independentes das suas características texturais. Esse resultado é coerente com informações da literatura sobre esse sistema (5).

Conclui-se, portanto, que as condições de preparação do SnO_2 podem conduzir a alterações texturais significativas. Por outro lado, as propriedades semicondutoras parecem ser pouco influenciadas pelas condições de obtenção desse óxido.

Referências Bibliográficas

1. C. E. Hori; H. Permana; K. Y. S. Ng; A. Brenner; K. More; K. M. Rahmoeller; D. Belton *Appl. Catal. B* **1998**, *16*, 105.
2. G.K. Chuah; S. Jaenicke; S.A. Cheong; K.S. Chan *Appl. Catal. A* **1996**, *145*, 267.
3. S. Zhou; S. Lu; Y. Ke; J. Li *Mat. Letter* **2003**, *57*, 2679.
4. N. Sergent; P. Gelin; L. Périer-Camby; H. Praliaud; G. Thomas *Sens. Actuators B* **2002**, *84*, 176.
5. J.-M. Herrmann; J. Disdier; A Fernández; V.M. Jiménez; J.C. Sánchez-López *NanoStructured Mat.* **1997**, *8*, 6, 675.

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

Investigação sobre as interações entre hidrotalcitas e vanádio.

Fernando Rabello de Castro.

1) Petrobras – CENPES – Av. Jequitibá, 950. Cidade Universitária. Rio de Janeiro. Brasil.
2) UFRJ – Instituto de Química – Cidade Universitária. Rio de Janeiro. Brasil.
frcastro@petrobras.com.br

Resumo-Abstract

Projetadas inicialmente para processar petróleos importados, as refinarias brasileiras passaram a processar petróleo nacional, mais pesado e com teores de níquel e vanádio muito maiores. A unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado vem assumindo uma responsabilidade cada vez mais difícil: refinar gasóleos com níveis de metais a cada dia mais altos. A desativação prematura de catalisadores de craqueamento pela ação nociva desses metais, principalmente do vanádio, provocou enorme esforço na busca de passivadores ou trapas de metais, que aumentam a tolerância dos catalisadores. Avanço importante vem sendo alcançado nas pesquisas com compostos capazes de combinarem-se ao vanádio e mante-lo em estado de oxidação +4 e evitando que se formem espécies de vanádio com estado de oxidação +5, responsáveis pelo colapso da estrutura zeolítica. Esse trabalho apresenta resultados recentemente obtidos da reação entre hidrotalcitas e sulfato de vanadila ($VOSO_4$), visando o aproveitamento desse material como passivador de vanádio.

Formerly designed to process imported oils, the Brazilian refineries started to process national oil, heavier and with much higher nickel and vanadium contents. The fluid catalytic cracking units are assuming a responsibility more and more difficult: to refine gasoleum feedstocks with more and more increasing metals levels. The premature deactivation of cracking catalysts due to harmful metals, mainly vanadium, brought about enormous effort on seeking passivators or metals traps, which improve the catalysts tolerance. Important outcome is being achieved in the research of compounds which are able to combining to vanadium and keep it under oxidation state +4 and avoiding the formation of vanadium species with oxidation state +5, that are responsible for the collapse of the zeolitic structure. The present paper displays recent results obtained from the reaction between hydrotalcites and vanadyl sulphate ($VOSO_4$), aiming to the performance of this material as vanadium passivator.

Introdução

Um catalisador típico para craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) compreende um suporte inerte, como o caulim, uma matriz ativa, como a alumina, um componente ativo, normalmente uma zeólita Y, e um ligante, como a sílica gel. Outros componentes podem aparecer para conferir alguma propriedade específica ao catalisador, como maior resistência mecânica, maior acessibilidade, melhor seletividade, maior tolerância a metais, etc. Frequentemente, trapas e passivadores de metais são misturados ao catalisador de FCC ou incorporados a ele durante a sua preparação[1].

A tendência de processar cargas pesadas, que geram maior quantidade de coque, aumenta em todo o mundo. O petróleo brasileiro, além de pesado, tem maior concentração de metais como níquel e vanádio. O coque e o vanádio provocam a diminuição da atividade do catalisador. O aumento dos custos de processo é enorme nas unidades de FCC, devido à necessidade de reposição constante de catalisador para manter a atividade do leito catalítico. O catalisador perde atividade à medida que o coque das reações de craqueamento se deposita e bloqueia os poros de suas partículas. A queima do coque deveria regenerar a atividade inicial. Porém, dois modelos mecanísticos[2-3] propostos recentemente sugerem que a zeólita perde cristalinidade, durante a regeneração do catalisador, devido à: a) ruptura de ligações Al-O da estrutura zeolítica pelo ataque da espécie H_3O^+, b) ruptura de ligações Si-O da estrutura zeolítica pelo ataque da espécie OH^-. Em desacordo com o mecanismo proposto anteriormente por Occelli[4], em ambos é essencial a presença de H_2O e atribui-se ao vanádio uma participação indireta, como catalisador. A proposta "a", sustenta um aumento localizado da concentração do cátion hidroxônio nos sítios ativos da zeólita devido à dissociação do ácido vanádico (H_3VO_4), que se formaria a partir do cátion vanadila (VO_2^+) em temperaturas altas. A proposta "b" sustenta um aumento localizado da concentração do ânion hidroxila nos sítios ativos da zeólita devido à dissociação do hidróxido de sódio (NaOH), que se formaria a partir do cátion Na^+ em temperaturas baixas. Esse trabalho visa avaliar a possibilidade de emprego de hidrotalcitas como capturadoras de vanádio no processo de FCC. A investigação das interações entre hidrotalcita e espécies de vanádio em estados de oxidação +4 e +5, a dispersão dessas espécies sobre a estrutura cristalina da hidrotalcita e os mecanismos envolvidos nas reações de captura de vanádio também são de interesse para o estudo do mecanismo de desativação de catalisadores de FCC.

Experimental

Utilizou-se nesse trabalho duas hidrotalcitas, ambas produzidas pela Akzo-Nobel, com os ânions de compensação, respectivamente, hidroxila e carbonato.

Pré-calcinação das hidrotalcitas.

Calcinou-se as hidrotalcitas a 550°C durante 1 hora. Manteve-se as hidrotalcitas pré-calcinadas em dessecador até o momento da impregnação com vanádio.

Impregnação das hidrotalcitas.

Adicionou-se solução de sulfato de vanadila sobre a amostra (10g) de hidrotalcita em recipiente apropriado, em banho-maria a 50°C. Manteve-se a mistura sob agitação durante meia hora. Filtrou-se a amostra, lavou-se com 100g de água e secou-se em estufa a 120°C durante 12 horas. Calcinou-se alíquota a 500°C por 3 horas. Impregnou-se também amostras das hidrotalcitas pré-calcinadas, pelo mesmo procedimento.

Resultados e Discussão

As tabelas 1 e 2 apresentam os resultados obtidos. Mediu-se os teores de vanádio por FRX. Mediu-se as áreas específicas num analisador Gemini modelo 2360. Obteve-se difratogramas em um difratômetro Philips através da radiação CuKα. Os difratogramas das hidrotalcitas (figuras 1 e 2) não se modificaram com a impregnação. Quando comparados aos difratogramas das amostras impregnadas, e em seguida calcinadas, revelaram que o tratamento térmico conduziu todas as amostras ao mesmo produto (figura 3).

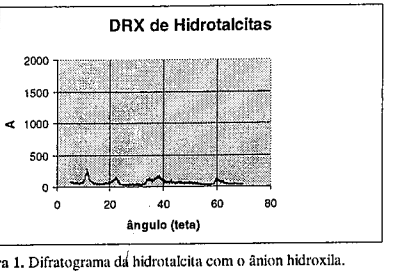


Figura 1. Difratograma da hidrotalcita com o ânion hidroxila.

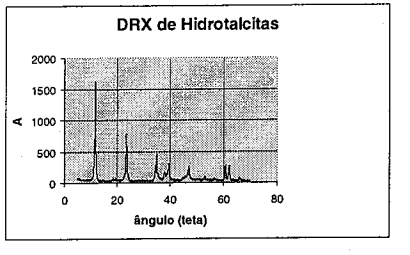


Figura 2. Difratograma da hidrotalcita com o ânion carbonato.

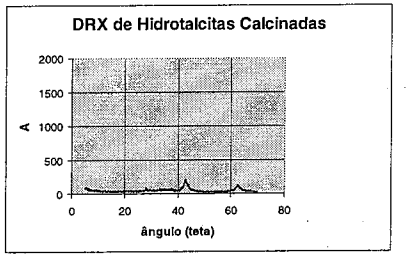


Figura 3. Difratograma das hidrotalcitas calcinadas.

Tabela 1. Hidrotalcitas com ânion hidroxila impregnadas com sulfato de vanadila.

Vanádio (%) (FRX)	0	1	2	4	4	4
Condição	-	i	i	cic	i	ic
Área BET (m^2/g)	39	46	39	140	36	171
Volume microp. (cc/g)	0,031	0	0	0,089	0,027	0,008
Área mesoporos (m^2/g)	87	44	38	277	79	191

Tabela 2. Hidrotalcitas com ânion carbonato impregnadas com sulfato de vanadila.

Vanádio (%)	0	1	2	4	4	4
Condição	-	i	i	cic	i	ic
Área BET (m^2/g)	49	126	50	188	78	204
Volume microp. (cc/g)	0	0,021	0,001	0,011	0,011	0,065
Área mesoporos (m^2/g)	48	78	47	171	55	78

i = impregnada;
ic = impregnada e, em seguida, calcinada;
cic = pré-calcinada, impregnada e, em seguida, calcinada.

As tabelas 1 e 2 mostram que o teor de vanádio não alterou a morfologia das hidrotalcitas, que mantiveram o mesmo nível de área BET, volume de microporos e área de mesoporos. Este fato sugere que depois da impregnação, o vanádio se distribui de forma homogênea pela estrutura da hidrotalcita.

Conclusões

O tratamento térmico das hidrotalcitas estudadas, impregnadas com vanádio, conduz a um mesmo produto com maior área específica, independentemente do teor de vanádio presente. O vanádio se distribui de forma homogênea por toda a estrutura da hidrotalcita.

Referências Bibliográficas

1. Nielsen, R.H. and Doolin, P.K., *J. Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 76, 339.
2. Pine, L.A., *J. Catal.* **1990**, 125, 514.
3. Mingting, X., Xinsheng, L. and Rostam, J.M. *J.Catal.* **2002**, 207, 237.
4. Occelli, M.L., *in* "Fluid Catalytic Cracking: Role in Modern Refining. Vol. 375. ACS Symp. Series" M.L. Occelli, Ed., **1989**, p.343, ACS, Washington DC.

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

Modelagem cinética da reação de isomerização do n-hexano sobre o catalisador 1% Pt/HMOR

Otávia Montini dos Santos Ribeiro[1*], Bianca Viana de Sousa[1], Luis Gonzaga Sales Vasconcelos[1], Meiry Gláucia Freire Rodrigues[1]**

*[1]Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58.109-970, Cx. Postal: 10057, Campina Grande – PB. emails: * otaviaeq@yahoo.com.br,** meiry@deq.ufcg.edu.br*

Resumo-Abstract

Neste trabalho foi preparado um catalisador bifuncional contendo 1% em massa de metal (Pt) suportado na zeólita mordenita, obtido por troca iônica competitiva utilizando solução do complexo de platina $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, para uso na reação de isomerização do n-hexano. A partir desses dados experimentais foi proposto um modelo cinético para a reação, visando obter informações que viabilizem os custos da reação. A próxima etapa consistirá em calcular os parâmetros cinéticos através do programa computacional Matlab versão 6.5.

In this work, bifunctional catalysts supported on Mordenite zeolite containing 1% (wt.%) of metal (Pt) was. Obtained by competitive ion exchange using aqueous solution of platinum complex $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, and tested in the n-hexane isomerization reaction. From the experimental data a kinetic model for the reaction was considered, in order to get information that make possible the costs of the reaction. The next stage will the determination of the kinetic parameters using the computational program Matlab version 6.5.

Introdução

A busca por moléculas de alta octanagem "limpas" [1] tem despertado interesse em processos de isomerização [2]. Dessa forma, a isomerização de parafinas de cadeias lineares para parafinas de cadeias ramificadas, sem craqueamento, mostrou ser uma das reações chaves para produção de gasolina de alta octanagem [3, 4] e tem sido alvo de muitas investigações em virtude da alta octanagem de seus isômeros.

A fim de viabilizar a isomerização a nível industrial, esta reação é realizada sobre catalisadores denominados bifuncionais, que apresentam dois tipos de sítios: os metálicos e os ácidos.

O mecanismo bifuncional da reação de isomerização do n-hexano pode ser dividido em três etapas: hidrogenação, protonação e isomerização [5, 6]. Dentre os produtos isômeros formados durante este processo, os bi-ramificados são os que apresentam o maior número de octanas (2,2-dimetilbutano e 2,3-dimetilbutano), enquanto que os monoramificados apresentam número de octanas menor (2-metilpentano, 3-metilpentano).

A utilização de ferramentas computacionais na área de pesquisa mostra a importância da modelagem cinética e da simulação numérica no estudo dos processos químicos, pois possibilita que o pesquisador trabalhe numa escala menor e obtenha resultados que sejam satisfatórios até mesmo para escala industrial. Dessa forma, há uma grande redução no custo de produção que se torna bastante atrativo no aspecto econômico.

Portanto, o objetivo deste trabalho consiste em propor um modelo cinético para a reação de isomerização do n-hexano sobre o catalisador 1% Pt/HMOR a partir de dados experimentais, onde serão calculadas as constantes cinéticas da reação.

Experimental

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^+ de forma que a razão de competição (NH_4^+/Pt^{2+}) empregada fosse de 10. Após a troca iônica o material sólido foi submetido ao processo de calcinação a 500ºC por 2hs sob fluxo de ar sintético para eliminação dos cátions amônio e ligantes amínicos.

A atividade e estabilidade dos catalisadores foram avaliadas por 3 horas, na isomerização do n-hexano à temperatura de 250°C e pressão de 1atm. Hidrogênio e n-hexano foram alimentados ao reator, na razão molar de 9:1 (H_2: n-C_6), a 55 mL.h^{-1} (gás) e 2 mL.h^{-1} (líquido), respectivamente. Os produtos contidos no efluente gasoso do reator foram analisados 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 1 hora 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, da temperatura ambiente, até cerca de 500°C, permanecendo aquecidos nessa temperatura durante 6 horas.

Resultados e Discussão

Avaliação Catalítica

Os resultados experimentais das reações de isomerização e craqueamento do n-hexano com o tempo de reação sobre o catalisador contendo 1% de platina estão apresentados na Figura 1.

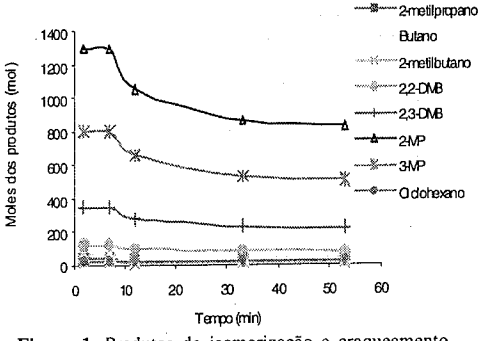


Figura 1. Produtos de isomerização e craqueamento do n-hexano (moles) em função do tempo de reação.

A partir dos resultados expostos na Figura 1, observa-se que houve a isomerização do n-hexano, uma vez que se obtiveram os isômeros 2-metilpentano (2-MP), 3-metilpentano (3-MP), 2,2-dimetilbutano (2,2-DMB) e 2,3-dimetilbutano (2,3-DMB). Entretanto, nota-se também que esta reação foi acompanhada do craqueamento do n-hexano, pois se formaram produtos com peso molecular menor do que o n-hexano.

Modelo cinético

O modelo cinético proposto para descrever a reação de isomerização do n-hexano baseia-se em reações paralelas formando isoparafinas e produtos craqueados de acordo com os resultados mostrados na Figura 1. Assim, o esquema simplificado adotado para descrever as reações, no qual se baseia este modelo, é:

$$A_1 \xrightarrow{k_j} A_i \qquad (1)$$

Onde, A_1 corresponde ao nC_6, A_i corresponde aos produtos formados 2-metilpropano, butano, 2-metilbutano, 2,2-DMB, 2,3-DMB, 2-MP, 3-MP e cicloexano e k_j as respectivas constantes cinéticas.

As simplificações realizadas no modelo foram: não há desativação do catalisador, reação realizada a temperatura constante e pressão atmosférica, a etapa de protonação ocorre instantaneamente e a reação de isomerização só ocorre na ordem direta.

O método escolhido para estimar os parâmetros cinéticos foi o integral para reações irreversíveis de 1ª ordem.

Portanto, as equações das taxas que descrevem o modelo cinético são dadas por:

$$\frac{dC_i}{dt} = k_j C_i \qquad (2)$$

Onde, C_i corresponde a concentração do componente i e k_j a respectiva constante cinética.

Conclusões

Com base nos dados experimentais foi proposto um modelo cinético simplificado para a reação de isomerização do n-hexano, que consiste num conjunto de equações diferenciais de 1ª ordem para todos os componentes. A próxima etapa consistirá em simular o modelo, com auxílio do programa Matlab versão 6.5, com o intuito de se calcular as constantes cinéticas, para isso será utilizado o pacote de otimização do Matlab, cujo método empregado será o de Levenberg Marquadt.

Agradecimentos

Agradecemos a ANP/PRH-25 pela concessão da bolsa de Iniciação Científica e ao Laboratório de Catálise da UFSCar pelos testes catalíticos realizados.

Referências Bibliográficas

[1] J. C. Duchet; D. Guillaume; A. Monnier; C. Dujardin; J. P. Gilson; J. Van Gestel; G. Szabo; P Nascimento. *Journal of Catalysis*. **2001**, *198*, 328–337.
[2] C. Jiménez; F. J. Romero; R. Roldán; J. Marinas; J. Gómez. *Applied Catalysis*. **2003**, *249*, 175.
[3] T. Yashima; Z. B. Wang; A. Kamo; T. Yoneda; T. Komatsu. *Catalysis Today*. **1996**, *29*, 279.
[4] K. Föttinger; G. Kinger; H. Vinek. *Applied Catalysis A: General*. **2004**, *266*, 195–202.
[5] A. Van de Runstraat; J. A. Kamp; P. J. Stobbelaar; J. Van Grondelle; S. Krijnen; R. A. Van Santen. *Journal of Catalysis*. **1997**, *171*, 77–84.
[6] A. Holló; J. Hancsók; D. Kalló. *Applied Catalysis A: General*. **2002**, *229*, 93–102.

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

Oxidação Seletiva do Cicloexano Catalisada por Complexos de Ferro(III) Livres e Encapsulados em Zeolita Y

Márcio E. Berezuk[1]*, Nakédia M. F. Carvalho[2], Pedro A. Arroyo[1], Lúcio Cardozo-Filho[1], Octavio A. C. Antunes[2],

1 Departamento de Engenharia Química – UEM; 2 Departamento de Química Inorgânica – UFRJ mberezuk@deq.uem.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho sintetizou-se uma família de complexos mononucleares de ferrro(III) e testou-se a atividade catalítica destes compostos na oxidação do cicloexano, onde obteve-se o cicloexanol e a cicloexanona como produtos. Os melhores rendimentos foram obtidos para os complexos livres e com o oxidante peróxido de hidrogênio gerando cerca de 40% de rendimento total em 24 horas de reação para um dos complexos estudados. Nas reações com este oxidante obteve-se uma seletividade maior em relação ao cicloexanol. O oxidante hidroperóxido de terc-butila apresentou melhor seletividade para a cicloexanona. Os complexos encapsulados foram totalmente seletivos a cicloexanona, em sua maioria.

In the present work we have synthesized a family of mononuclear complexes and tested their catalytic activity in cyclohexane oxidation, that was able to form cyclohexanol and cyclohexanone as products. The best results were obtained with free complexes and hydrogen peroxide resulting in the yield near 40% in 24 hours for one of the studied complexes. In these reactions was obtained cyclohexanol selectivity. The terc-buthyl hydroperoxide presented cyclohexanone selectivity. Encapsulated complexes were totally cyclohexanone select, in majority.

Introdução

A oxidação seletiva de alcanos é bastante atraente, tanto pela sua grande abundância como pelo seu largo emprego na industria (1). Enquanto processos industriais requerem o uso de condições bruscas, certas enzimas oxidam alcanos em condições ambientes, como a Metano Monooxigenase (MMO) (1), uma metaloenzima não-heme de ferro que oxida metano a metanol (2). Muitos catalisadores biomiméticos a MMO têm sido utilizados na oxidação de hidrocarbonetos (1,4) e apresentam a vantagem de serem mais seletivos e utilizarem condições mais brandas de reação (3). A oxidação do metano é de grande interesse comercial, porém de difícil realização. O cicloexano por sua vez é mais fácil de ser oxidado, e os seus produtos são matérias-primas na síntese do Nylon-6 e Nylon-66, importantes fibras têxteis (5). Catalisadores heterogêneos são mais adequados para a indústria, pois são mais resistentes a alta temperatura e pressão e oferecem facilidades nas operações unitárias industriais. Neste sentido, faz-se uso de técnicas de encapsulamento de complexos em zeolitas, como *ship in a bottle* por exemplo que forma os complexos no interior da supercavidade zeolítica (6).

O objetivo deste trabalho é sintetizar complexos de ferro (III) livres e encapsulados em zeólita Y como modelos funcionais da MMO e utilizá-los na oxidação seletiva do cicloexano com peróxidos como oxidante.

Experimental

Síntese dos complexos livres.

Os complexos de Fe(III) (Figura 1) e os respectivos ligantes, exceto a piperazina que é comercial, foram sintetizados (7) e caracterizados. Para a síntese dos complexos misturou-se soluções etanólicas do ligante (1 mmol) e do sal $FeCl_3.6H_2O$ (2 mmol). Foi necessária a adição do $LiClO_4$ para **3, 5** e **6** e do NH_4Cl para **1, 2** e **4**, a fim de estabilizar a carga do complexo. Rendimento: **1**: 84,1%; **2**: 87,6%; **3**: 83,4%; **4**: 64,9%; **5**: 45,9%, **6**: 90%.

Síntese dos complexos encapsulados.

Sintetizou-se a zeólita FeY por troca iônica a partir da NaY e do $FeCl_3.6H_2O$ (8). A partir da FeY e dos ligantes realizou-se o encapsulamento dos complexos. Os catalisadores foram caracterizados (9). Rendimento: **Encap1**: 59,4%; **Encap2**: 71,4%; **Encap3**: 58,3%; **Encap4**: 48,3%; **Encap5**: 46,6%; **Encap6**: 39,4%.

Reações de oxidação do cicloexano.

Utilizou-se o solvente CH_3CN, os oxidantes H_2O_2 30 % ou t-BuOOH 70 %, o cicloexano como substrato e os complexos livres e encapsulados como catalisador (7×10^{-4} mol.l^{-1}) na proporção de 1:1000:1000 (catalisador : substrato:oxidante). As reações foram feitas em atmosfera de Ar, sob agitação, a temperatura ambiente (7) e foram analisadas por CGAR após 24 horas de reação.

Resultados e Discussão

As estruturas propostas para os catalisadores estão apresentadas na Figura 1.

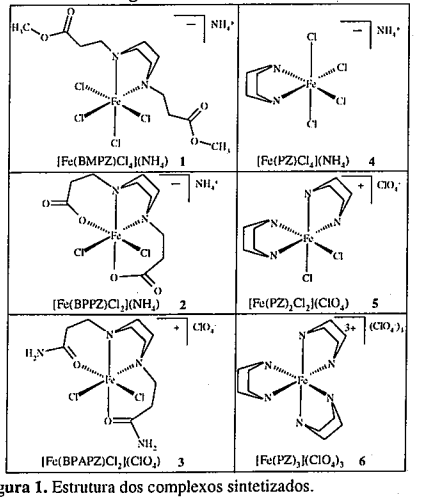


Figura 1. Estrutura dos complexos sintetizados.

Os catalisadores estudados oxidaram seletivamente o Cy-H a Cy-OH e Cy=O (Figura 2). Além dos produtos esperados, os intermediários Cy-OOH e Cy-OOt-Bu também foram obtidos, o primeiro com o H_2O_2 e com o t-BuOOH e o último somente com o t-BuOOH.

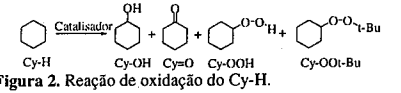


Figura 2. Reação de oxidação do Cy-H.

A Tabela 1 mostra os resultados da oxidação do Cy-H com os complexos livres. As reações apresentaram rendimentos maiores para o oxidante H_2O_2. Com H_2O_2 o catalisador **2** forneceu o melhor rendimento, cerca de 40%. Com o t-BuOOH os rendimentos ficaram entre 0,5 a 1,5%. Estes resultados indicam uma maior reatividade dos complexos frente ao H_2O_2. As reações com o t-BuOOH, salvo **6**, foram capazes de formar apenas Cy=O, enquanto com o H_2O_2 formou-se Cy-OH e Cy=O, sendo seletivo ao Cy-OH, com a razão Cy-OH/Cy=O em torno de 1,2. A Tabela 2 mostra os resultados da oxidação do Cy-H com complexos encapsulados em zeolita Y, que somente foi reativo frente ao t-BuOOH. Os rendimentos obtidos ficaram em torno de 1%, atingindo o máximo de 1,4% com **encap2**. A Cy=O foi o único produto obtido.

Tabela 1. Oxidação do Cy-H em 24 h para complexos livres.

Cat	Oxidante	R_{Cy-OH} (%)	$R_{Cy=O}$ (%)	R_{Total} (%)	Cy-OH/ Cy=O	*Turnover* /h*
1	H_2O_2	1,58	1,09	10,78	1,45	1,11
1	t-BuOOH	-	0,33	0,68	-	0,14
2	H_2O_2	8,19	6,42	39,0	1,28	6,1
2	t-BuOOH	-	0,48	1,20	-	0,2
3	H_2O_2	0,27	0,35	1,73	0,77	0,26
3	t-BuOOH	-	0,37	0,57	-	0,15
4	H_2O_2	1,70	1,55	11,54	1,10	1,35
4	t-BuOOH	-	0,44	1,00	-	0,18
5	H_2O_2	4,26	3,73	19,31	1,14	3,33
5	t-BuOOH	-	0,38	1,06	-	0,16
6	H_2O_2	4,63	0,77	5,40	6,02	2,25
6	t-BuOOH	0,20	0,50	1,47	0,39	0,29

Tabela 2. Oxidação do Cy-H em 24 h para os complexos encapsulados com o oxidante t-BuOOH.

Cat	$R_{Cy=O}$ (%)	R_{Total} (%)	Turnover/h
Encap1	0,37	1,03	0,15
Encap2	0,57	1,40	0,24
Encap3	0,55	1,27	0,23
Encap4	0,44	1,03	0,18
Encap5	0,42	0,97	0,18
Encap6	0,39	1,02	0,16

Conclusões

Os complexos apresentaram atividade catalítica na oxidação do Cy-H, sendo seletivo a Cy-OH e Cy=O. As oxidações apresentaram os melhores rendimentos quando o oxidante H_2O_2 foi utilizado, chegando a 40% para **6**. Nas reações com o t-BuOOH os rendimentos foram inferiores a 1,5%. As reações com o H_2O_2 foram mais seletivas para o Cy-OH enquanto as reações com o t-BuOOH foram mais seletivas para a Cy=O. Os complexos encapsulados foram totalmente seletivos a Cy=O.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERJ, FUJB, NUCAT/COPPE.

Referências Bibliográficas

1. R.A. Leising; J. Kim; M.A. Pérez; L. Que Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1993,** *115,* 9524.
2. A.L. Feig; S.J. Lippard *Chem. Rev.* **1994,** *94,* 759.
3. J.A. Labinger *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, *220,* 27.
4. S. Ito; T. Okuno; H. Matsushima; T. Tokii; Y. Nishida J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1996**, *23,* 4479.
5. U. Schuchardt; W.A. Carvalho; E.V. Spinacé *Synlett* **1993**, *10*, 713.
6. F.J. Luna; U. Schuchardt. *Quim. Nova.* **2001**, *24, 6,* 885.
7. N. M. F. Carvalho, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
8. X. Hu; K. Meyer *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 53.
9. G.C. Salomão, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

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

Oxidación de dibenzotiofeno sobre catalizadores heteropoliácidos (HPA)

Ana Medina M., Ricardo López M., M., Ana. M. Maubert F., Saúl Holguín Q.,

Julia Aguilar P., Luis Noreña F., Raúl Suárez P.*, Isaías Hernández P*.

† *Universidad Autónoma Metropolitana-A, Depto. Ciencias Básicas, Av. Sn. Pablo No 180, México 02200, D.F.*
**Centro de Investigaciones en Energía, UNAM, Temixco 62580, Morelos, México.*

Resumo-Abstract

Se estudio la oxidación de compuestos orgánicos sulfurados contenidos en el diesel con catalizadores heteropoliácidos ($H_3PW_{12}O_{40}$ y $H_3PMo_{12}O_{40}$) soportados sobre Al_2O_3, TiO_2 y ZrO_2. Los resultados de DRX muestran la presencia de zirconia tetragonal, anatasa y alúmina respectivamente. La presencia de especies superficiales de HPA se determinó mediante espectroscopia FTIR, Raman y RD-UV. Estos resultados muestran que el HPA se encuentra químicamente enlazado al soporte, conservando la estructura Keggin durante la activación y aún después de la reacción. Las pruebas de actividad se llevaron a cabo en fase liquida, empleando como reacción modelo la oxidación de dibenzotiofeno (DBT). Los principales productos de reacción bajo condiciones de operación moderadas (78 Kpa, 323K) fueron sulfonas y trazas de sulfóxidos y bifenilo. La mayor actividad es alcanzada por los catalizadores de HPA soportados en TiO_2, seguidos por los de zirconia, la menor actividad de los catalizadores soportados en alúmina, ha sido asociada con la disminución de la cristalinidad durante la etapa de incorporación de la especie activa.

The oxidation of sulfurated organic compounds present in diesel was studied, employing heteropoliacid catalysts ($H_3PW1Ò40$ and $H_3PMo1Ò40$) supported on ZrO_2, TiO_2 and Al_2O_3. The DRX results of the materials only show the tetragonal phase of zirconia, anatase and alumina, respectively. FTIR, Raman and DR-UV-VIS espectroscopies determined the presence of superficial HPA species. Results show that the HPA was connected to the support, retaining the Keggin structure, during the activation stage and even after the reaction. The oxidation of dibenzotiophene (DBT) was employed as a model reaction. The main reaction products obtained from the activity tests under moderate conditions (78 Kpa, 323 K), were sulfones, and traces of sulfoxides and biphenyl. The activity of the HPA supported catalysts decreased in the following order: titania, zirconia and alumina, explained by the diminution of the crystallinity during the stage of incorporation of the active species

Introducción

En los últimos años, las regulaciones ambientales sobres emisiones de azufre y el contenido de éste en los combustibles fósiles son cada vez más rigurosas. La EPA ha determinado que para el 2006 el contenido de azufre en el diesel no deberá superar las 15 ppm y en Europa la normatividad establece que para 2007 los combustibles diesel deberán contener menos de 10 ppm [1]. Durante la combustión del diesel, se genera una importante cantidad de óxidos de azufre (SOx), los cuales son responsables de diferentes problemas entre los que se encuentran: la contaminación atmosférica (precursores de O_3), lluvia ácida, corrosión de equipos de proceso, disminución de la calidad del producto terminado y el envenenamiento del catalizador durante la reformación catalítica.

Con el propósito de reducir el contenido de azufre en combustibles fósiles, desde hace varias décadas se han utilizado procesos de hidrotratamiento (HDT), adsorción selectiva de azufre [2] y endulzamiento con aminas (proceso girbotol), lo cual permite disminuir los contenidos de azufre hasta alrededor de 500 ppm. Un estudio cinético reportado [2], muestra que para poder reducir el contenido de azufre de 500 a menos de 15 ppm empleando los procesos convencionales de HDT, el volumen del reactor o la actividad del catalizador debería ser por lo menos tres veces mayor que los empleados actualmente en las refinerías. Como es bien sabido, el aumento en el volumen de reacción trae como consecuencia un incremento en el consumo de energía para mantener la misma temperatura y presión de operación, con lo que el proceso se encarece; no obstante, se han realizado estudios con el propósito de mejorar la actividad y selectividad de este tipo de catalizadores Schacht P. y col. [3] y Colín J.A. y col.[4], proponen nuevos soportes mesoporosos que permitan una mejor difusión de alquildibenzotiofenos (ADBT), con uno o dos grupos alquilo en las posiciones 4 y/o 6, los cuales son altamente refractarios e inhiben fuertemente la actividad de los catalizadores HDS. La idea de producir combustibles ultra-limpios se encuentra motivada por la necesidad de utilizar las nuevas tecnologías de control ambiental, que son muy sensibles al azufre. En la última década, Moreau P. y col. [5] , Hulea V. y col. [6], Palomeque J. y col [7] han publicado una serie de trabajos relacionados con la desulfuración oxidativa, como alternativa a los procesos de hidrodesulfuración, que permiten reducir el contenido de estos compuestos refractarios hasta 10 ppm, empleando catalizadores a base de titania, zeolitas-Ti y catalizadores básicos sólidos, bajo condiciones de operación moderadas (60 °C y 1 atm); como agentes oxidantes se han empleado peróxidos orgánicos, O_3, O_2 y H_2O_2.

La oxidación selectiva, esencialmente consiste en convertir los compuestos de azufre (tiofeno, benzotiofeno o dibenzobenzotiofeno) a sus respectivos sulfóxidos, para finalmente ser transformados en sulfonas, las cuales al ser solubles en compuestos polares pueden ser removidas fácilmente por extracción. Este tipo de procesos presenta ventajas económicas y técnicas, ya que se realiza prácticamente a temperatura ambiente, presión atmosférica y no consume hidrógeno. En el presente trabajo, se explora el proceso de oxidación selectiva, mediante el cual se puedan remover de manera eficiente compuestos de azufre refractarios (particularmente DBT), empleando catalizadores a base de heteropoliácidos soportados y condiciones de operación suaves, este trae como consecuencia un importante ahorro en costos de inversión y operación durante la obtención de combustibles ultra-limpios.

Experimental

Síntesis de materiales.

Los soportes de TiO_2, Al_2O_3 y ZrO_2 fueron sintetizados por el método sol-gel reportado por Li B. y González R.D. [8], utilizando los correspondientes alcóxidos de Ti, Al y Zr como precursores (Alfa Chemical, grado reactivo). Los catalizadores soportados fueron obtenidos mediante el método de impregnación (1 g de soporte por cada 4 mL) con soluciones alcohólicas de ATP ($H_3PW_{12}O_{40}$ • n H_2O Aldrich 99 +%) o de AMP ($H_3PMo_{12}O_{40}$ • n H_2O, Merck 99.5 %) a 40 °C, manteniendo una agitación constante en un rotavapor (Büchi R-124) durante 2.5 h. La solución alcohólica de HPA se preparó con la cantidad necesaria para obtener una carga de 3, 5 y 7 % peso de HPA en el catalizador final. Posteriormente los sólidos se secaron a 70 °C por 12 h y se calcinaron a 420 °C durante 4 h, manteniendo un flujo constante de aire de 10 ml/min. Finalmente, el sólido obtenido fue sometió a lixiviación con una mezcla tolueno-acetonitrilo durante 12 hrs a 30 °C.

Caracterización.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante análisis térmico diferencial y gravimétrico en forma simultanea (DTG-60 Shimadzu), de temperatura ambiente hasta 500 °C con una rapidez de calentamiento de 2 °C/min, DRX (Difractómetro Philips X´pert), espectrofotometría Uv-vis (Varian CARY 1G, equipado con esfera para RD), así como espectroscopia FTIR (RTA Nicolet 750) en el modo de transmitancia y una resolución de 1 cm^{-1}.

Evaluación catalítica.

Los catalizadores fueron evaluados en un reactor intermitente de 200 mL, equipado con agitador magnético y refrigerante de inmersión, la temperatura se mantuvo constante haciendo circular una solución de agua-etilenglicol a través de la doble pared del reactor. La oxidación selectiva de DBT se llevó a cabo a 40 °C, 0.77 atm y 1200 rpm, empleando 0.1 g de catalizador, 100 ml de acetonitrilo y 0.5 ml H_2O_2, la concentración de DBT fue variada de 500–1000 ppm. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases (HP 5890 Plus, equipado con DIF, columna capilar HP-5 de30 m x 0.32 mm x 0.25 µm); su estructura y composición fueron confirmadas mediante espectroscopia de masas (Agilent 6890 Serie II Plus, provisto con detector de masas 5973, columna HP 5 MS de 60m x 0.25 µm x 0.25 mm, operando en el modo de ionización química, como gas de ionización se empleó CH_4 y He como gas de arrastre). La descomposición del

* *En* Universidad Autónoma Metropolitana-A, Depto. Ciencias Básicas, Av. Sn. Pablo No 180, México 02200, D.F. y *Centro de Investigaciones en Energía, UNAM, Temixco 62580, Morelos, México.*
E-mail: ihp@correo.azc.uam.mx y E-mail: rsp@cie.unam.mx

H_2O_2 fue monitoreada por la evolución de O_2 mediante un sistema volumétrico conectado en línea.

Resultados y Discusión

Caracterización de materiales.

Los resultados de DRX para los soportes (Fig. 1) muestran la presencia de las correspondientes fases cristalinas para los oxihidróxidos de Al_2O_3 y TiO_2, mientras que para los hidróxidos de zirconia, se encuentra una señal ancha, debida a una baja cristalinidad. Después de la incorporación de las fases activas y un tratamiento térmico a 380 °C, no se encontraron evidencias de AMP o ATP, lo anterior puede ser debido a la baja concentración de los mismos en el catalizador o bien a la presencia de pequeños cristales altamente dispersos.

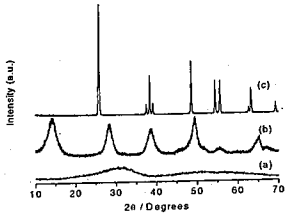


Figura 1. DRX de soportes (I) (a) ZrO_2. (b) Al_2O_3 y (c) TiO_2

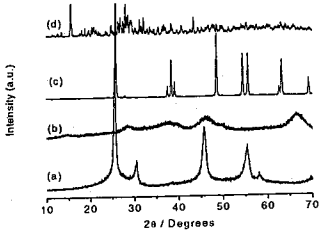


Figura 2. Catalizadores de AMP AMP/ZrO_2, (b) AMP/Al_2O_3, (c) amp/tio2, (d) AMP

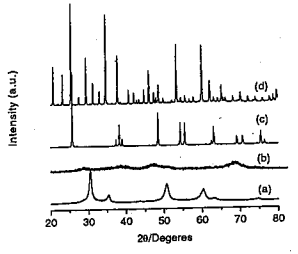


Figura 3. Catalizadores de ATP (a) ATP/ZrO_2, (b) ATP/Al_2O_3 (c) atp/tio2, (d) ATP

Sin embargo se encontró, que la estructura correspondiente al TiO_2 se conserva, pero hay una disminución significativa en la cristalinidad de la Al_2O_3 y la estabilización de la fase tetragonal de la ZrO_2, como se puede apreciar en las Figuras 2 y 3 (a, b y c). La disminución de la cristalinidad de la Al_2O_3 se puede atribuir la elevada acidez del medio (pH=1-3) promovida por el HPA y por la deshidratación ácida provocada durante el tratamiento térmico.

De los análisis térmicos se observa, que todas las muestras presentan cambios endotérmicos entre 80-120 °C, asociados con la perdida de agua físicamente adsorbida, asimismo se observa que la eliminación del agua estructural ocurre entre los 275 a 315 °C. La descomposición de los HPA puros ocurre entre los 360 y 380 °C, mientras que en los catalizadores soportados esta descomposición no fue observada, aunque Moffat JB. y Kaszelan S. (1988) han reportado que para heteropoliácidos soportados la estructura de Keggin empieza a descomponerse a temperaturas cercanas a los 600°C.

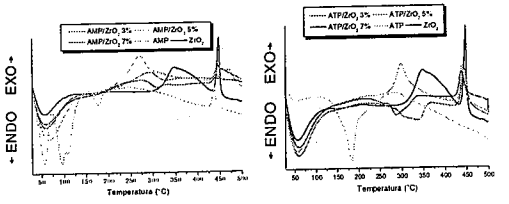


Fig. 4. Comportamiento térmico de los catalizadores soportados

Para los HPA soportados en ZrO_2 se encontró un pico exotérmico a 442 °C, el cual fue asociado a la formación de la fase metaestable monoclínica-tetragonal. Algunos autores han asociados los picos exotérmicos entre 400 y 500°C a la formación de enlaces Zr-O-Mo y Zr-O-W

Para todos los catalizadores, los espectros FTIR muestran la presencia de bandas a 1064 y 1081 cm^{-1} para AMP y ATP respectivamente, estas vibraciones son comunes para el enlace P-O de los heteropoliácidos, de

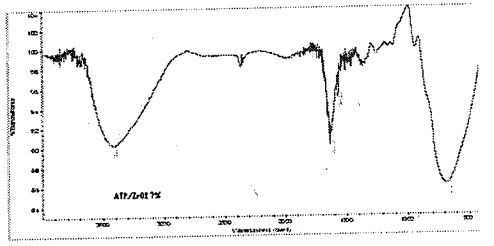


Figura 5. Espectro FTIR para el catalizador HPA 7% soportado en ZrO_2

igual forma se encontraron bandas de menor intensidad a 962 y 982 cm^{-1} aprox., Las cuales fueron asociadas a especies bidentadas de las vibraciones M=O y W=O, sugieren que los oxígenos terminales W=O o Mo=O de los HPA se encuentra en la superficie.

Los modos vibracionales para los enlaces Mo-O-M y W-O-M (en donde M= Ti, Al o Zr) fueron desplazadas hasta 787 y 793 cm^{-1}, estas últimas señales se encuentran traslapadas con vibraciones de tensión M-O-M correspondientes a los soportes. Finalmente, las señales a 869 y 888 fueron asignadas a especies superficiales poliméricas de Mo-O-Mo y W-O-W.

Actividad Catalítica

Los resultados comparativos de las pruebas de actividad para los diferentes sistemas muestran, que los soportes por si solos no son activos. Sin embarga, de la Figura 4 se observa que para todos los HPA soportados, la menor actividad la presentan los catalizadores soportados en alúmina, independientemente del tipo de HPA empleado; mientras que los catalizadores soportados en titania y zirconio presentan conversiones cercanas al 100%. De igual forma, se ha encontrado que estos sistemas son capaces de transformar hasta 9000 ppm de DBT en tiempos menores a 120 minutos

Asimismo, de los análisis de los productos de reacción por medio de espectrometría de masas se ha encontrado, que para los catalizadores soportados en zirconia él

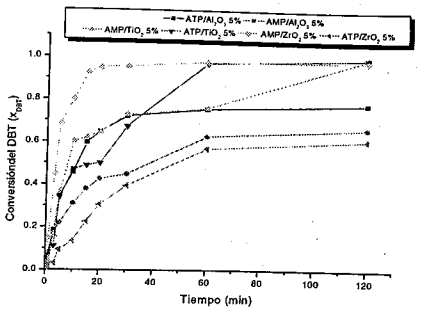


Figura 6. Análisis comparativo de la actividad catalítica de AMP y ATP durante la oxidación de DBT a 50 °C, $[H_2O_2]_o$ =0.41 M , m_c = 50 mg, $[DBT]_o$= 900 ppm .

principal producto es $C_{12}H_8SO_2$, mientras que para los catalizadores soportados en titania y alúmina $C_{12}H_8SO_2$,$C_{12}H_{18}SO$, $C_{18}H_{10}S_2O_6$, como se muestra en la Figura 7.

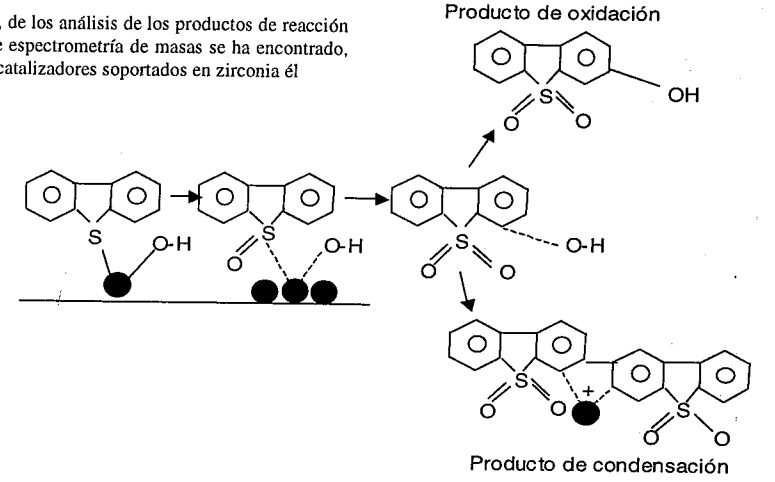


Figura 7. Esquema de reacción propuesto para la oxidación de DBT sobre HPA soportados en TiO_2 y Al_2O_3

Lo anterior se puede explicar con base en la distribución de los sitios activos, en donde se sugiere que como los catalizadores de zirconia y titania presentan áreas específicas superficiales cercanas a los 90 m^2/g se tiene un menor número de sitios activos mientras que en la alúmina se pueden encontrar un mayor número de sitios adyacentes y con mayor acidez, por lo que es posible la formación de compuestos de condensación (polisulfonas) con una mayor masa molecular, como se muestra en el esquema de la Figura 6.

Conclusiones

La adición de HPA estabiliza la fase monoclínica-tetragonal metaestable de la zirconio. Todos los catalizadores soportados presentan actividad catalítica durante la oxidación de DBT. Es posible reducir de 900 a 20 ppm de DBT en forma selectivamente. Las sulfonas obtenidas pueden ser removidas de una corriente de diesel por extracción, lo cual reduciría enormemente las emisiones de SOx a la atmósfera. La oxidación de DBT en presencia de catalizadores a base de HPA y peróxido de hidrógeno resulta una alternativa viable para la desulfuración de combustibles fósiles en condiciones moderadas de operación, lo cual tiene como principales ventajas un ahorro de energía y en gastos de operación-inversión.

Agradecimientos.

R. López Medina y E. Rojas García agradecen al CONACyT el financiamiento brindado para la realización de estudios de posgrado. Asimismo, agradecemos el apoyo del Dr. Marcos May Lozano en la parte analítica.

Referencias Bibliográficas

1. Song C. Cat. Today, 86, (2003), 211–263.
2. Ma X. y Sun L., Song C., Cat. Today, 77, (2002), 107.
3. Schacht P. , Noreña-Franco L., Ancheyta J., Ramirez S., Hernandez-Perez I. and Garcia L.A., Catalysis Today 98 (2004) 115.
4. Colín J.A , De Los Reyes J.A , Vázquez A. and Montoya A., Appled Surface Science 240 (2005) 48.
5. Moreau P., Hulea V, Gomez S., App. Cat. A., (1997), 155.
6. Hulea V., Fajula, F.,Bousquet, J., J.Catal., 198 (2001) 179.
7. Palomeque J., Clacens J-M., and Figueras F., J. Catal 211 (2002) 103.
8. Li B., González R.D., Ind. Eng. Chem. Res., 35 (1996), 3141.
9. Moffat J.B., Kaszelan S., J. Catal., 109 (1989) . 206.J.A.

13 º Congresso Brasileiro de Catálise

3º Congresso de Catálise do Mercosul

Papel do coque na desativação de um catalisador automotivo empregado na indústria automobilística brasileira.

Hélio O. Pimentel[1], Walter A. Gomes Jr.[1], Olivalter Pergentino[1], Artur J. S. Mascarenhas[2], Heloysa M. C. Andrade[1,*].

[1] Laboratório de Catálise e Materiais, Depto. Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. R. Barão de Jeremoabo, s/n, Campus de Ondina, Salvador – BA, 40170-290.

[2] Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado da Bahia. R. Silveira Martins, 2555, Cabula, Salvador – BA, 41195-001.

** handrade@ufba.br*

Resumo-Abstract

Um catalisador automotivo, retirado de um veículo de passeio movido à gasolina, com 123.279 km rodados, foi dividido em 12 amostras. A amostra cuja aparência sugeria estar mais contaminada por depósitos carbonáceos foi caracterizada por DRX, FRX, MEV e TG, visando determinar a importância do coqueamento no mecanismo de desativação do catalisador. Apesar da aparência enegrecida, a formação de coque não parece ser relevante. A extração em fluido supercrítico com uma mistura CO_2/CH_3OH é uma metodologia adequada para remoção do coque. Contudo, a formação de fosfato de cério parece ser a principal rota de desativação.

An automotive catalyst from a gasoline fueled vehicle, after 123,379 km, was removed and divided in 12 samples. The sample which appearance suggested to be more contaminated with carbonaceous material was characterized by XRD, XRF, SEM and TGA, aiming to determine the importance of coking in the deactivation mechanism. Despite the blackened appearance, coke formation seems not to be relevant. Supercritical fluid extraction with CO/CH_3OH is an adequate method for coke remotion. However, cerium phosphate formation was envisaged as the main deactivation route.

Introdução

Os estudos da desativação e da regeneração dos catalisadores automotivos têm se tornado primordial, tanto por razões econômicas, quanto ambientais. As principais causas de desativação de um catalisador automotivo são o envenenamento, a perda de espécies ativas, a redução da superfície ativa por sinterização e a deposição de fases inativas (1). Dentre estas fases, podem se destacar a fuligem e o coque, como principais causadoras da desativação por bloqueio dos canais do monólito e diminuição do acesso das moléculas poluentes às fases ativas.

Apesar de vários estudos sobre os processos de desativação e regeneração de catalisadores automotivos serem encontrados na literatura, nenhum enfoca os catalisadores monolíticos empregados no Brasil, tendo em vista a composição química da gasolina nacional e o emprego do álcool em diversas proporções neste combustível.

Neste trabalho, um catalisador automotivo usado em um automóvel nacional foi caracterizado, visando avaliar a extensão da deposição de coque e propor metodologias adequadas para sua remoção, como estudo inicial do processo de regeneração.

Experimental

Amostragem do catalisador automotivo.

Um catalisador automotivo de um veículo de passeio, modelo 1997/1998, operando com motor a gasolina 1.8, foi retirado em 30/outubro/2004, com 123279 km rodados. O monólito da porção terminal foi seccionado longitudinalmente em duas metades, e cada uma destas metades foi dividida em 6 porções, originando um total de 12 amostras, conforme mostrado na Figura 1, e denominadas HP1, HP2, HP3 e assim sucessivamente.

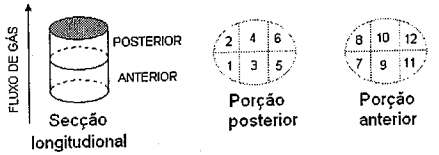


Figura 1: Plano de amostragem.

Remoção de coque e fuligem.

A amostra HP5, que apresentava-se mais enegrecida, foi submetida aos seguintes tratamentos para remoção do coque e fuligem: i) extração em Soxhlet com diclorometano; ii) extração Soxhlet com uma solução aquosa de ácido acético a 5%; iii) extração Soxhlet com uma solução aquosa de ácido oxálico a 5%; iv) refluxo com uma solução de ácido oxálico a 5%; v) extração em fluido supercrítico, utilizando CO_2 puro; e vi) extração em fluido supercrítico utilizando uma mistura CO_2/CH_3OH.

Caracterização das amostras.

As diversas porções da amostra HP5, antes e após os tratamentos para remoção de coque, foram caracterizadas por difratometria de raios-X (Shimadzu XRD6000); fluorescência de raios-X (Shimadzu XRF1800); área específica pelo método BET (Micromeritics ASAP 2020 V1.04G); termogravimetria (Shimadzu TA-50WSI) e microscopia eletrônica de varredura (Shimadzu SS550).

Resultados e Discussão

Apesar da aparência escurecida, o difratograma de raios-X da amostra HP5 não apresenta nenhum pico referente às fases carbonáceas, indicando que estas são amorfas aos raios-X. Apenas picos referentes à cordierita, empregada como suporte monolítico, e ao óxido de cério foram identificados. Não se pode descartar a formação de $CePO_4$, cujos picos se sobrepõem aos picos mais intensos da fase cordierita. As demais fases esperadas com base na análise elementar não apresentaram picos no difratogramas de raios-X, sugerindo que estão bem dispersos, na forma de partículas menores que 10 nm, ou que houve perda de fases ativas.

Os resultados da análise elementar da amostra HP5 por fluorescência de raios-X revelam teores de alumina, sílica e óxido de magnésio, coerentes com o suporte de cordierita. A platina é a principal fase ativa identificada (0,94% em PtO_2). O óxido de cério é o principal promotor, sendo lantânio e gadolínio encontrados em menores teores. O enxofre residual (0,72%) é originário da gasolina. Os teores de Ca, Zn e P são originários dos óleos lubrificantes. O alto teor em P_2O_5 (7,65%) sugere que houve formação de fosfato de cério, considerado o principal responsável pela desativação dos catalisadores automotivos (2). A presença de metais, tais como Cu, Fe e Ti deve-se principalmente ao desgaste das partes metálicas do motor. Não foi possível detectar os teores de material carbonáceo por esta técnica.

A Figura 1 apresenta uma micrografia de um fragmento do monólito, retirado da amostra HP5, com aumento de 40 vezes. É possível observar os canais do suporte de cordierita, sobre o qual estão depositadas partículas de tamanhos variados das demais fases.

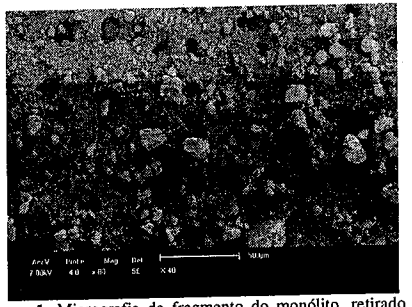


Figura 1. Micrografia de fragmento do monólito, retirado da amostra HP5, com aumento de 40 vezes.

A curva termogravimétrica da amostra HP5 revela uma perda de massa de 1,07%, em uma única etapa entre 25 e 1000°C, indicando que, apesar da aparência escurecida, o teor de material carbonáceo é muito pequeno. Dentre os tratamentos para remoção do coque, apenas a extração em fluido supercrítico com a mistura CO_2/CH_3OH mostrou-se eficiente na redução do teor de coque de 1,07% para 0,47%.

Conclusões

Os resultados parciais indicam que a formação de coque parece não desempenhar papel relevante na desativação do catalisador automotivo, contudo a remoção do coque presente pode ser realizada por extração em fluido supercrítico com a mistura CO_2/CH_3OH. A formação de $CePO_4$ é a rota mais provável de desativação do catalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem à RECAT – Rede Cooperativa de Catálise do Norte-Nordeste, projeto 11-09.

Referências Bibliográficas

1. T. N. Angelidis; V. G. Papadakis. *Appl. Catal. B.* **1997,** *12,* 193.
2. L. Xu; G. Guo; D. Uy; A. E. O'Neill; W. H, Weber; M. J. Rokosz, R. W. McCabe. *Appl. Catal. B.* **2004,** *50,* 113.

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

Preparação de catalisadores de nanopartículas de maghemita suportadas em γ-alumina a partir de fluidos magnéticos

Thiago G. Rosa[1], Márcia de Souza Ramos[2], Luiz Carlos P.Fernandes Júnior[2], Emília C. D. Lima[1], e Maria do Carmo Rangel[2]

[1]Instituto de Química. Universidade Federal de Goiás. Campus Samambai. C.P. 131 74001-970. Goiânia, Goiás, Brazil. elima@química.ufg.br
[2]Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. Campus Universitário de Ondina, Federação. 40 170-280, Salvador, Bahia, Brazil. E-mail: mcarmov@ufba.br

Resumo-Abstract

Os catalisadores comerciais da reação de deslocamento com vapor d´água (WGSR) usados em altas temperaturas são óxidos de ferro dopados com cromo. Uma alternativa atrativa para se preparar catalisadores à base de óxido de ferro puros é estabilizar as nanopartículas de óxido de ferro em suportes, de modo que não seja necessário um promotor. Este trabalho aborda a preparação de catalisadores à base de nanopartículas de maghemita, suportada em γ-alumina, utilizando fluidos magnéticos contendo partículas de maghemita com tamanho médio de 9 nm, que foram posteriormente depositadas sobre a γ-alumina. Foram preparadas amostras com diferentes teores de ferro. Observou-se que os catalisadores foram ativos na WGSR, sendo a amostra com o teor mais elevado de ferro a que apresentou a maior atividade.

The commercial catalysts of the water gas shift reaction (WGSR) used in high temperatures are chromium-doped iron oxides. An attractive option to prepare pure iron oxide-based catalyst is to stabilize the iron oxide nanoparticles on supports so that the catalysts do not need a textural promoter. This work deals with the preparation of pure alumina-supported maghemite (γ-Fe_2O_3) nanoparticles in the WGSR. The catalysts were prepared using magnetic fluids containing maghemite nanoparticles with mean size of 9 nm, which were further deposited on γ-alumina. Samples with different iron contents were prepared. It was found that the catalysts were active in WGSR, being the sample with the highest amount of iron those which showed the highest activity.

Introdução

A reforma a vapor de gás natural é a principal rota para produzir hidrogênio de alta pureza para aplicações comerciais. Nos últimos anos, a reação tem recebido grande atenção devido à sua importância na produção de hidrogênio para uso em células a combustível. Entretanto, a reação também produz óxidos de carbono, que podem envenenar a maioria dos catalisadores de hidrogenação. Por essa razão, em processos industriais, o efluente do reformador é submetido a uma outra etapa, em que o monóxido de carbono é convertido a dióxido de carbono, em uma reação de deslocamento com vapor d´água. Esta reação é reversível e moderadamente exotérmica, sendo favorecida por baixas temperaturas e excesso de vapor. Entretanto, para se obter conversões viáveis, do ponto de vista econômico, são necessárias altas temperaturas. Por isso, na maior parte das plantas industriais, esse processo é conduzido em dois estágios: o primeiro deles exige temperaturas superiores a 350°C (*high temperature shift reaction* ou reação de HTS) e o segundo ocorre em temperaturas de cerca de 200°C (*low temperature shift*, ou reação de LTS). Na reação de HTS são empregados, comercialmente, catalisadores à base de óxidos de ferro, que possuem diversas vantagens, como baixo custo e alta resistência à desativação. Porém, eles também possuem cromo em suas composições, que atua como promotor textural. Dessa forma, há a necessidade de se desenvolver novos catalisadores à base de óxido de ferro isentos de cromo e, conseqüentemente, de fácil descarte. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é preparar catalisadores à base de nanopartículas de maghemita, suportada em γ-alumina, utilizando fluidos magnéticos como precursores da fase de óxido de ferro.

Experimental

Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foram sintetizadas através da precipitação de íons Fe^{2+} em meio

alcalino, e posteriormente oxidadas a hematita (Fe_2O_3) [1]. Foram preparadas suspensões aquosas das nanopartículas promovendo-se a peptização das mesmas por repulsão eletrostática, através da quimissorção de íons H^+ na superfície das nanopartículas [2]. As dispersões aquosas de nanopartículas magnéticas (nesse caso, de maghemita em meio ácido) são denominadas fluidos magnéticos iônicos.

Os suportes de alumina (γ-Al_2O_3) foram preparados através de tratamento térmico de pseudoboemita a 500 °C. Alíquotas do suporte foram dispersas nos fluidos magnéticos diluídos, para a adsorção das nanopartículas no suporte. O excedente do fluido foi separado por filtração, e o filtrado foi seco em estufa a 120 °C. Em seguida, o sistema foi submetido a tratamento térmico a 250 °C para a decomposição de contra-íons como NO_3^- e NH_4^+ empregados na síntese das nanopartículas. Os suportes e os catalisadores, foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X, medida de área superficial específica e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A atividade catalítica foi avaliada em um microreator de leito fixo, operando a 1 atm e 370°C, usando mistura gasosa constituída por 10% CO, 10% CO_2, 60%H_2 e 20% N_2.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de nanopartículas, do suporte e do catalisador. Observa-se que o difratograma do óxido puro é característico de ferrita cúbica do tipo espinélio, sendo a presença da maghemita confirmada pela ausência de ferro II, determinado por análise química.

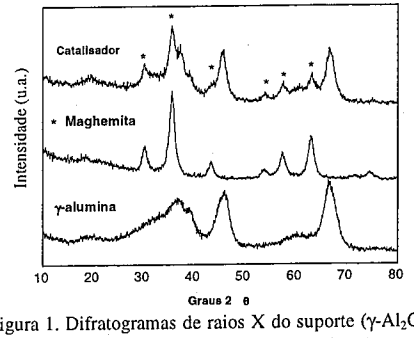


Figura 1. Difratogramas de raios X do suporte (γ-Al_2O_3), fluido seco a 120°C (maghemita) e catalisador.

A Figura 2 mostra uma imagem de TEM, na qual observa-se a presença das nanopartículas sobre o suporte (assinaladas com seta).

A Tabela 1 mostra que o sólido com o teor mais alto de ferro (4%) apresentou área superficial específica mais elevada. Este catalisador foi também o mais ativo, o que pode ser atribuído ao maior número de sítios ativos de

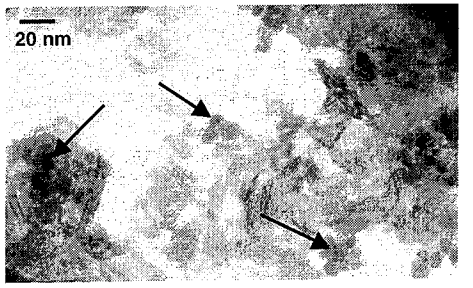


Figura 2. Micrografia TEM de um catalisador contendo 4% de maghemita.

Tabela 1. Teor de ferro, área superficial específica (Sg) e atividade catalítica (a) das amostras obtidas.

Amostra	Teor de ferro (%)	Sg ($m^2.g^{-1}$)	a ($molg^{-1}.s^{-1}$)
Cat 4	4,0	263	$2,9 \times 10^{-5}$
Cat 3	3,0	240	$2,5 \times 10^{-6}$

ferro, disponíveis para a reação. Esta amostra é mais ativa que um catalisador comercial à base de ferro contendo cromo e cobre ($8,0 \times 10^{-7}$ mol. $g^{-1}.s^{-1}$).

Esses resultados mostraram que o método de preparação empregado é promissor para a preparação de catalisadores destinados à reação de deslocamento de monóxido de carbono, com vapor d´água (WGSR), a altas temperaturas.

Conclusões

Nanopartículas de maghemita previamente preparadas e posteriormente suportadas em γ-alumina, a partir de fluidos magnéticos, são cataliticamente ativas na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d´água (WGSR). Isto indica que esse método de preparação é promissor para a obtenção desses catalisadores. O material contendo o teor mais elevado de ferro foi o catalisador mais ativo, devido à maior disponibilidade de sítios para a reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq , FINEP, Funape-UFG e à Oxiteno pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. G.A.Van Ewijk,G.J. Vroege, A.P. Philipse, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 201, 31.
2. P.C. Morais, V.K. Garg, A.C. Oliveira, L.P. Silva, R.B. Azevedo, A.M.L. Silva, E.C.D. Lima , *J. Mag. Mag. Mat.* **2001**, 225. 37.

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

Preparação de Catalisadores de Paládio e Cobre suportados em TiO2

Cristhiane G. Maciel 1*, André L. M. da Silva1, José Mansur Assaf 1

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: criseq@iris.ufscar.br

Resumo-Abstract

Catalisadores de Pd e Cu suportados em TiO_2 foram obtidos por impregnação com excesso de solvente, para aplicação em reações SHIFT e PROX, visando a remoção de CO da corrente de hidrogênio usada na alimentação de células a combustível. A preparação mostrou-se eficiente para obtenção dos catalisadores, obtendo-se sítios redutíveis a baixas temperaturas como observado nos resultados de RTP e pequenas partículas como observados nos resultados de DRX.

TiO_2 supported Pd and Cu catalysts were synthesized by wet impregnation and characterized for application in SHIFT and PROX reactions. The catalysts are reducible at low temperatures as observed in the results of TPR and small particles were formed as observed in the DRX results.

Introdução

O H_2 é obtido da reforma a vapor (ou autotérmica) de hidrocarbonetos e álcoois e usado na alimentação direta de células a combustível. Os produtos da reforma a vapor do metano contêm cerca de 20% CO_2, 50% H_2, 10% H_2O e 0.5-1% CO. No entanto, o CO é um veneno para os catalisadores da reação eletroquímica que ocorre na célula a combustível, sendo necessária sua redução a níveis menores que 100 ppm (abaixo de 10 ppm quando se usa a membrana PEFC). A reação de deslocamento gás-água (ou reação de *shift), s*eguida pela reação de oxidação preferencial do CO a CO_2 (PROX) é uma das soluções (1-2). Na *shift* reage-se CO com H_2O tendo como produtos principais CO_2 e H_2, enquanto na PROX procura-se evitar a oxidação do H_2 contido na mistura gasosa.

Catalisadores contendo metais nobres como Au (7-8), Pt (9-10) e Pd (2-5) têm sido estudados para a PROX a baixas temperaturas. Catalisadores de Pd suportados (3) têm recebido particular atenção, devido à excelente atividade quando comparada à de catalisadores de Pt e Ru suportados. Entre os catalisadores de metais não nobres, o Cu tem exibido atividade significativa na oxidação total do CO (1, 6, 11). O estudo da utilização de CeO_2 e TiO_2 como suportes para metais nobres e também para Cu tem apresentado resultados promissores para o uso destes na reação de PROX (1-6).

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores com 1% Pd/TiO_2 e 5% Cu/TiO_2 foram preparados por impregnação, partindo-se de soluções aquosas de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ e $PdCl_2$, seguida de secagem em estufa por 4 horas e calcinação a 600°C, por 4 horas com fluxo de ar sintético.

Caracterização dos Catalisadores

Os sólidos foram caracterizados por Difração de Raio-X pelo método do pó, em Difratômetro Siemens D5005 com radiação Cu Kα, e faixa de varredura de 10° a 80° (2θ); medidas de RTP (Redução a Temperatura Programada) no equipamento Micromeritcs Chemissorb, com 5% H_2/N_2 como gás redutor e medida de área superficial pelo método BET realizada por adsorção física de nitrogênio, no equipamento Quantachrome 1200 NOVA.

Resultados e Discussão

Difração de Raios-X

O DRX das amostras de TiO_2, Cu/TiO_2 e Pd/TiO_2 calcinados são mostrados na Figura 1.

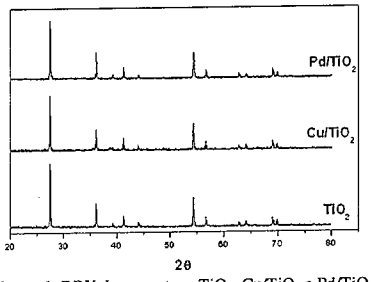


Figura 1. DRX das amostras TiO_2, Cu/TiO_2 e Pd/TiO_2.

O pico de maior intensidade é atribuído à presença da fase Anatase (101) (3,4). As fases PdO e CuO não foram observadas, indicando que estes óxidos estão presentes com tamanhos de partículas menores que 3 nm e finamente dispersos no suporte (4). A obtenção de partículas nanométricas é de fundamental importância para a atividade dos sítios catalíticos da reação de PROX.

Redução a Temperatura Programada – H_2

O RTP-H_2 das amostras são mostrados na Figura 2.

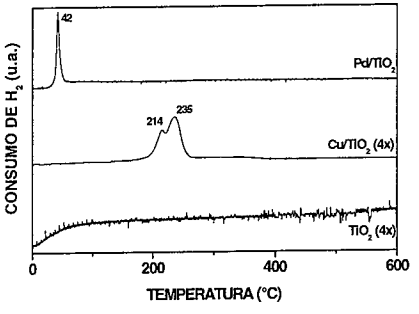


Figura 2. RTP-H_2 dos sólidos TiO_2, Cu/TiO_2 e Pd/TiO_2.

O RTP da amostra individual do TiO_2 não mostrou picos em toda faixa de temperatura experimental. O Pd/TiO_2 mostra um único pico de redução em 42°C, indicando que o PdO se reduz em temperatura próxima à ambiente (4-5). Para o CuO/TiO_2, são observados dois picos de redução a 214°C e 235 °C, sendo o primeiro correspondente a redução da espécie Cu^{+2} para Cu^{+1} e o segundo para cobre metálico que é a fase ativa para a reação de PROX (6).

Medidas de área Superficial pelo método BET

Os ensaios de área metálica, volume de poros e raio médio dos poros estão apresentados na Tabela 1. A área superficial não variou com a impregnação das diferentes espécies de óxidos, como mostra a Tabela 1, mostrando que, nas concentrações utilizadas, estes não provocaram modificações na textura do suporte utilizado.

Tabela 1. Área Metálica, Volume dos Poros e Raio Médio dos Poros dos sólidos Cu/TiO_2 e Pd/TiO_2.

	Área Superficial (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Raio médio de poros (nm)
Cu/TiO_2	13,9	0,02	4,0
Pd/TiO_2	14,7	0,03	4,1

Conclusões

O método de preparação mostrou-se eficiente de acordo com os resultados de caracterização obtidos, concordando com dados da literatura.

A análise DRX identificou a fase Anatase nas três amostras analisadas e indicou que o PdO e CuO estão finamente dispersos no suporte.

O RTP mostrou que a temperatura de redução dos óxidos é baixa, sendo esta característica importante para o uso destes nas reações de *SHIFT* de baixa temperatura e *PROX*. O suporte não apresentou pico de redução até a temperatura de 600°C.

Referências Bibliográficas

1. P.Ratnasamy, D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, P. Manikandan, R.S. Senthil Kumaran, M. Sachin, V.N. Shetti, *Journal of Catalysis* **2004**, *221, 455*
2. Y.Liu, Q.Fu, M.F. Stephanopoulos, *Catalysis Today* **2004**, *93-95, 241*
3. H. Zhu, Z. Qin, W. Shan, W. Shen, J. Wang, *Journal of Catalysis,* **2004**, *225, 267*
4. J. Xiaoyuan, D. Guanghui, L. Linping, C. Yingxu, Z. Xiaoming, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* **2004,** *218, 187;*
5. U. S. Ozkan, M.W. Kumthekar, G. Karakas, *Catalysis Today* **1998**, *40, 3.*
6. F. Boccuzzi, A. Chiorino, G. Martra, M. Gargano, N. Ravasio, B. Carrozzini, *Journal of Catalysis* **1997**, *165, 129.*
7. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *Journal of Catalysis,* **1993**, *144, 175.*
8. P. Bera, M.S. Hegde, *Catalysis Letter,* **2002,** *79,75.*
9. D.R. Schryer, B. T. Upchurch, J.O. van Norman, K.G. Brown, J. Schryer, *Journal of Catlaysis,* **1990,** *122, 193.*
10. S.E. Golunski, H. A. Hatcher, R. R. Ratjaram, T. J. Truex, *Applied Catalysis B,* **1995**, *5, 367.*
11. W. Liu, M. F. Stephanopoulos, *Journal of Catalysis,* **1995,** *153, 304.*

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

PRODUÇÃO DE ETILBENZENO SOBRE CATALISADORES DO TIPO Pt/KY

Marluce O. Souza[1]*, Javier M. Grau[2], Arnaldo Faro[3] Gustavo Marchetti[4], Guilherme P. M. da Silva Rodrigo V. T. de Alburquerque[5], Maria C. Rangel[5]

1:(DCET I), UNEB, Salvador Bahia, Brasil, E-mail: msouza@uneb.br; 2: (INCAPE), UNL-CONICET, Santa Fe, Argentina. E-mail: jgrau@fiqus.unl.edu.ar;3:(IQ), UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, E-mail: farojr@iq.ufrj.br; 4 (CINDECA), UNLP-CONICET, La Plata, Argentina E-Mail: march@quimica.unlp.edu.ar; 5:(GECCAT), UFBA, Campus Ondina, 41170280, Salvador Bahia, Brasil. E-mail: mcarmov@ufba.br.

Resumo-Abstract

Investigou-se a produção de etilbenzeno na reforma do octano sobre catalisadores de Pt/ZKY com razões Si/Al iguais a 9, 17 e 25. Um catalisador Pt/ZKL foi usado como referência. As concentrações de platina (1%). e de potássio (entre 10 e 12%) estão de acordo com o previsto. Os catalisadores à base da zeólita Y apresentam conversões iniciais próximas a 100%, que diminuíram ao longo do tempo. A amostra com a razão Si/Al= 9 apresentou a maior queda na conversão e o teor mais elevado de coque, seguida daquela com Si/Al= 17 e 2. O aumento na relação Si/Al conduz a um aumento na atividade, seletividade a etilbenzeno e estabilidade, sendo a amostra com Si/Al= 25 a mais promissora. Sua atividade foi superior à de uma amostra à base da zeólita KL.

The production of etylbenzene was investigated for the octane reforming reaction using Pt catalysts supported over KY zeolites. The Si/Al ratio was 9, 17 and 25. Pt supported in KL zeolite was also used for comparison. The concentration of platinumm (1%) and potassium (10-12%) was closer to predicted in all samples. The Y zeolite catalyst showed starting conversion closer to 100%. The sample with Si/Al 9 ratio showed great decrease in the conversion and larger amount of coke, followed by sample with Si/Al 17 and 25 ratio. The increase in the Si/Al ratio improve the catalytical activity, selectivity and stability. The Si/Al 25 ratio is the most promising sample. Its activity was higer in comparison with KL zeolite.

Introdução

O etilbenzeno (EtBz) é um importante intermediário químico usado na produção do estireno, monômero do poliestireno. Comercialmente, a principal via de obtenção do EtBz é a alquilação de benzeno e etileno. A seletividade deste processo é elevada, mas ele apresenta a desvantagem do alto custo da matéria-prima, oriunda da reforma da nafta e desidrogenação do gás natural

Uma outra via de obtenção do EtBz,a desidrociclização direta do octano pode ser uma alternativa conveniente, quando se emprega um catalisador de platina suportada em zeólita L modificada com cátions alcalinos [1]. Neste caso, a produção de compostos aromáticos é otimizada quando se empregam catalisadores do tipo Pt/KL e hidrocarbonetos na faixa de C6-C9 [2]. Uma possível explicação para as elevadas atividade e seletividade desses sólidos relaciona-se a parâmetros estruturais como forma e dimensão dos canais. Na estrutura das zeólitas KL as parafinas migram de forma paralela ao eixo do canal favorecendo a adsorção do hidrocarboneto sobre o centro metálico em um carbono terminal [1, 3]. Por outro lado, as dimensões das cavidades favorecem a ciclização [3]. Observou-se,entretanto, que em Pt/ZKL a capacidade aromatizante de n-parafinas diminui com o aumento da cadeia carbônica, sendo importante investigar catalisadores de platina suportados em zeólitas com cavidades maiores do que aquelas apresentadas pela zeólita L, como por exemplo a zeólita Y. Dessa forma, neste trabalho investigou-se a produção de EtBz, a partir da reforma do octano, sobre catalisadores de Pt/ZKY com diferentes relações Si/Al. Um catalisador de platina suportado em zeólita KL foi usado como referência.

Experimental

As zeólitas do tipo KL comercial (SK-45 de Union Carbide, Si/Al: 3) e do tipo KY sintetizadas em laboratório (Si/Al = 9, 17 e 25) foram aquecidas sob vácuo (10^{-5} torr) a 400°C por 4h, para eliminar a água adsorvida nos canais e cavidades e permitir a penetração do precursor de platina nas suas estruturas. Em seguida as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e impregnadas com uma solução de $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ para obter sólidos com 1% Pt, ainda sob vácuo (10^{-5} torr). Após adição de toda a solução, um período de estabilização de 12h e secagem a 120°C sob vácuo, os suportes impregnados foram calcinados sob fluxo de ar (100 cm^3/min.g) por 4h, a 350°C e reduzidos com hidrogênio (20 cm^3/min.g) por 3h a 500°C. Os sólidos foram, então, resfriados sob fluxo hidrogênio até a temperatura ambiente e pressurizados com nitrogênio durante 15 min. As amostras foram caracterizadas por absorção atômica, medida da área superficial específica e de porosidade.

Os catalisadores foram avaliados na reforma de n-octano, (nC8), conduzida a 450 °C, 1 atm , WHSV=3,4 e H_2/nC_8 (molar) =7,3 durante 6 h. Os produtos de reação foram analisados por um cromatógrafo a gás acoplado à saída do reator. Previamente a cada ensaio, o catalisador foi reduzido *in situ*, sob fluxo de hidrogênio, a 450 °C. Após a reação os catalisadores foram analisados por oxidação à temperatura programada (TPO).

Resultados e Discussão

Os teores de platina (aproximadamente 1%),e potássio (entre 10 e 12%). das amostras obtidas estão próximos aos valores previstos. Houve um aumento da área superficial específica com a desaluminação quando a relação Si/Al passou de 9 para 17. Os catalisadores com razão Si/Al= 17 e 25 apresentaram os mesmos valores de área superficial específica (Tabela 1), indicando que nesta faixa, a desaluminização não afetou esse parâmetro.

Comparando-se os resultados de conversão obtidos após 5 e 300 min de reação (Tabela 1), observa-se que os catalisadores à base da zeólita Y apresentam conversões iniciais próximas a 100%, que diminuíram ao longo do tempo. A amostra com a razão Si/Al= 9 apresentou a maior queda na conversão e o teor mais elevado de coque, seguida daquela com Si/Al= 17 e 25, indicando que a desaluminização favorece a estabilidade do catalisador. Essa amostra apresentou um comportamento similar àquela baseada na zeólita KL. A distribuição de produtos mostra que, aumentando-se a razão Si/Al, a quantidade de compostos C1 cresce, indicando um aumento da atividade de hidrogenólise; o oposto se verifica com a atividade inicial de craqueamento. Por outro lado, nota-se uma diminuição da atividade de isomerização, evidenciada por uma concentração mais baixa de compostos *i*C4 a *i*C9. Numa tendência geral, com o aumento da razão Si/Al a atividade de desidrocilização aumenta produzindo teores mais elevados de compostos aromáticos. No caso da amostra com a razão Si/Al mais elevada, nota-se uma diminuição da atividade hidrogenolítica, ao longo da reação, levando a um aumento da produção de etilbenzeno e diminuição do teor de benzeno, tolueno e xilenos. Isto pode ser atribuído à atividade hidrogenolítica da platina, que é reduzida ao longo da reação, devido ao depósito de coque. Nas demais amostras, os teores dos compostos C1 mantiveram-se constantes, ao longo da reação, assim como os teores de benzeno, tolueno e xilenos, sugerindo que o depósito de coque, e a consequente atividade hidrogenolítica, ocorreu no início da reação.

A amostra mais promissora foi aquela com razão Si/Al= 25, que apresentou maior conversão e seletividade a etilbenzeno, maior estabilidade e menor depósito de coque. Sua atividade foi superior à de uma amostra à base da zeólita L, usada convencionalmente na produção de etilbenzeno a partir do n-octano.

Tabela 1. Área superficial específica (Sg), teor de carbono (%), conversão (Conv), seletividade, (*S*) a 5 e 300min de reação e queda na conversão após 300 min de reação (Δ Conv)

Catalisador	PtKY9	PtKY17	PtKY25	PtKL
S_g m^2g^{-1}	607	715	716	170
% C	11,9	11,0	2,56	0,72
5 min /300 min				
Conv, %	100/15,9	98,2/40,2	99,9/56,9	66,1/23,6
Δ Conv (%)	84,1	58,0	43,0	42,5
S C_1	2,0/1,8	9,0/8,1	12,2/6,7	7,6/5,1
S C_2-C_7	32,2/19,6	14,3/14,1	10,7/19,7	9,9/7,8
S iC_4-iC_9	17,9/57,6	7,9/36,3	1,3/20,3	12,0/35,1
S Bz+Tol	13,4/2,8	36,4/15,1	53,5/16,6	28,1/16,5
S EtBz	3,1/2,5	6,7/7,7	7,6/16,4	23,4/19,6
S p+m-Xil	23,0/7,5	16,7/6,8	13,3/4,8	3,7/2,1
S o-Xil	7,2/2,5	8,0/6,7	7,3/8,3	9,8/5,4

C1: CH4; C2-C7: n-parafinas; iC4-iC9: isoparafinas; EtBz: etilbenzeno; p, m, o-Xil: para. meta e orto xileno.

Conclusões

Catalisadores do tipo Pt/KY são ativos e seletivos na produção de etilbenzeno a partir do n-octano. O aumento na relação Si/Al conduz a um aumento na atividade, seletividade a etilbenzeno e estabilidade, sendo a amostra com Si/Al= 25 a mais promissora.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq/PROSUL (RESUDEC) e ao UNL e CONICET (Argentina), pelo apoio do trabalho.

Referencias Bibliográficas

1. W.E. Alvarez, D.E. Resasco; Catal. Lett., **1991,** 8, 53.
2. S. Jogpatiwut; P. Sackmduang; T. Rirksomboon; S. Osuwan; D.E. Resaco Mariano *J. Catal.* **2003,** *218,* 1.
3. C. Besoukhanova, J.Guidot, D.Barthomeuf, M. Breysse; J. Bernard; J. Chem. Soc. Faraday **1981**, 77: (1), 1595.

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

Produção de Hidrogênio Através de Reforma a Vapor de Etanol: Utilização de Catalisador de Ni-Cu Suportado em γ-Al_2O_3

Márcio Evaristo da Silva[1], José Luz Silveira[2]*, Luiz Carlos Martinelli Júnior[3]

UNESP - Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – Departamento de Energia
Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333 – Guaratinguetá – SP
CEP: 12516-410; Tel.: 55-12-31232836
mevaristo@feg.unesp.br[1], joseluz@feg.unesp.br[2], martinelli@feg.unesp.br[3]
www.feg.unesp.br/gose

Resumo - Abstract

O etanol, por ser derivado de biomassa e de fácil armazenamento, é uma fonte estratégica de energia pelo fato do Brasil ter uma grande infraestrutura de produção e distribuição. Sendo utilizado em processos de reforma, o etanol é uma importante fonte de hidrogênio. Este hidrogênio pode ser utilizado no acionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) para gerar energia elétrica limpa. Nesta configuração, o etanol torna-se um vetor energético no País. Este trabalho apresenta um processo de reforma a vapor de etanol que utiliza o catalisador de Ni-Cu suportado em γ-Al_2O_3 para produção de hidrogênio e expõe o desempenho do catalisador, as condições termodinâmicas do processo e o resultado das análises dos produtos de reação gasosos. A composição destes produtos, sem a reação de deslocamento gás-água (*shift*), mostrou-se rica em H_2 e CO_2, 53%mol/mol e 17%mol/mol, respectivamente.

The ethanol is a biomass derived fuel of easy storage, is a strategic source of energy because have a large infrastructure of production and distribution established in Brazil. Being used in reforming process, the ethanol is an important source of hydrogen. The hydrogen can be used in a PEM Fuel Cell generating a clean electric energy. In this point of view, the ethanol becomes an energy vector to the country. This work presents a steam reforming process of the ethanol using NiCu supported in γ-Al_2O_3 for production of hydrogen. It exposes the catalytic performance, the thermodynamic conditions of the process and the result of the analysis of the reaction products. The products composition, without the shift reaction, was shown rich in H_2 and CO_2, 53%mol/mol and 17%mol/mol, respectively.

Introdução

O etanol como fonte de hidrogênio tem várias vantagens comparadas a outro "combustível primário". O maior diferencial ambiental do etanol está na sua origem renovável. Pode ser extraído da fermentação do açúcar da cana, com reconhecido potencial para seqüestrar carbono da atmosfera, o que lhe confere grande importância no combate global às substâncias que agravam o efeito estufa (1-4). O hidrogênio produzido pela reforma do etanol pode então ser considerado um bio-hidrogênio. (1)

Experimental

Sistema de Reforma a vapor de etanol.

Entre os vários processos e combustíveis primários que tem sido proposto para a produção de hidrogênio a reforma a vapor de etanol é um processo que se mostra bastante viável (5). A Fig. 1 mostra um esquema com os componentes do sistema de reforma a vapor de etanol proposto.

Os três componentes principais do sistema de reforma do etanol são o vaporizador, reformador – processador de combustível - e o reator *shift* (reator catalítico de troca água-gás). A reação catalítica global de produção de hidrogênio a partir do etanol corresponde à formação de 6 moles de hidrogênio por mol de etanol consumido, conforme mostra a estequiometria da Eq.(1).

$$C_2H_5OH_{(g)} + 3H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)} + 6H_{2(g)} \qquad (1)$$

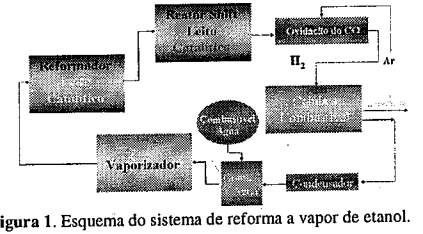


Figura 1. Esquema do sistema de reforma a vapor de etanol.

Resultados e Discussão

O desempenho do catalisador proposto pode ser verificado através da **Figura 2**, proposta por Marin (2004), o qual apresenta que o ponto de mais alta atividade catalítica para reforma a vapor do etanol e maior seletividade para a produção de hidrogênio ocorre a 613°C. Trabalhando nesta temperatura, atingiu-se uma concentração molar de hidrogênio da ordem de 68% e concentrações de monóxido de carbono em aproximadamente 6%, numa situação em que os reagentes foram associados em sua proporção estequiométrica.

No ensaio experimental realizado, almejando a produção de hidrogênio através da reforma a vapor de etanol, observou-se um tempo médio de cerca de uma hora para estabelecer-se o regime de operação do sistema de reforma a vapor. Atingidas as temperaturas de operação, iniciou-se o bombeamento da mistura volumétrica (água/EtOH na proporção de 0,95/1),de tal forma que o vaporizador foi alimentado numa vazão de 120 g/h, de modo a obter-se teoricamente 0,7 N.m³/h de hidrogênio.

A Tabela 1 mostra o resultado da análise cromatográfica dos produtos de reação obtido no ensaio experimental do sistema de reforma a vapor de etanol. A análise foi realizada num cromatógrafo configurado com colunas de peneira molecular e porapak, utilizando para quantificação o método externo com auxílio de misturas-padrão

Conclusões

No início do ensaio, obteve-se uma produção de hidrogênio na faixa de 50% mol/mol, enquanto que após 4 e 6 horas de ensaio atingiu-se uma maior produção de hidrogênio e uma suave diminuição na formação de CH4, respectivamente, nas faixas de 53% mol/mol e 17% mol/mol, devido a maior estabilização térmica do sistema de reforma. Os resultados são satisfatórios considerando que a quantidade de CO encontra-se na faixa verificada por outros pesquisadores e deverá ser eliminada pelo reator shift em desenvolvimento no laboratório UNESP – Campus Guaratinguetá. Portanto, pode-se concluir que através da reforma a vapor de etanol, utilizando-se NiCu / γ-Al2O3 é possível obter um gás de síntese rico em hidrogênio.

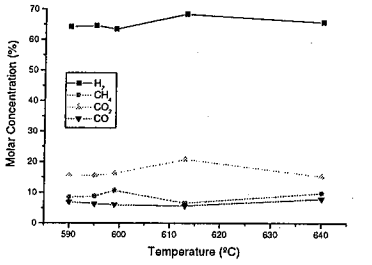


Figura 2: Desempenho do catalisador NiCu / γ-Al_2O_3 na reforma a vapor do etanol (6-7).

Tabela 1: Resultado da análise do gás de síntese do processo de reforma a vapor de etanol

Concentrações analisadas (% mol/mol)						
Ensaio	**H_2**	**CO**	**CH_4**	**CO_2**	**O_2**	**N_2**
1	50,3	9,2	18,6	17,5	0,6	0,9
2	49,5	12,2	18,1	15,7	0,5	0,9
3	53,2	7,5	17,4	19,5	0,4	0,8
4	52,9	4,9	17,1	18,9	0,4	0,7
5	53,0	10,0	17,3	17,0	0,4	0,7
6	52,7	10,1	17,1	16,9	0,7	1,6

Referências Bibliográficas

1. Silva, M. E., Souza, A. C. C., Silveira, J. L., Sosa, M. I. in 10th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, Rio de Janeiro, **2004**, V.1,1-11.
2. LF. Brown; J. Hydrogen Energy 2001;26:381–97.
3. S. Freni; J. Power Sources, **2001**;94:14–9.
4. AN. Fatsikoatas, DI. Kondarides, XE. Verykios; Chem Commun; **2001**;851–2.
5. AN. Fatsikoatas, DI. Kondarides, XE. Verykios;. Catalysis Today; 75; **2002**; 145–155
6. Marin N., A.J. et al. in International Conference on New and Renewable Energy Technologies for Sustainable Development, Évora, Portugal, **2004**.
7. Marin N., A.J. et al.; Relatório Técnico: P&D ANEEL CEMIG nº 1192/2003. Campinas, **2004**.

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

Síntese e Estudo Catalítico de um Novo Complexo Mononuclear de Cu (II)

Maria Carolina Esmelindro[1*], Octávio A. C. Antunes[1], Cláudio Dariva[2], Marcela Caovilla[2] Christiane Fernandes[3], Josane A. Lessa[3], Adailton J. Bortoluzzi[4].

[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.ufrj.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.*

Introdução

Metaloenzimas são metalobiomoléculas que apresentam pelo menos um ion metálico em sua estrutura ou sítio ativo. A literatura aponta que é possível sintetizar complexos com atividade catalítica similar às exibidas pelas metaloenzimas (1). O cobre faz parte do sítio ativo de diversas enzimas que desempenham papéis fundamentais em sistemas vivos. As funções das enzimas que contém cobre em seu sítio ativo são variadas: transporte de oxigênio, oxigenação e oxidação de substratos orgânicos (2). A importância dos íons cobre como catalisadores tanto em sistemas enzimáticos como em sistemas químicos não-enzimáticos é bem conhecida. Devido a estas importantes funções apresentadas pelas metaloenzimas de cobre, o desenvolvimento de compostos de coordenação que possam ajudar a elucidar propriedades como a estrutura do sítio ativo e mecanismo de ação destas enzimas têm despertado o interesse de pesquisadores. Além disso, os complexos de cobre já sintetizados têm sido utilizados com sucesso em processos hidrolíticos e oxidativos (3,4).

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar um complexo de cobre como modelo para oxidases de cobre e investigar a atividade catalítica deste complexo frente ao benzeno.

Experimental

Síntese do ligante

O ligante bis(2-metiltienil)-1,2-etilenodiamina (BMTEA), foi sintetizado conforme descrito na literatura (5).

O complexo foi preparado através da reação entre $CuCl_2.2H_2O$ e o ligante BMTEA, em metanol, obtendo-se um sólido azul. O complexo foi recristalizado em metanol/ acetonitrila (1:1), obtendo-se cristais azuis-escuros. Rendimento: 80%.

Testes Catalíticos

As reações de oxidação do benzeno foram realizadas empregando o complexo de cobre sintetizado como catalisador. Os solventes utilizados foram diclorometano (CH_2Cl_2) e acetonitrila (CH_3CN) e como oxidante foi usado peróxido de hidrogênio (H_2O_2-30% em água).

Durante as reações, foi avaliada a influência das seguintes variáveis: temperatura (25 a 40°C), tipo de solvente (CH_2Cl_2 e CH_3CN), quantidade de catalisador ($7x10^{-4}$ a $1,5x10^{-3}$ M) e quantidade de oxidante (0,385 a 0,77 M). O tempo de reação foi estabelecido em 8 horas. As reações foram analisadas por cromatografia gasosa, onde utilizou-se uma coluna DB-Wax (30 m, 0,25 mm, 25 mm). A rampa de aquecimento empregada foi: 40°C a 48°C (2°C/min), 48°C a 100°C/min (10°C/min) e 100°C a 175°C (12°C/min).

Resultados e Discussão

Síntese e Caracterização

Através das análises de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio e de carbono, foi possível confirmar a estrutura do ligante a qual está de acordo com aquela publicada por Sharma e Kan (5).

O complexo $[Cu(BMTEA)_2Cl]$ foi caracterizado inicialmente por espectroscopia de infravermelho e eletroquímica, estes estudos indicaram a obtenção de um complexo mononuclear de cobre. Posteriormente, este complexo teve sua estrutura confirmada através de difração de raios X de monocristal, a qual é apresentada na Figura 1.

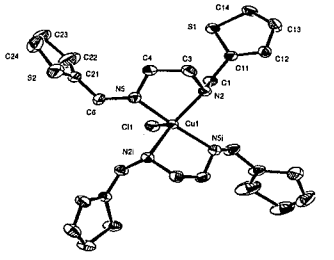


Figura 1. ZORTEP para o complexo $[Cu(BMTEA)_2Cl]$.

Tabela 1. Oxidação do benzeno catalisada pelo complexo $[Cu(BMTEA)_2Cl]$.

Exp.	Quantidade Cat. (M)	Quantidade Oxidante (M)	T (°C)	Tipo de Solvente	Fenol[a] (%)	p-benzoquinona[b] (%)
1	$7x10^{-4}$	0,77	25	CH_3CN	1,91 ± 0,16	4,13 ± 0,56
2	$7x10^{-4}$	0,385	25	CH_2Cl_2	-	-
3	$7x10^{-4}$	0,77	40	CH_2Cl_2	0,11 ± 0,02	-
4	$7x10^{-4}$	0,385	40	CH_3CN	0,67 ± 0,04	1,45 ± 0,102
5	$1,5x10^{-3}$	0,77	25	CH_2Cl_2	0,23 ± 0,02	-
6	$1,5x10^{-3}$	0,385	25	CH_3CN	1,06 ± 0,02	2,15 ± 0,06
7	$1,5x10^{-3}$	0,77	40	CH_3CN	2,53 ± 0,12	7,24 ± 0,05
8	$1,5x10^{-3}$	0,385	40	CH_2Cl_2	0,33 ± 0,08	-
9	$1x10^{-3}$	0,5	32,5	CH_3CN/CH_2Cl_2	0,12 ± 0,06	-

[a]mol de fenol/mol of benzeno.
[b]mol de p-benzoquinona/mol of benzeno.

A estrutura de raios X indica a formação de um complexo mononuclear de cobre. Neste complexo o centro metálico apresenta-se pentacoordenado, estando coordenado a quatro átomos de nitrogênio amínicos do ligante BMTEA e a um ânion cloreto.

Testes Catalíticos

Na Tabela 1 estão apresentadas as condições experimentais e as conversões obtidas com o complexo $[Cu(BMTEA)_2Cl]$. O catalisador mostrou-se ativo na oxidação do benzeno. Na condição experimental 7, em temperatura de 40 °C, empregando maiores quantidades de oxidante e catalisador (0.77 mol/L e 1,5x10-3 mol/L, respectivamente) e usando acetonitrila como solvente, observa-se um rendimento mais significativo que nas outras condições experimentais. As reações realizadas com diclorometano como solvente não apresentaram conversões em p-benzoquinona e apresentaram baixas conversões em fenol.

Conclusões

O complexo mononuclear de cobre (II) $[Cu(BMTEA)_2Cl]$ foi sintetizado, caracterizado e sua atividade catalítica foi avaliada em reações de oxidação do benzeno. O complexo se mostrou ativo oxidando benzeno em fenol e p-benzoquinona. Estes resultados mostram que o complexo sintetizado pode ser considerado um bom modelo estrutural e funcional para oxidases de cobre.

Agradecimentos

CAPES (PROCAD), CNPq e FAPERJ.

Referências Bibliográficas

1. M. Costas; K. Chen; L. Que, Jr. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200, 517.
2. H. Sigel; *Metal Ions in Proteins*, Marcel Dekker, Ed.; New York, **1981**.
3. Y. Wang; T. D. P. Stack *J. Am. Chem. Soc.* **1996** 118, 13097.
4. M. R. Malachowski; H. B. Huynh ; L. J. Tomlinson; R. S. Kelly *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995** 31.
5. V. Sharma; M. S. Y. Khan *Eur. J. Med. Chem.* **2001**, 36, 651.

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

Zirconia estabilizada com ítria pelo método dos precursores polimericos: Caracterização

Adriano A. Rabelo[1*], Dulce M. A. Melo[2], Antonio E. Martinelli[1], Marfran C. Macedo[1], Rubens M. Nascimento[1]

(1) Departamento de Engenharia Mecânica/Laboratório de Engenharia de Materiais
(2) Departamento de Química/Laboratório de Química Inorgânica
UFRN, C.P. 1524, 59072-970, Natal – RN

Resumo-Abstract

A zircônia cúbica estabilizada (YSZ) com ítria deve ser estável química e estruturalmente para aplicações em SOFC. O objetivo deste trabalho foi o de utilizar uma variação do método Pechini para obtenção de eletrólitos de YSZ. Este processo possibilita uma distribuição homogênea dos metais com estequiometria desejada após a pirólise. Os pós de zircônia obtidos foram calcinados com patamares de temperaturas de 300, 400 até 500 °C por 2 h e então caracterizados por DRX, TG, DTA e distribuição de tamanho de partículas. Os resultados revelaram que houve a formação da fase desejada com tamanho médio de cristalito da ordem de 3,9 nm. A área superficial específica obtida foi de 88 m^2/g. A distribuição de tamanho de partículas mostrou que podem ser necessários procedimentos especiais para eliminar os aglomerados remanescentes nos pós e portanto para uma melhor dispersão das partículas em suspensões precursoras de filmes finos.

The yttria stabilized cubic zircônia should to be stable chemistry and structurally for applications in SOFC. The main goal of this work is to make use of a Pechini method variation to obtain the electrolyte of yttria stabilized zirconia. Such process makes possible a homogeneous distribution of cations in molecular level on the polymeric structure and with desired stoichiometry after the pyrolysis. The powders of zirconia obtained was calcined on landing temperatures of 300, 400 until 500 °C for 2 hours and then characterized by DRX, TG, DTA and particles size distribution. The results showed that was a formation of the desired phase with crystallite size average on order of 3,9 nm. The specific surface area was of 88 m^2/g. The particles size distribution showed that we need specials procedures to avoid agglomeration of the powders and therefore for one better dispersion of particles in precursory suspensions of fine films.

Introdução

A zircônia cúbica estabilizada com ítria (YSZ) deve apresentar estabilidade e compatibilidade estrutural em aplicações de SOFC. O objetivo deste trabalho foi o de utilizar uma variação do método Pechini (2) para obtenção de eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria, visando boa distribuição homogênea dos cátions e com estequiometria desejada após a pirólise.

Experimental

Zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (8YSZ) foi sintetizada com base no método dos precursores poliméricos tipo Pechini. Os materiais de partida utilizados foram: soluções de nitrato de ítrio, isopropóxido de zircônio, ácido cítrico, água destilada e etilenoglicol. A proporção metal: ácido cítrico usada foi 1 : 3, e ácido cítrico/etilenoglicol 60:40. O citrato de zircônio foi submetido à agitação mecânica e aquecido até 90°C em ar. O etilenoglicol foi adicionado ao sistema mantendo-se o aquecimento por 2h até a obtenção de uma resina. A mesma foi submetida a tratamento térmico 300 °C/2h a 10°C/min. O "poof" foi desagregado em almofariz e moído por 2h com álcool isopropílico em moinho planetário e peneirado em malha ABNT 200. Posteriormente este pó foi submetido a um tratamento térmico com patamares de 2h a 300, 400 e 500°C ao ar em 3°C/min, sendo novamente desaglomerado no moinho planetário, secado com jato de ar e peneirado em malha ABNT 200.

Os pós foram caracterizados por DTA/TG em ar a 10°C/min, entre 30 e 1000°C. O DRX com varredura angular 2θ entre 10° e 80°, passo de 0,02° , 0,6 s usando radiação monocromática K_α do Cobre (λ = 1.5418Å) obtida com 40 kV e corrente de filamento de 30 mA. A distribuição de tamanho de partículas foi obtida em um granulômetro a laser. A área superficial específica (BET) foi obtida, utilizando-se adsorbato de nitrogênio.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta as curvas das análises TG-DTA obtidas para o pó precursor da fase zircônia estabilizada. A primeira etapa de decomposição térmica ocorre até aproximadamente 200°C e corresponde a desidratação, ocorrendo uma queda brusca em 180°C devido à perda de água estrutural. A segunda

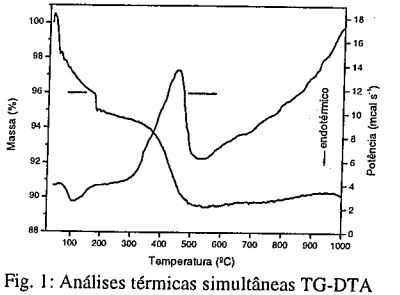


Fig. 1: Análises térmicas simultâneas TG-DTA do pó precursor da fase 8YSZ.

etapa entre aproximadamente 280 e 550°C, refere-se à degradação da resina polimérica e decomposição da matéria carbonácea resultando em 10,5% de perda de massa total para o sistema. A curva DTA mostra os eventos endotérmicos e exotérmicos destas reações.

A verificação da fase cúbica da 8YSZ foi realizada através da comparação com carta padrão JCPDS 48–0224 e está apresentada na Figura 2. Através da equação de Scherrer obteve-se o tamanho médio de cristalito para o pó de 8YSZ sintetizado de 3,9 nm.

A área superficial específica dos pós depois de calcinado é de 88 m^2/g com diâmetro médio de poro, de 35,8Å. Estes valores são relativamente elevados para o método de síntese utilizado comparado com a literatura (4).

A Figura 3 apresenta a distribuição de tamanho de partículas. Os pós de zircônia estabilizada com ítria submetidos às duas moagens, antes e após a calcinação e seguidas de peneiramento em malha ABNT 200, resultou em tamanho médio de partícula de 0,80 μm com distribuição trimodal. A maior banda de concentração de partículas com diâmetro esférico equivalente é 0,65 μm.

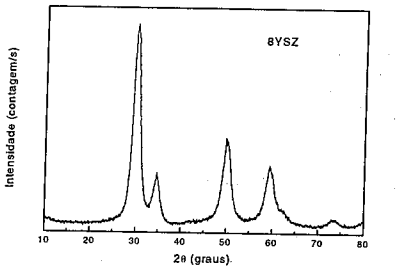


Fig. 2: DRX do pó de 8YSZ calcinado a 600°C.

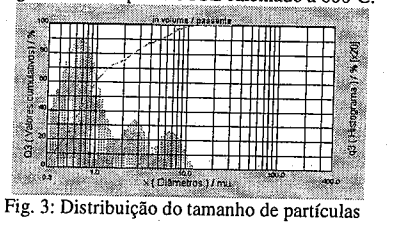


Fig. 3: Distribuição do tamanho de partículas

Este fato pode ser considerado como um indicador da presença de aglomerados remanescentes da moagem separados entre as partículas na região de grossas. Sugere-se que excesso de distribuição na região de finos pode influenciar a estabilidade das suspensões e resultar em aglomeração das partículas primárias.

Conclusões

O método de síntese usado foi satisfatório para a obtenção da zircônia estabilizada com ítria na fase cúbica. O tamanho médio de cristalito calculado foi da ordem de 3,9 nm com área superficial específica 88 m^2/g relativamente alta para o método de síntese em questão. A distribuição de tamanho de partículas mostrou que cuidados quanto aos procedimentos de desaglomeração dos pós podem ser necessários para a dispersão de partículas apropriadas em suspensões precursoras de filmes finos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte da ANP e FAPERN-CNPq (proc. no. 350637/2004-0).

Referências Bibliográficas

1. S. M. HAILE, "Fuel cell materials and components", Acta Materialia, **51** (2003) 5981–6000.
2. M.P. PECHINI,. U.S. Patent 3330697, 1967.
3. CH. LABERTY-ROBERT, et all."Powder synthesis of nanocrystalline ZrO_2– 8%Y_2O_3 via a polymerization route", Materials Research Bulletin, **36** (2001) 2083–2101.

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

Formação do Éter do Etilenoglicol a partir do Óxido de Eteno

Leandro Martins[1], Sílvia S. Maluf[1], Dilson Cardoso[1]*, Valéria P. Vicentini[2]*, Luis H. de Freitas[2], Veber P. F. Pereira[2].

*1- LabCat (Laboratório de Catálise), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis (SP-310), Km 235, 13565-905 – São Carlos – SP. *dilson@power.ufscar.br.*
*2- Oxiteno S.A. Indústria e Comércio, Av. Ayrton Senna da Silva, 3001, 09380-440 - Mauá – SP. *valeria.vicentini@oxiteno.com.br.*

Resumo-Abstract

Os produtos resultantes da etoxilação do etanol ($C_2H_5O(C_2H_4O)_iH$, $i \geq 1$) apresentam grande interesse comercial. A crescente demanda do mercado pelo monômero EEMEG ($C_2H_5O(C_2H_4O)H$) e a necessidade de diminuir os custos de sua produção faz com que a busca por catalisadores mais ativos e seletivos tenha um papel importante no desenvolvimento de novas tecnologias. Neste trabalho, realizado em parceria entre o DEQ/UFSCar e a empresa OXITENO, são mostrados alguns resultados que apresentam perspectivas de futura aplicação industrial. Hidróxidos do tipo MeOH e peneiras moleculares de diferentes estruturas e composições químicas foram empregados como catalisadores. Os hidróxidos, que foram mais ativos que as peneiras moleculares, apresentaram menor seletividade ao monômero. Já as peneiras moleculares, apesar de serem menos ativas foram muito mais seletivas ao monômero, característica altamente desejada. Alguns catalisadores apresentaram a formação, em pequena quantidade, de sub-produtos, tal como aldeídos e dioxanas, indicando a necessidade de ajustes nas suas composições químicas.

Products resulting from the ethoxylation of ethanol ($C_2H_5O(C_2H_4O)_iH$, $i \geq 1$) are of great commercial importance. The increasing demand of the market for the EEMEG monomer ($C_2H_5O(C_2H_4O)H$) and the need to diminish production costs makes the search for more active and selective catalyst important in the development of new technologies. In this work, a partnership between DEQ/UFSCar and OXITENO Co., are shown some positive results with future perspective of industrial application. MeOH hydroxides and molecular sieves of different structures and chemical compositions were employed as catalysts. The hydroxides, which were more active than the molecular sieves, showed lower selectivity to the monomer. On the other hand, the molecular sieves, despite of their lower activity, were much more selective to the monomer. This last characteristic is highly desired. Some catalysts showed the formation of by-products in low amount, such as aldehydes and dioxins, indicating the need of some adjustments in their chemical compositions.

Introdução

O óxido de eteno (OE) é um intermediário químico utilizado na fabricação de uma grande variedade de produtos, tais como etilenoglicóis, etanolaminas, éteres etílicos hidroxilados e surfactantes não iônicos. A sua demanda mundial anual de 14 milhões de ton vem crescendo em torno de 3%, o que faz com que esse composto químico tenha uma importância econômica relevante para um país. O maior produtor mundial do OE é os Estados Unidos, com uma produção anual de 4 milhões de ton. A produção anual do Brasil é de 312.000 ton (1), sendo a maior de toda a América Latina e realizada pela empresa Oxiteno. Grande parte desta produção é utilizada em reações com álcoois (metanol, etanol e butanol) para a obtenção de éteres mistos do etilenoglicol (60.000 ton/a).

Os éteres do etilenoglicol obtidos a partir da reação do óxido de eteno com o etanol (Equação 1, $R = C_2H_5$) encontram diversas aplicações, sendo que as mais importantes são: os éteres do mono-etilenoglicol (EEMEG) e o do di-etilenoglicol (EEDEG), utilizados como solventes de resinas naturais e sintéticas e, também, na formulação de tintas, vernizes e fluidos de freio. A presença dos grupos funcionais éter e uma hidroxila em uma mesma molécula fornecem aos éteres de etilenoglicol uma característica ideal de solvência. Os éteres do di-etilenoglicol e tri-etilenoglicol (EETEG), pelo seu elevado ponto de ebulição e baixo ponto de congelamento, são especialmente adequados à formulação de fluidos de freio.

(1)

A Tabela 1 mostra a fórmula dos principais derivados do óxido de eteno na reação com o etanol e suas siglas usuais.

Tabela 1. Fórmula dos principais produtos da reação do óxido de eteno com o etanol e suas siglas.

i	Fórmula	Sigla
1	$C_2H_5OCH_2CH_2OH$	EEMEG
2	$C_2H_5O(CH_2CH_2O)_2H$	EEDEG
3	$C_2H_5O(CH_2CH_2O)_3H$	EETEG

A crescente demanda do mercado pelo monômero EEMEG (Equação 1, $i = 1$), e a necessidade de encontrar processos industriais cada vez mais competitivos, faz com que a busca por catalisadores mais ativos e seletivos tenha um papel importante no desenvolvimento de novas tecnologias (2). Outro fator que tem merecido destaque na busca por novos catalisadores para a etoxilação é o fato de que as configurações padrões atuais de plantas industriais de éteres etílicos de etilenoglicóis consumirem grande quantidade de energia, devido ao grande excesso de um dos reagentes (etanol). A Figura 1 mostra um esquema exemplificado de uma planta química produtora de etilglicóis (3). Neste processo, a mistura do óxido de eteno e etanol é pré-aquecida (≅ 200°C) em um sistema de trocadores de calor antes de entrar, na fase líquida, no reator tubular (4). Após deixar o reator, a mistura de produtos é purificada através da passagem por uma coluna de destilação a baixa pressão.

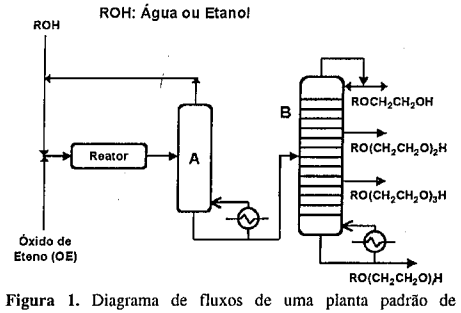


Figura 1. Diagrama de fluxos de uma planta padrão de etilenoglicóis ($R=C_2H_5$): (A) Coluna de expansão súbita (*Flash*); (B) Coluna de destilação.

Nestas condições, a co-produção dos oligômeros é inevitável porque o OE reage mais rapidamente com o etilglicol formado (Equação 1, $R = C_2H_5OCH_2CH_2OH$) do que com o etanol. Industrialmente, a formação desses oligômeros é diminuída alimentando um excesso de etanol (razão Etanol/OE = 5).

Muitos estudos vêm sendo realizados para que esses processos atuais de obtenção do éter etílico de etilglicóis sejam melhorados, tanto no sentido de diminuir o excesso do etanol quanto melhorar a seletividade ao monômero. A maioria dos processos industriais utiliza hidróxidos de metais alcalinos como catalisadores (particularmente KOH). Por outro lado, na literatura têm sido descritos muitos catalisadores, tanto homogêneos quanto heterogêneos, capazes de otimizar a seletividade ao monômero, diminuir a temperatura de reação ou o excesso de etanol. A busca em evitar a formação de subprodutos, facilitada em determinadas condições reacionais, também tem sido citada na literatura uma vez que, dependendo da composição da mistura que sai do reator, o processo para separação dos produtos desejados fica encarecido.

Tendo em vista o exposto, o objetivo deste projeto, realizado em parceria entre o LabCat da UFSCar e a empresa Oxiteno, é o de desenvolver um processo tecnologicamente novo, não disponível no mercado nacional, destinado ao aumento da seletividade do mono-derivado do etanol e uma diminuição nos custos de produção. Os catalisadores heterogêneos empregados são peneiras moleculares (PM) de diferentes estruturas e composições químicas, que sofreram ou não modificação química.

Os recursos financeiros para a realização do projeto são oriundos da Oxiteno e do programa Fundo Verde-Amarelo, da FINEP (Ministério da Ciência e Tecnologia).

Experimental

Ensaios Catalíticos

Os ensaios catalíticos, reação entre o óxido de eteno e o etanol, foram realizados nos laboratórios de pesquisa da Oxiteno (Procat) e a análise dos resultados por participantes do LabCat da UFSCar.

O sistema reacional consiste de um reator do tipo Parr operado em batelada. Os objetos de estudo são a pressão, a temperatura e o tipo de catalisador (de caráter ácido ou básico) de forma a encontrar as variáveis de processo que maximizem a produção do mono-derivado a baixo custo.

Modelo Matemático

Os dados experimentais de etoxilação, que fornecem a composição do meio reacional ao longo do tempo, podem ser caracterizados por parâmetros estimados através do uso de vários modelos teóricos de distribuição de produtos. Esses modelos, baseados no princípio de cinética de reação, são utilizados na determinação dos coeficientes de distribuição de produtos (CDP), os quais permitem prever o consumo do hidroxilado ROH e a seletividade aos homólogos (5).

Existem três funções matemáticas que podem ser utilizadas na determinação dos CDP (5), baseadas em um modelo simples de reações sucessivas entre um reagente hidroxilado ($RO(C_2H_4O)_iH$) e o óxido de eteno. Nas Equações de 2 a 4 são apresentadas as reações com o etanol.

$$C_2H_5OH + OE \xrightarrow{k_0} C_2H_5O(OE)_1H \quad (2)$$

$$C_2H_5O(OE)_1H + OE \xrightarrow{k_1} C_2H_5O(OE)_2H \quad (3)$$

$$C_2H_5O(OE)_iH + OE \xrightarrow{k_i} C_2H_5O(OE)_{i+1}H \quad (4)$$

Nessas equações, k_0, k_1, ...,k_i são constantes de velocidade das reações de etoxilação. Na reação com os hidroxilados, se as constantes de velocidade de reação aumentarem nas sucessivas etapas ($k_0 < ... < k_1 < k_i$), uma quantidade maior de oligômeros será formada já no início da etoxilação e, no final, haverá uma grande quantidade de etanol não convertido, mesmo utilizando uma razão estequiométrica 1:1 (6). Portanto, para a obtenção de etoxilados de baixa massa molecular, o ideal seria que k_0 tivesse o maior valor possível e que k_1 fosse menor que k_0, mas igual ou maior que k_2 e assim por diante, ou seja: $k_0 > k_1 \geq k_2 \geq .... \geq k_i$. Esta situação, no entanto, está distante da realidade, pois na etoxilação na presença de bases, o que se observa é que $k_0 < k_1 \sim k_2 \sim ... \sim k_i$ (6).

Os coeficientes de distribuição de produtos (CDP) são definidos como a razão das constantes de velocidade: $C_1 = k_0/k_1$, $C_2 = k_0/k_2$, ..., $C_i = k_0/k_i$. As frações molares dos homólogos $RO(C_2H_4O)_iH$ são descritas como x_i (ex.: x_0 = etanol e x_1 = EEMEG). O número de moles de OE consumido pode ser obtido através de balanço de material, considerando o número de moles de etoxilados produzidos.

Dentre as três funções matemáticas descritas na literatura (5), a de Weibull e Nycander (Equação 5) foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais. Esta função é baseada na hipótese de que a velocidade da primeira reação (Equação 2), na qual participa um hidroxilado ROH sem um grupo etil-éter $C_2H_4O^-$ (por exemplo, C_2H_5OH), difere cineticamente das reações seguintes (5, 8). Nestas, o grupo etil-éter está sempre presente na forma de $(C_2H_5O(C_2H_4O)_iH)$, conferindo à hidroxila terminal a mesma reatividade. Portanto, o CDP (k_0 / k_i) é um número aproximadamente constante, definido como C. Utilizando o modelo de Weibull-Nycander para baixos valores de razão OE / Etanol, os valores constantes de C, empregando diversos catalisadores, foram obtidos experimentalmente.

$$x_i = \frac{(1/C)^{i-1}}{((1/C)-1)^i} \cdot \left\{ x_0 - (x_0)^{(1/C)} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \frac{1}{j!} \cdot [(1-(1/C)) \cdot \ln(x_0)]^j \right\} \quad (5)$$

Resultados e Discussão

Com o intuito de comparar com o desempenho das peneiras moleculares, hidróxidos do tipo MeOH também foram utilizados como catalisadores. O emprego da catálise homogênea na etoxilação, apesar das dificuldades de separação do catalisador dos produtos da reação, apresenta uma grande vantagem perante a heterogênea. Como nos atuais processos industriais de etoxilação as reações ocorrem em fase homogênea, as novas descobertas para os catalisadores homogêneos poderão ser aplicadas em curto prazo, sem a necessidade de modificações significativas das configurações atuais e de novos investimentos.

Nas Figuras 2 e 3 são mostradas as curvas referentes à velocidade de consumo de OE e a constante C calculada, respectivamente, empregando diferentes hidróxidos MeOH como catalisadores.

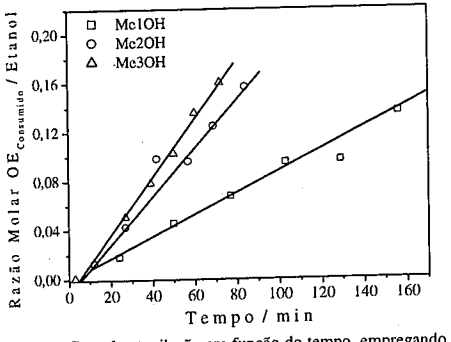


Figura 2. Grau de etoxilação em função do tempo, empregando hidróxidos como catalisadores.

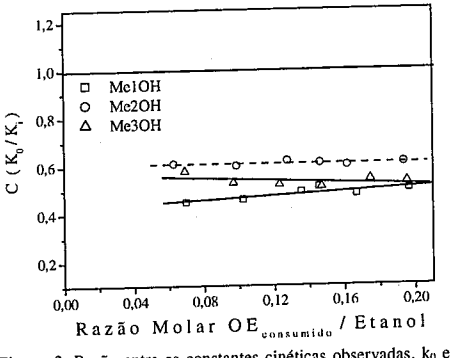


Figura 3. Razão entre as constantes cinéticas observadas, k_0 e k_i, em função do grau de etoxilação; para os hidróxidos.

A diferença entre os hidróxidos MeOH empregados está principalmente no raio do cátion compensador Me^{n+}, sendo que raio(MeI) < raio(Me2) < raio(Me3). Dos resultados apresentados na Figura 2 nota-se que, com o aumento do raio do cátion Me^{n+}, há um aumento na velocidade de consumo do OE. A maior atividade observada para o hidróxido Me3OH se deve à menor interação do cátion Me3, mais volumoso, com o ânion RO^-. Tanto o par iônico RO^-Me^+ quanto o íon RO^- apresentam atividade para esta reação, mas este último apresenta constante cinética dez vezes maior (9). Quanto maior o raio do cátion maior é a concentração do ânion RO^- em solução.

Com relação à razão das constantes cinéticas experimentais (constante $C = k_0/k_i$) (Figura 3), elas se mantiveram abaixo de 1, indicando que a constante cinética de formação do dímero e trímero (EEDEG e EETEG) é maior que do monômero EEMEG.

Nas Figuras 4 e 5 são mostradas as curvas referentes à velocidade de consumo de OE e a constante C calculada, respectivamente, empregando peneiras moleculares como catalisadores.

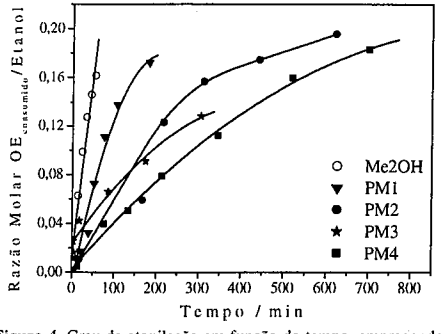


Figura 4. Grau de etoxilação em função do tempo, empregando peneiras moleculares como catalisadores.

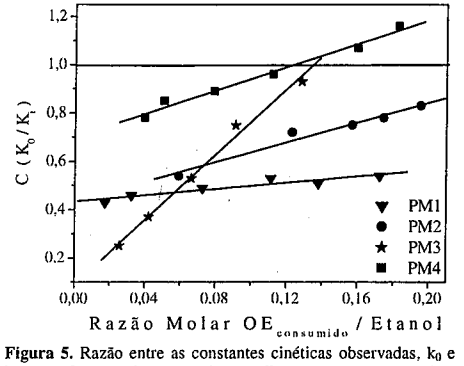


Figura 5. Razão entre as constantes cinéticas observadas, k_0 e k_i, em função do grau de etoxilação; para as peneiras moleculares.

A Figura 4 mostra que, em comparação com os hidróxidos, as peneiras moleculares apresentaram velocidade menor de etoxilação do etanol. Como a concentração de sítios catalíticos é aproximadamente constante em todos ensaios, este comportamento é provavelmente devido a uma necessidade de difusão dos reagentes nos canais para atingir os sítios ativos. Esta necessidade de difusão resultou, como conseqüência, em duas propriedades muito importantes, ausentes nos catalisadores homogêneos:

(a) um aumento do valor da constante C com o grau de etoxilação (Figura 5). Isso significa que, conforme a reação avança, e a quantidade de etoxilados de alto peso molecular (i ≥ 2) aumenta, as constantes de reação k_i diminuem, devido à maior dificuldade de difusão desses reagentes mais volumosos;

(b) a constante C alcança valores maiores que 1, indicando que a constante de velocidade de formação do monômero se torna maior que do dímero e trímero.

Comparando as seletividades em meio homogêneo (Figura 3) com heterogêneo (Figura 5) nota-se claramente que a catálise com seletividade de forma está presente nas peneiras moleculares estudadas. Esta seletividade, que depende principalmente da estrutura da peneira, pode ser dividida em seletividade de forma a reagentes, produtos e a estados de transição (10). As duas primeiras estão relacionadas com a maior ou menor difusão dos reagentes através dos canais microporosos da peneira e a última a efeitos estéricos, devido ao espaço limitado para que a reação ocorra (Figura 6). Estas três propriedades conduzem à formação ou obtenção preferencial das moléculas de menor diâmetro cinético, como observado na etoxilação do etanol.

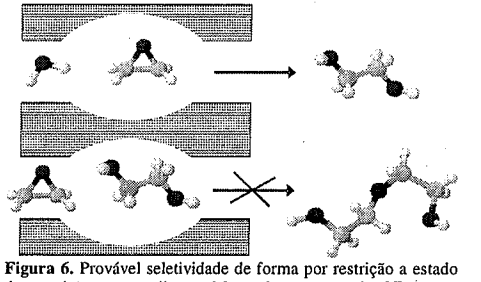


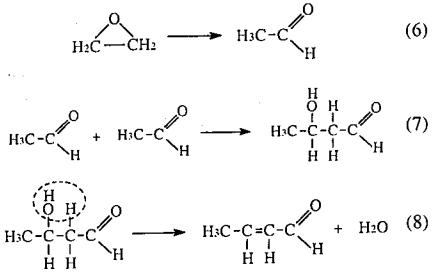
Figura 6. Provável seletividade de forma por restrição a estado de transição, na etoxilação. Mostrada a reação do OE com a água (11).

Formação de Sub-produtos

Durante a reação de adição do óxido de eteno ao composto hidroxilado, ROH, outros produtos também podem ser formados através de reações paralelas. A quantidade e o tipo desses subprodutos dependerá de uma grande variedade de fatores. Os catalisadores que conduzem à formação de água como subproduto, na etoxilação de álcoois, não trazem melhorias tecnológicas para os atuais processos industriais os quais, em sua maioria, utilizam hidróxidos alcalinos como catalisadores, geralmente menos propensos a formar subprodutos. Dentre os homólogos presentes na composição dos etilenoglicóis há uma quantidade significativa de glicóis, produtos resultantes da reação da

água com o OE. A separação do monoetilenoglicol (HOC_2H_4OH) e do éter etílico do di-etilenoglicol (EEDEG) na coluna de destilação (Figura 1) não é total devido ao fato de que eles apresentam pontos de ebulição muito próximos à pressão reduzida. À pressão atmosférica, por exemplo, esses valores correspondem a 197° e 192°C, para o monoetilenoglicol e para o EEDEG, respectivamente (12). Industrialmente, o EEDEG necessita ter pureza relativamente alta, uma vez que esse produto é matéria-prima na formulação de fluidos de freio, os quais, por motivo de segurança e legislação, apresentam especificações muito rígidas de pureza.

As Equações de 6 a 8 apresentam, de forma esquemática, as possíveis etapas para a formação de água e conseqüentemente de glicóis nos produtos finais. Segundo essas reações, a formação desses hidroxilados pode ser proveniente da condensação aldólica do acetaldeído; Equações 7 e 8 (13). Este, por sua vez, forma-se pelo rearranjo (abertura do anel) do óxido de eteno (Equação 6), o qual é facilitado na presença de um catalisador ácido e de alta temperatura (14).



(6)

(7)

(8)

Na Figura 7 são mostradas as curvas referentes à formação de sub-produtos para as peneiras moleculares, cujas fórmulas químicas, no entanto, não foram identificadas. Estes compostos possivelmente são aldeídos ou dioxanas. Os hidróxidos MeOH ao contrário, não apresentaram a formação de sub-produtos.

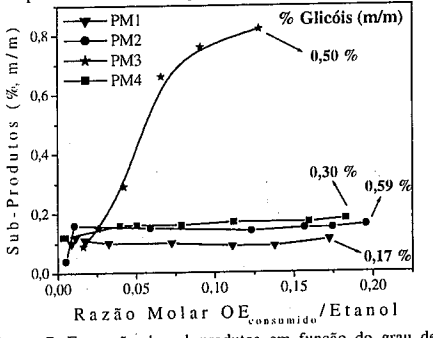


Figura 7. Formação de sub-produtos em função do grau de etoxilação. Ao final da etoxilação está indicada a porcentagem mássica de glicóis ($HO(C_2H_4O)_iH$) produzida.

Conclusões

Os catalisadores homogêneos MeOH apresentaram uma maior velocidade de etoxilação, a qual aumenta com o raio do cátion. As peneiras moleculares, apesar de menos ativas, mostram-se muito mais seletivas ao mono-etoxilado EEMEG.

O estudo envolvendo as reações do OE com a água ainda está em desenvolvimento.

Agradecimentos

À Oxiteno e à Finep, pelos recursos financeiros para a realização do projeto, através do programa Fundo Verde-Amarelo. Ao CNPQ pela concessão de bolsa DTI a L. Martins e a S. S. Maluf.

Referências Bibliográficas

1. Guia da Indústria Química Brasileira, ABIQUIM, 2003.
2. S. Moore *Chemical Week* **2002**, *6*, 25.
3. S. Rebsdat; D. Mayer in *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, B. Elvers; J. F. Rounsaville; G. Schulz, Eds.; VCH, Germany, **1985**; Vol. A10.
4. J. H. Miller; T. E. Corrigan *Hydrocarbon Processing* **1967**, *46*, 176.
5. B. Weibull *Acta Chemica Scandinavica* **1995**, *49*, 207.
6. W. Hreczuch; J. Szymanowski *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73*, 73.
7. L. Farkas; J. Morgos; P. Sallay; I. Rusznak; B. Bartha; G. Verges *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1981**, *58*, 650.
8. L. Gold *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 91.
9. P. J. Flory; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, London, 1975.
10. J. Weitkamp *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175.
11. L. Martins; D. Cardoso *Quim. Nova* **2005**, *28*, 264.
12. R. C. Reid; J. M. Prausnitz; T. K. Sherwood; *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, 1977.
13. J.A. Orvik *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3322.
14. C. B. Dartt; M. E. Davis *Catal. Today* **1994**, *19*, 151.

13 º Congresso Brasileiro de Catálise

3º Congresso de Catálise do Mercosul

Influência da dispersão metálica de catalisadores Pd/C aplicados na síntese de aminas.

***Andréia Gonçalves Miranda[1] e Fernando Galembeck[2]**

[1]Degussa Brasil, Av São Jerônimo 6000 prédio 6 – São Jerônimo, Americana, SP, Brasil, CEP 13470-310, email: andreia.miranda@degussa.com

[2]Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química, CP 6154,Campinas, SP, CEP 13083-970, email: fernagal@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

Duas campanhas de catalisadores 9% de paládio suportado em carvão ativado foram sintetizadas pelo mesmo método em escala industrial. Dada a aplicação dos mesmos, observou-se que, para o catalisador da primeira campanha, a atividade catalítica realizada em reator de baixa pressão apresentou resultados duas vezes menores, assim como sua seletividade obtida através do teste Hyam foi inferior da esperada, apesar da presença confirmada em ambas dos 9% de paládio. Testes adicionais para caracterizar os dois catalisadores foram realizados, como quimissorsão CO e área superficial (BET), produzindo resultados insuficientes para justificar a significativa diferença de atividade. Microscopia eletrônica de transmissão (campo claro e perda de energia na região de plasmon) foi utilizada para investigar esta diferença, observando-se na primeira campanha aglomerado de cristalito de paládio, justificando assim sua baixa atividade. Estes resultados sugerem que estudos complementares sejam efetuados no tipo de suporte, já que o mesmo afeta diretamente a dispersão metálica.

Two batches of Pd-catalysts (palladium 9%) supported in activated carbon were prepared by using the same method in an industrial scale. However, the catalytic activity, which was determined by tests carried out in a low pressure reactor, was twice as lower for the first batch when compared to the second as well as the selectivity, obtained through Hyam test, which was lower than the expected despite the fact that the same amount of palladium (9%) was confirmed in both batches. Two additional tests were performed in order to characterize both catalysts the CO Quimisortion and Superficial Area (BET), both leading to unsatisfactory results as to justify the significant difference in the activities. Electronic Microscopy of transmission (bright-field and energy-filtered transmission in the plasmon region) was utilized in order to investigate this difference and it was found a feature of palladium aglomerate crystallite, thus justifying the low activity which suggests that further studies about the type of support must be conducted.

Introdução

Atualmente, o uso de catalisadores na indústria de química fina tornou-se prática de extraordinária importância. Dentre os mais usados destacam-se os de metais preciosos suportados em carvão ativado. Aproximadamente 30% dos catalisadores neste setor são Pd/C, tendo aplicações em reações de hidrogenação, como na síntese de aminas a partir de compostos nitrogenados, ou na saturação carbono-carbono e carbono-heteroátomo de múltiplas ligações. (1)

Redução do nitrato para amina é uma reação de extrema importância na síntese da hidroxilamina, precursor do Nylon–6. Tal reação é ativada com catalisadores de paládio suportados em carvão ativo.

O uso do carvão ativado, ou melhor, dos materiais à base de carbono, como suporte de catalisadores vem aumentando continuamente devido ao reconhecimento de algumas de suas características físicas e químicas, tais como heterogeneidade superficial, estrutura porosa e teor de grupos superficiais oxigenados presentes no suporte. Estas características interferem diretamente nas propriedades finais do catalisador, como na área

superficial, na dispersão metálica, na atividade catalítica e na seletividade, que serão detalhadas a seguir.

No caso, o carvão utilizado é ativado fisicamente, elevando-se a temperatura e controlando-se a atmosfera com vapor d' água. Durante o preparo, diversas interações ocorrem entre a solução metálica e o suporte, através dos grupos funcionais da superfície do carvão e/ou pelos sítios adsorventes. (2,6)

Na preparação de um catalisador faz-se necessário a manutenção do compromisso entre três quesitos: um bom escoamento de produtos e reagentes no reator catalítico, a atividade catalítica e a seletividade. Sendo assim, o presente trabalho aborda a preparação e caracterização de dois catalisadores do mesmo tipo, 9% de paládio em carvão ativado, porém um, considerado ideal para a reação de formação de hidroxilamina, e outro, não ideal. (7)

A seguir estão relatadas as técnicas de caracterização utilizadas.

Área Superficial

As propriedades físicas, ou seja, as propriedades texturais de materiais sólidos, são geralmente determinadas por métodos de adsorção de gases em condições isotérmicas. Uma vez que as isotermas sejam obtidas experimentalmente, um tratamento matemático baseado em métodos apropriados permite calcular as características de maior interesse. Utilizando as técnicas de BET e Quimissorção CO, características superficiais como área superficial, volume de poros e dispersão metálica puderam ser estudadas.

Atividade catalítica

A atividade catalítica é definida pela taxa ou velocidade de reação em relação aos sítios ou centro ativo do catalisador. Para a medição dessa atividade em ambos catalisadores, utilizou-se a hidrogenação de um ácido orgânico, o ácido cinâmico. O monitoramento do consumo de hidrogênio em relação a massa de catalisador utilizada num intervalo de tempo de reação nos forneceu os valores das atividades.

Seletividade

A seletividade é uma medida importante em reações catalíticas, já que a reação principal, aquela que gera o produto desejado, é, em geral, acompanhada por outras reações simultâneas, que conduzem à formação de produtos considerados indesejáveis. Assim, avaliou-se o catalisador na reação de sua aplicação, verificando-se sua eficiência através do teste Hyam. Esse teste consiste no monitoramento do consumo de hidrogênios livres consumidos, e da formação de hidroxilamina na hidrogenação de grupamentos nitratos segundo a reação:

$$NO_3^- + 2H^+ + 3H_2 \rightarrow NH_3OH + 2H_2O$$

No caso, se o consumo de hidrogênio for muito grande, tem-se a formação de subprodutos em excesso, não havendo uma boa seletividade do catalisador. Já para a atividade, se a quantidade de hidrogênio consumido e a formação de hidroxilamina for baixa, o catalisador possui uma baixa atividade catalítica. Assim, o catalisador precisa estar balanceado, nem muito ativo, que implica na formação de subprodutos em excesso, nem pouco ativo, que implica na baixa formação do produto desejado.

Microscopia eletrônica de transmissão

Uma outra técnica empregada na caracterização dos catalisadores foi a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de campo claro e espectroscopia por perda de energia na região de plasmon.

- Campo claro

As amostras examinadas no MET são finas a ponto de serem transparentes aos elétrons incidentes que são espalhados elasticamente, e emergem na face oposta desviados da direção do feixe original. Esse espalhamento cresce com o número atômico da amostra, e também, naturalmente, com a espessura da mesma, havendo assim uma correspondência de intensidade com a espessura de massa, gerando a imagem que chamamos de campo claro.

- Espectroscopia por perda de energia

É uma técnica recentemente utilizada na determinação da composição elementar. Quando um feixe de elétrons atravessa a amostra, alguns desses elétrons perdem uma energia definida, mais precisamente, excitam os elétrons da amostra da banda de valência para a banda de condução. A perda energética correspondente a região de 0 a 50eV é chamada de região de plasmon, denominada pelo fenômeno de excitação coletiva dos elétrons da banda de condução para níveis energéticos da banda de valência, característicos de amostras metálicas.

Experimental

Preparação do catalisador

Duas campanhas de catalisadores foram produzidas em escala industrial, uma no ano de 2003 (catalisador A) e outra em 2004 (catalisador B). Os catalisadores referentes à campanha de 2003 apresentaram resultados insatisfatórios quanto a sua aplicação final, ao contrário dos catalisadores da campanha de 2004.

Primeiramente, o carvão ativado foi suspenso em água desmineralizada e o pH ajustado. Paralelamente, a solução contendo paládio foi neutralizada. Em seguida, as duas soluções foram misturadas, além de outros produtos químicos, para a impregnação do metal. Por fim, o precursor foi filtrado, lavado com água desmineralizada e seco nas condições de utilização. Vale ressaltar que os lotes das matérias-primas utilizadas entre uma campanha e outra foram diferentes, já que as mesmas foram preparadas em anos diferentes.

Caracterização do catalisador

- *Medida da atividade catalítica*

A atividade catalítica do material foi determinada pelo teste de hidrogenação do ácido cinâmico em reator de baixa pressão (Procedimento operacional padrão Degussa). Duzentos miligramas do catalisador foram pesados e suspensos numa mistura de ácido cinâmico e álcool sob fluxo constante de hidrogênio. O consumo de hidrogênio foi monitorado por um equipamento de medição de vazão durante 6 minutos sob agitação de 2000 rpm a uma temperatura de 25°C.

- *Teste Hyam*

O teste de seletividade e atividade característico da aplicação do catalisador foi realizado num reator com agitação mecânica sob atmosfera de hidrogênio, onde, numa solução contendo ácido fosfórico, nitrato de sódio, hidróxido de sódio e germânio foram adicionados 750 mg base seca do catalisador. Durante duas horas em intervalos de 30 minutos, coletou-se amostras e a quantidade de H^+ consumido foi determinada através de uma titulação com NaOH 0,1N, e a quantidade de NH_3OH formada foi determinada através da titulação com hexacianoferrato III de potássio.

Construiu-se então um gráfico de consumo de H+ versus formação de NH_3OH, e no ponto de intersecção das duas curvas, obtiveram-se os resultados de atividade e seletividade do catalisador.

- *Medida da Área Superficial Específica (BET)*

Nas análises de área superficial pelo método BET, aproximadamente 50 mg de amostra foram tratadas e analisadas em um equipamento da marca Quanta Chrome modelo Nova-2200.

Os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos pela adsorção de nitrogênio a 77 K após procedimento de desgaseificação sob vácuo (da ordem de 10^{-6} torr) e aquecimento a 533 K.

O volume de gás adsorvido foi calculado pela integração do fluxo de gás pelo tempo. Desse valor, foi subtraído o volume morto, ou seja, o sistema de medida e o volume da célula não ocupado pela amostra.

A determinação desse volume morto foi feita automaticamente na fase inicial do ensaio utilizando nitrogênio.

- *Medida de Quimissorção CO*

Nas análises de quimissorção CO, assim como na dispersão metálica, aproximadamente 700mg de amostra foram analisadas em um equipamento da marca Quanta Chrome modelo TPR Win 2.0. A amostra sofreu um pré-tratamento com hélio e hidrogênio em uma temperatura de 673K, e posteriormente a análise ocorreu pela injeção de 500 µL de gás CO totalizando 8 picos, 5 para análise e 3 para calibração.

- *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

As amostras foram suspensas em águas e sonicadas durante 20 minutos. Coletou-se uma alíquota com o

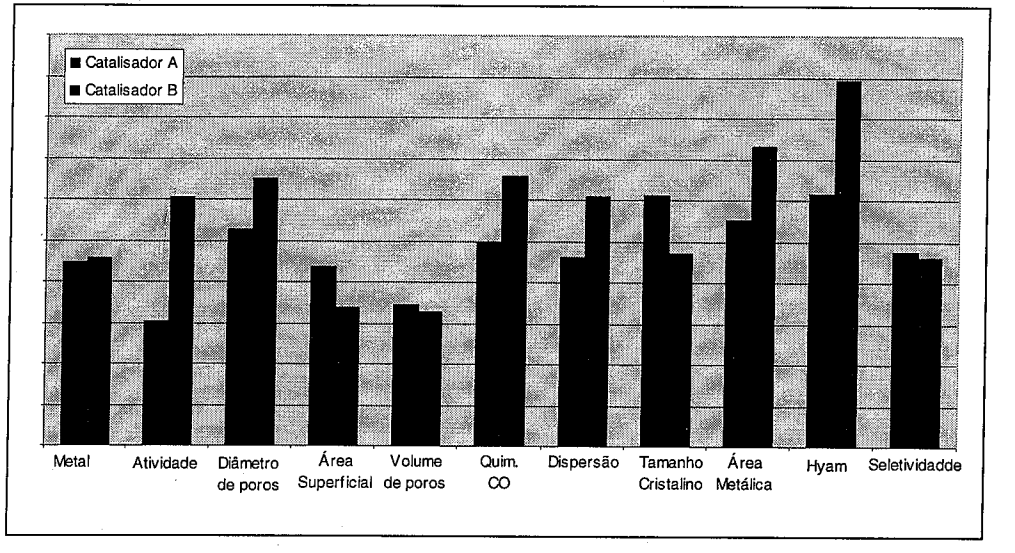


Figura 1: Resultados obtidos através da caracterização por BET, Quimissorção CO, atividade catalítica e teste Hyam

auxílio de uma micropipeta e suportou-a numa telinha de cobre recoberta com um filme de parlódio-carbono própria para MET.

Realizaram-se as análises num microscópio de transmissão Zeiss CEM-902 para ambas as amostras em um aumento de 85.000 vezes. As imagens foram fotografadas por uma câmera CCD (Proscan) e processadas pelo sistema de análises AnalySis 3.0

Resultados e Discussão

Considerando que os catalisadores possuem praticamente as mesmas porcentagens metálicas, nota-se que existe uma diferença significativa entre eles quanto a atividade catalítica, tanto na hidrogenação do ácido cinâmico quanto na formação de hidroxilamina, como mostrados na figura 1.

Isso significa que o catalisador A (campanha 2003) não está sendo eficiente na hidrogenação para ambas atividades.

Para os demais resultados, observa-se uma correlação. O catalisador A, que possui uma menor atividade, apresentou uma menor quimissorção CO, um cristalito metálico maior e uma área metálica menor. Já para o catalisador B (campanha 2004), que apresentou uma maior atividade catalítica, o tamanho do cristalito metálico é menor, assim como maior quimissorção CO.

A única característica que foge aos parâmetros que se esperavam para que um catalisador tivesse um bom desempenho é a área superficial, já que a área superficial do catalisador A foi maior que a do B. Levando-se em consideração que o catalisador é composto pelo suporte mais o metal precioso, uma área maior para o catalisador A, pode significar que o carvão ativado utilizado na preparação do catalisador A tenha uma maior área do que o carvão utilizado na preparação do catalisador B, não havendo assim um significado físico para essa característica se a mesma for analisada separadamente das outras.

Microscopia eletrônica de transmissão

A figura 2 apresenta imagens de campo claro e de perda de energia igual a 25eV, correspondente a excitação plasmon, para o catalisador A. Em ambas imagens a região de domínio do paládio é fácil de ser detectada pelo intenso contraste proporcionado pelo desvio do feixe de elétrons incidente.

Torna-se evidente através da microscopia que os cristalitos de paládio se encontram pouco dispersos no suporte, como mostram as regiões destacadas na figura 2. Já para o catalisador B, como mostra a figura 3, os cristalitos de paládio estão mais dispersos no suporte, justificando a baixa atividade catalítica encontrada para o catalisador A e alta para o catalisador B.

A microscopia eletrônica de transmissão revelou também que os catalisadores são do tipo homogêneo, ou seja, os cristalitos de paládio estão localizados tanto internamente quanto na borda do carvão ativado. Essa característica homogênea diminui a perda metálica por atrito e lixiviação, e aumenta a utilização do catalisador em condições de alta pressão.

Até as presentes micrografias, considerava-se que a diferença encontrada nas atividades dos dois catalisadores em questão era originada pela grande capacidade de absorção do material, já que o carvão utilizado na síntese do catalisador havia sido armazenado de forma incorreta, o que geraria um aumento de umidade ou contaminação. Pensou-se isso, pois históricos revelam a importância da armazenagem do mesmo.

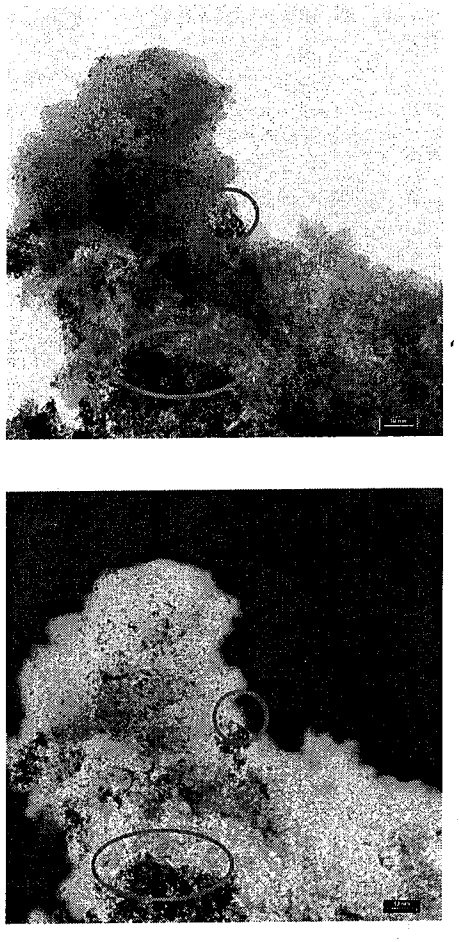


Figura 2: MET de campo claro e perda de energia plasmon respectivamente para o catalisador A.

Porém, nota-se que o maior problema foi a diferença na distribuição metálica da fase ativa no suporte, encontrando-se na literatura alguns fatores que poderiam influenciar essa dispersão. O carvão ativado possue grupos funcionais como carboxilas, quinonas e cetonas, que agregam a superfície do suporte características ácidas, e grupos fenólicos, carbonílicos e éteres, que agregam características fracamente ácidas e neutras. A presença desses grupos superficiais, além de atribuir ao carvão ativado um caráter ácido-base, possibilita a criação de sítios de ancoragem para troca iônica e mesmo para complexos organometálicos, e quanto maior for a quantidade desses grupos funcionais presentes, maior será a dispersão metálica do cristalito. (4)

Outro fator é a quantidade de cinzas e contaminantes presentes. Para carvões ativos, condições de superfícies limpas é um parâmetro importante na determinação da dispersão metálica, fazendo-se necessário um tratamento e análise prévia do mesmo. (5)

A preparação de catalisadores metálicos suportados geralmente envolve o contato do suporte com a solução metálica precursora, que posteriormente se tornará a fase ativa. Somente quando uma forte interação entre essas duas fases acontece, uma boa dispersão dos cristalitos metálicos é esperado.

Portanto, quando catalisadores metálicos suportados são sintetizados, deve-se atentar não somente para uma acessibilidade física dos sítios ativos, mas também para uma reatividade química entre o suporte e a solução metálica precursora. A repulsão eletrostática entre as cargas de superfície do suporte o precursor iônico catalítico pode ser mais forte que a atração, resultando numa perda de dispersão. (4,8)

Outro fator relevante que poderia ter afetado a dispersão do catalisador é o procedimento de produção em escala industrial adotado, tais como pH, temperatura, velocidade de agitação e a forma de adição da solução de Pd. Aparentemente essas condições foram mantidas as mesmas durante a preparação das duas campanhas. Porem, a primeira campanha, que apresentou baixa atividade, foi a primeira preparação feita no reator da planta local, o que se leva a pensar que essas condições podem ter sido alteradas.

Conclusões

A performance catalítica depende de vários fatores em conjunto, como morfologia, dispersão e atividade catalítica.

O presente trabalho mostrou principalmente o compromisso entre a atividade catalítica e a dispersão metálica observada na microscopia eletrônica de transmissão.

Alguns parâmetros que influenciam nessa dispersão foram apontados, fazendo-se necessário uma análise mais detalhada do suporte utilizado, já que o mesmo revela importância na síntese de catalisadores suportados, e das condições de preparação do catalisador.

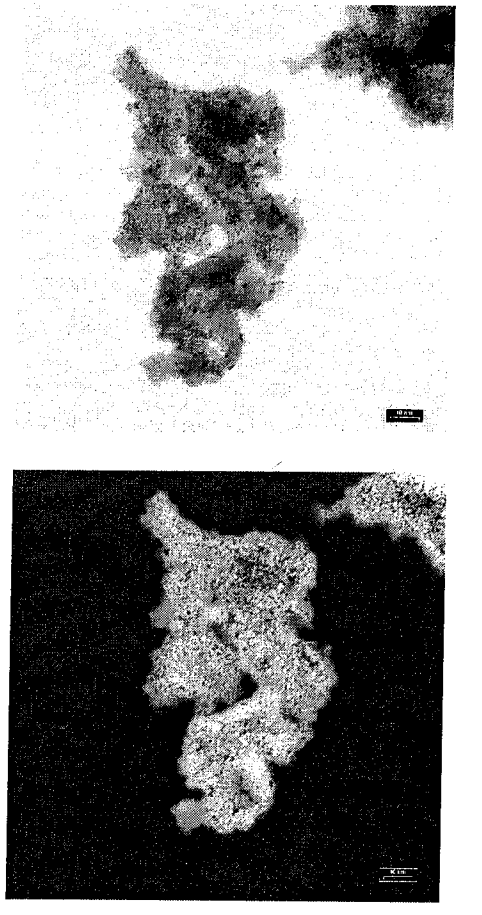


Figura 3: MET de campo claro e perda de energia plasmon respectivamente para o catalisador B.

Agradecimentos

A Degussa pela troca de informações e fornecimento das amostras.

Referências Bibliográficas

I. P Albers, J. Pietsch and S. F. Parker.; Applied Catalysis A: General 173 **1998**, 259-271.

2. P. Albers, R. Burmeister, K. Sebold, G. Prescher, A.F. Parker and D.K. Ross.; Journal of Catalyis 181 **1998**, 145-154.
3. M. L. Toebes et. Al.; Journal of molecular Catalysis A: Chemical 173 **2001**, 75-98
4. M. A. Fraga – Tese de doutorado – Preparação e Caracterização de Catalisadores Pt/C, **2004**
5. P. Albers et al. / Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 173 **2001**, 275-286
6. P.Albers et al. / Phys. Chem. Phys. 5 **2003**, 1941-1949.
7. H. U. Blaser; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 173 **2001**, 3-18
8. P. Albers, K. Deller, B.M. Despeyroux, G. Prescher, A. Schäfer and K. Seibold; Journal of Catalysis 150 **1994**, 368-375

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

OBTENÇÃO DE UMA FRAÇÃO DE COMBUSTIVEL DE AVIAÇÃO A PARTIR DE PETRÓLEO PESADO CUBANO

Neyda de la Caridad Om Tapanes*, Alberto Cavado Osorio[1], Valia Loginopoulo[1], Yordanka Reyes Cruz[1], Rodolfo Salazar Perez[2]

*[*1] Dpto Refinación de Petróleo - Centro de Investigaciones del Petróleo –CEINPET - Washington 169 esq, Churruca, Cerro, Ciudad Habana, Cuba, Telefono (537)-577337- Fax- E mail: nevdaom@yahoo.com, cavadoa@yahoo.com*
[2]Dpto Físico- Química - Instituto de Química- UFRJ- Centro de Tecnologia- A-410, Ilha do Fundão. RJ. Tel 21-25627752

Resumo-Abstract

Muitos dos grandes refinadores de petróleo, na atualidade, dedicam-se a encontrar as melhores soluções para refinar os petróleos pesados, e obter combustíveis de qualidade certificada, tais como o querosene de aviação. Estudos realizados anteriormente demonstrarem que o petróleo pesado cubano caracteriza-se por ter API menor que 10, elevada viscosidade, alto teor de enxofre (> 6%) e asfaltenos (mais de 15 %). Por conseguinte, seus derivados combustíveis possuem altos teores de enxofre total e enxofre mercaptano, que impossibilitam o cumprimento das especificações de qualidade para sua utilização. As tecnologias mundialmente utilizadas para a obtenção dos querosenes de aviação, a partir de petróleos pesados de alto teor de enxofre em mistura com petróleos mais leves, são: destilação atmosférica, posterior hidrogenação média ou profunda (da fração total ou parcial) e finalmente a aditivação. Neste trabalho definem-se as características do petróleo pesado cubano, as condições operacionais utilizadas durante o Hidrotratamento para a produção de querosene de aviação tipo JET A1 e a qualidade do combustível produzido.

The challenger of many refiners is find solutions to refine the heavy crude oils, and produce fuels with certify quality, such as Jet Fuel. The principal aviation technique on the world work with gas turbines engines feted for jet fuel (JET A1). Studies carried out have demonstrates that the Cubans heavy crude oils is characterized for having API less than 10, raised viscosity, high sulfur content (>6%) and asphaltenes content (more than 15%). These properties provide to its derivatives of low quality. The world technologies to obtain jet fuel from mixtures of heavy crude oil with middle crude oils are: Atmospheric distillation, with its posterior medium or deep hydrogenation (of the total or partial fraction) and finally the aditivation. This paper defines the characteristic of Cuban heavy crude oil, the operational conditions used during hydrotreating to produce jet fuel (JET A1) and the quality of fuel produced.

Introdução

A incorporação de petróleos pesados aos esquemas de refinação de petróleo leva implícita uma redução importante das frações combustíveis e a degradação de sua qualidade (maior presença de compostos de enxofre e hidrocarbonetos aromáticos).

Dentre as frações combustíveis, as frações de querosenes de aviação têm as maiores exigências em quanto à quantidade de índices de qualidades que tem que cumprir. Somente através de detalhados estudos (de laboratório, piloto, semi-industrial e industriais) podem estabelecer-se as condições e o regime tecnológico que assegure a qualidade da produção deste combustível.

No mundo há sido estabelecido o processo de hidrogenação para á remoção das impurezas indesejáveis nos querosenes de aviação, obtidos a partir de petróleos pesados com alto teor de enxofre. Dentre estes o hidrotratamento é um dos processos mais importantes da refinaria do petróleo. (1)

Hidrotratamento(HDT)

O hidrotratamento (HDT), define-se como o contacto de uma fração do petróleo com o hidrogênio, em presença de um catalisador e em condições de operação adequadas (alta pressão entre 50 - 200 bar e temperaturas entre 300 e 700 K), com o objetivo de melhorar sua qualidade. Sobre estes processos, diversos grupos de pesquisadores de Catálise Heterogênea vêm trabalhando os últimos 40 anos.

No Hidrotratamento (HDT) ocorrem principalmente reações de hidrogenação de compostos insaturados e reações de hidrogenólisis das ligações carbono – heteroátomos, principalmente enxofre (HDS), y nitrogênio (HDN), sem alterar muito o range de temperatura de ebulição. (2)

As frações de querosenes obtidos de petróleos pesados, utilizadas para a produção de combustíveis de aviação,

*Universidade Federal de Rio de Janeiro UFRJ.
Centro de Tecnologia Bloco E-211. Ilha de Fundao. RJ

geralmente têm como impurezas os compostos de enxofre: mercaptanos (RSH), sulfuros (RSR) e Disulfuros (RSSR).

Catalisador

A seletividade de um catalisador em alguns casos é mais importante que sua atividade. Além do tipo de catalisador utilizado, a natureza da matéria-prima e as condições do processo influenciam na atividade e seletividade do mesmo. A relação da pressão parcial de H_2S e a pressão parcial de H_2 no meio reagente influenciam sobre as velocidades de hidrogenação. (2)

Na medida que as medidas legais de proteção ambiental sejam mais severas, as exigências para os catalisadores de HDT serão maiores (2). O que explica o grande aumento no interesse pelos processos e catalisadores de HDT nos últimos anos, e a aparição de novos catalisadores que oferecem melhor atividade, seletividade e tolerância ao enxofre que os catalisadores convencionais de $CoMo/Al_2O_3$. (3)

Atualmente os trabalhos em Hidrotratamento estão orientados á: modificação do suporte utilizado tradicionalmente (Al_2O_3) ou encontrar novos suportes, modificação da fase ativa com algum aditivo e uso de metais nobres o metais não convencionais diferentes aos Co(Ni)Mo(W). (3,4)

Para o hidrotratamento da fração em estudo foi selecionado o catalisador bimetálico Ni-Co, baseado nos testes realizados com frações do petróleo pesado cubano, no Centro de Pesquisas do Petróleo em Venezuela (INTEVEP). Nestes testes utilizou-se o catalisador bi-metálico Ni-Mo HR 448, obtendo-se uma considerável ação desnitrificante, e hidrogenação dos aromáticos, além de uma elevada atividade de dessulfurização equivalente aos mais modernos catalisadores Co-Mo.

Os objetivos do trabalho são:

- Estabelecer a faixa de destilação ideal da fração de querosene para a obtenção de combustível de aviação (JET A1), a partir da refinação da mistura do petróleo pesado cubano com um petróleo importado mais convencional, numa proporção 80:20.
- Estabelecer as condições tecnológicas do processo de destilação atmosférica e hidrotratamento para a dessulfurização da fração selecionada.
- Definir a qualidade do JET A1 obtido.

Experimental

Petróleos Utilizados

A mistura de petróleos utilizados no estudo foi petróleo importado e petróleo pesado cubano (80:20). As características deles e sua mistura mostram-se na tabela 1.

Tabela 1. Características dos petróleos utilizados no estudo.

Ensaios	Petróleo Importado	Petróleo Pesado Cubano	Mistura (80:20)
Gravidade API	30,1	11,6	25,3
Acidez Total, mg KOH/g		1,91	0,18
Água por Destilação, % vol.	0,4	2,0	0,7
Asfaltenos, % m/m	1,6	17,3	4,7
Enxofre Total, % m/m	1,01	6,5	2,53
Enxofre Mercaptano, ppm		1750	205
Cinzas, % m/m	0,0039	0,04	0,0138
Carbono Conradson, % m/m	3,39	14,16	6,1
Nitrogênio, % m/m	0,28	-	0,24
Ponto de Fluidez, °C.	-30	-3	-27
Viscosidade a 37,7 °C, cSt	8,44	2582,5	22,30
Teor de Metais, ppm.	-	-	-
Níquel	14	20,0	12,7
Vanádio	52	38,5	45,6
Sódio		199	20,6
Alumínio		0,22	< 5

Na tabela 1 observe-se que o petróleo pesado cubano tem alto teor de enxofre e de asfaltenos, o que provoca um baixo rendimento em frações de querosene. A mistura com petróleo importado possibilita sua utilização nos processos de refino, para a produção de querosene de aviação.

As frações de querosene propostas para as produções de querosene de aviação têm faixas de ebulição de 150-260°C e 150-250°C, as quais foram selecionadas por experiências anteriores realizadas com os petróleos pesados cubanos.

Como se podem observar as faixas de ebulição propostas são pequenas. Segundo as normas internacionais estabelecidas, o JET A1 pode ter faixa de ebulição de 150-300°C, mas o alto teor de enxofre do petróleo pesado utilizado como matéria prima do processo, não permite que o ponto final de ebulição seja de 300°C. (6,7,8)

Instalações Utilizadas

Planta de Destilação: Destiladora contínua, capaz de processar petróleos e resíduos de ampla faixa de ebulição, obtém-se na destilação atmosférica ate 343,3°C de temperatura e na destilação à vácuo ate 593,3°C. Possui capacidade de 495 l/dia e dimensões de 5 e 20 cm de diâmetro respectivamente para as destiladoras atmosférica e vácuo. Ambas tem recheio empacado, de altura equivalente de 5 pratos teóricos.

Planta de fracionamento: Processo tipo batelada, desenhado para destilar cargas de 50 litros de petróleos ou frações de combustível. A operação desta planta permite obter curvas de destilação TBP. Na figura 1 mostra-se um esquema simplificado da planta. A mesma tem uma coluna de vidro com recheio desordenado, de altura equivalente de 15 pratos teóricos e um balão metálico de 72 litros. O aquecimento realiza-se através de uma manta de duas zonas, uma para o tope de balão e outra para a coluna. A pressão máxima de operação no tope da coluna é de 2 mm Hg. Os intervalos de refluxo utilizados são 5:1 e 2:1, pelo método ASTM D-2892. O tempo de destilação é de 24 a 36 horas dependendo do teor de água e da temperatura da fração.

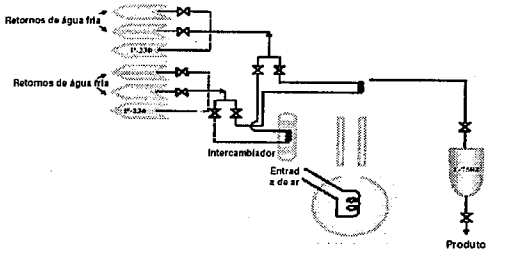


Figura 1. Esquema da Planta de fracionamento.

Planta de Hidrotratamento: A planta está desenhada para o hidrotratamento de cargas leves e pesadas, com capacidade ate de 0,6 l/h e pressões de ate 150 atm. O hidrogênio utilizado é gerado num sistema com alta pureza (menos de 1 ppm de água e oxigênio). Na Figura 2, mostra-se o esquema da planta e na tabela 2 encontram-se apresentadas às condições operacionais utilizadas.

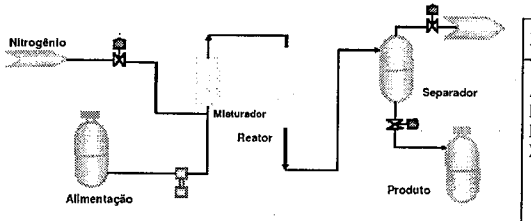


Figura 2. Esquema da Planta de Hidrotratamento

Tabela 2. Parâmetros operacionais da etapa de Hidrotratamento.

Parâmetros operacionais	valor
Temperatura, °C	280
Pressão, atm.	34
LHSV, h^{-1}	3,0
Relação H_2/HC	150
Fluxo Liquida, cm^3/h.	600
Fluxo de Hidrogênio, g/h.	8,1
Tempo de residência, h.	36

O processo utilizou um catalisador comercial tipo Ni-Mo base alumina.

O catalisador utilizado antes de iniciar o hidrotratamento foi ativado através de lavado, secado e pré-tratamento de dessulfurização em duas etapas, seguido de outra etapa de estabilização (tempo de residência).

Resultados e Discussão

As características das frações de querosene obtidas da Planta de Fracionamento mostram-se na tabela 3.

A fração de querosene 150-260°C, obtida do fracionamento, possui altos teores de enxofre total e enxofre mercaptano, baixo ponto de fumaça e uma estabilidade muita baixa. A norma ASTM D-3142 para a determinação da Estabilidade Térmica (JFTOT), somente permite uma queda de pressão no filtro de 25 mm Hg, e um máximo de 2 no índice de depósito no tubo. O resultado demonstra que existem compostos na faixa de 250-260°C que provocam alta instabilidade no querosene.

Os processos de hidrogenação (hidrotratamento e hidrocraqueamento), usualmente utilizados depois do fracionamento para a produção de querosene de aviação, não removem os compostos que provocam a baixa estabilidade da fração 150-260°C. A hidrogenação somente elimina os compostos de enxofre total e enxofre mercaptano. Por estas razões, não continuou se o estudo de esta fração.

Tabela 3. Caracterização das frações de querosene obtidas 150-250°C e 150-260°C. (6-9)

Ensaios	Norma ASTM	Fração 150-250°C	Fração 150-260°C
Aromáticos Totais, % v/v	1319	18,90	19,30
Enxofre Total, % m/m	1266	0,301	0,38
Enxofre Mercaptano, % m/m	3227	0,0138	0,025
Destilação	86		
PIE, °C		154,8	153,6
10 %, °C		166,5	171,5
50 %, °C		185,4	199
90 %, °C		213,4	239,1
PFE, °C		249,7	261,6
Resíduo, %		1,3	0,6
Perdida, %		0,1	0,1
Estab. Térm à oxidação (260°C)	3241		
Queda de pressão, mm Hg		1	25 (76 min)
Deposito no tubo		1	> 4
Ponto. de Inflamação, °C	56	49	51
Gravidade API	1298	44,1	42,6
Acidez Total, mg KOH/g	664	<0,05	
Nitrogênio total, ppm	4629		15,5
Numero de Bromo	1159	<1	1
Ponto de Congelação, °C	2386	-64,5	-53
Viscosidade a -20°C, cSt	445	3,68	4,13
Viscosidade cinemática, cSt	445		
20°C		1,51	1,98
37,7°C		1,19	1,37
Ponto de Fumaça*, mm	1322	23	21,5
Aromáticos Naftalênicos, % v/v	1840	1,29	0,6

* No caso que o teor de aromáticos naftalênicos seja menor que 3 %vol, se aceita um ponto de fumaça maior que 19 mm.

Por conseguinte, 150-250°C é a faixa de ebulição proposta para produção de querosene de aviação a partir da mistura de 20 % de petróleo pesado cubano com 80% de petróleo mais leve. Aplicando as condições operacionais da Tabela 2 durante o hidrotratamento, se produz querosene de aviação tipo JET A1 de alta qualidade, que cumpre com todas as especificações estabelecidas pelas normas internacionais, como se pode apreciar na Tabela 4.

Tabela 4. Características do querosene de aviação produzido.

Ensaios	ASTM D-1655		Querosene de Aviação
	D-	Valor	
Acidez Total, mg KOH/g	3242	0,015 máx.	0,001
Enxofre Mercaptano, % m/m	3227	0,003 máx.	< 0,001
Enxofre Total, % m/m	1266	0,3 máx.	0,148
Condutividade (sem aditivo)	2624	50-450	1
Corrosão al Cobre, 2 h, 100°C	130	1 máx.	1
Destilação	86		
PIE, °C		Reportar	150,9
10 %, °C		205 máx.	169,1
50 %, °C		Reportar	189
90 %, °C		Reportar	217,2
PFE, °C		300 máx.	249,6
Resíduo, %		1,5 máx.	0,7
Perdida, %		1,5 máx.	0,1
Estab. Térm à oxidação (260°C)	3241		
Queda de pressão, mm Hg		25 máx.	0
Deposito no tubo		< 3	1
Gravidade API	1298		44,4
Densidade a 15 °C, g/cm³	1298	0,775-0,84	0,8044
Microseparometro	1655	85 mín	100
Aromáticos Totais, % vol.	1319	25 máx.	19
Aromáticos Naftalenicos, % v.	1840	3,0 máx.	0,26
Ponto. de Congelação, °C	2386	-47 máx.	-65
Ponto de Fumaça*, mm	1322	25 mín.	23
Ponto. de Inflamação, °C	56	38 mín.	48,5

O hidrotratamento, aplicado à fração 150-250°C com as condições especificadas, permite melhorar a qualidade da fração e reduzir o teor de enxofre total e enxofre mercaptano. O teor de aromáticos totais não tem variações, mas os aromáticos naftênicos têm uma redução considerável.

A incorporação de petróleos pesados cubanos de alto teor de enxofre na alimentação da Unidade de Destilação Atmosférica, implica uma redução do rendimento das frações combustíveis. Neste caso, a redução no rendimento do querosene de aviação é de aproximadamente 6 %, resultado significativo num combustível de alto valor. No entanto, estas perdas podem ser compensadas, economicamente, porque utilizou-se uma matéria-prima cubana de baixo preço, aproveitando seu potencial energético.

A natureza naftênico - aromática do petróleo pesado cubano, utilizado como matéria-prima para obter querosene de aviação, melhora as propriedades do combustível a baixas temperaturas (ponto de congelacão menor que -60°C), mas tende a piorar as propriedades de combustão (reduz a capacidade calorífica, além de aumentar a formação de fumaça, de lacas e resíduos).

Aditivos

Da Tabela 4 observou-se que a condutividade do combustível é baixa, sendo necessária a dosagem de aditivos dissipadores eletrostáticos ao produto. Alem disso é aconselhável adicionar antioxidantes, porque podem ter sido removidos alguns compostos antioxidantes naturais, que encontravam-se presente na fração de querosene antes do hidrotratamento.

Outro problema que ocasiona a utilização dos petróleos pesados como matéria-prima, é o aumento do teor de enxofre mercaptano, que pode causar endurecimento dos elastómeros que formam parte do sistema de combustível. O enxofre tem que ser removido com processos de hidrogenação, mas não totalmente porque pode reduzir as propriedades lubrificantes do combustível. As condições operacionais, utilizadas durante o Hidrotratamento, baixam drasticamente o teor de enxofre mercaptano do querosene de aviação, desde 0.0138 %m ate valores menores que 0.001% m/m. Estas condições podem ser menos severas, para não remover totalmente os compostos que aportam lubricidade, e não seja necessário aditivar com lubrificantes e anticorrosivos.

Conclusões

A fração do querosene utilizada para a produção de querosene de aviação, obtida da mistura de 20% de petróleo pesado cubano com 80% de petróleo mais leve, tem que ter a faixa de ebulição entre 150 – 250°C, para poder cumprir o índice da Termoestabilidade à Oxidação estabelecido pela norma. (6,7,8)

A inclusão do petróleo pesado cubano na alimentação a Unidade de Destilação reduz o rendimento da fração de querosene obtida, diminui a qualidade da combustão e aumenta o teor de enxofre total e enxofre mercaptano. Com o processo do Hidrotratamento podem-se eliminar estes inconvenientes, e obter querosene de aviação de boa qualidade.

Referências Bibliográficas

1. A. Cavado; *Producción nacional de turbocombustible*. Ciudad de la Habana Cuba: 2000.*Aviation Fuels Technical Review* (FTR-3), Chevron Products Company, USA, 2000.
2. M. H. Pinzón; *Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de azufre de las fracciones del petróleo*; Centro de Investigaciones en Catalisis, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
3. G. Alvez, R. Garcia, R. Arriagada, *et al*; *Bol. Soc. Chil. Quím.*, set. 1999, 44, 3, 337-344. ISSN 0366-1644.
4. Group3, *Chem. Abst 1989*, 45, 203.
5. A. Kevin, et al. *Fueling growth. Revista world refining journal 2001*, 12, nº 7.
6. American society for testing and materials: *Annual book of ASTM standards: petroleum products, lubricants and fossil fuels.* Philadelphia: Easton, 4, section 5.
7. Check List Standards. *Aviation fuel quality requirements for jointly operated systems (AFQRJOS)*; Sept 2002. Issue 19.
8. Def Stan 91-91 Standards. *For turbine fuel aviation "kerosene type JET A1*. British ministry of defense standard; 2002. Issue 4
9. Iata. International air transport association, for turbine fuel aviation. *Guidance material for aviation turbine fuels specifications*; *Montreal:* 4th edition, 2000.

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

Produção industrial de zeólitas via processo hidrotérmico: uma experiência da Sentex e da FCC SA.

Claudia D. Carvalho de Sousa[1]*, José Marcos M. Ferreira[2], Jairo da Silva[2], Lam Yiu Lau[3], Alexandre de Figueiredo Costa[3],

*[1]*SENTEX AMBIENTAL Ltda. - R Darcy Pereira, 984 Sta Cruz Dist. Ind. - Rio de Janeiro RJ CEP 23565-190*
claudia@sentex.com.br
[2]Fábrica Carioca de Catalisadores SA (FCC SA)
[3]Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. de Melo –CENPES/Petrobras

Resumo-Abstract

A produção industrial de zeólitas na SENTEX AMBIENTAL LTDA em parceria com a FÁBRICA CARIOCA DE CATALISADORES SA tem sido uma experiência de aprendizado tecnológico. A trajetória do desenvolvimento de uma tecnologia desde a escala de bancada até a fabricação industrial envolve fases como a de "scale up" e de verificação da qualidade do produto obtido em escala comercial. Neste trabalho nos concentramos em mostrar o efeito do aumento Do teor de sólidos na mistura reacional de síntese da zeólita ZSM-5, via processo hidrotérmico, realizada a partir do estudo de viabilização feito em laboratório no CENPES. Para isto foram analisados efeitos da modificação de escala na agitação da mistura reacional e no tamanho de partículas. A motivação para aumentar a concentração de sólidos na mistura reacional é o aumento de capacidade de produção da planta comercial.

The industrial scale production of zeolites at Sentex Ambiental Ltda, in partnership with Fábrica Carioca de Catalisadores SA has been an experience of technological learning. The development route of a new technology, from bench scale to industrial production involves scale-up phases and the validation of product quality obtained in commercial scale. In this work we focus on showing the effect of increasing solids content in the reaction mixture of ZSM-5 hydrothermal synthesis, accomplished from viability studies performed at CENPES laboratories. For this purpose we analyzed the effects of changing scale on reaction mixture stirring and particle size. The drive to increase solids content is capacity increase in commercial operation.

Introdução

Desde 2002, a Fábrica Carioca de Catalisadores SA (FCC SA) estabeleceu uma bem sucedida parceria estratégica com a Sentex Ambiental Ltda. para a produção de zeólitas utilizadas pela FCC SA na fabricação de alguns de seus aditivos. Localizadas no Distrito Industrial de Santa Cruz, no Rio de Janeiro, as empresas adotaram como modelo de negócio o "toll manufacture", no qual a SENTEX produz e entrega ZSM-5 de alta qualidade no sistema "just in time". O cenário de demanda reprimida pelo aditivo foi substancialmente alterado pelo sucesso desta parceria, que viabilizou técnica e economicamente a substituição de importação de um insumo de elevado conteúdo tecnológico. Com base neste modelo de operação, a FCC SA está promovendo a construção de um Parque Tecnológico no Distrito Industrial de Santa Cruz, que contará com uma unidade multi-propósito para a produção de catalisadores e adsorventes. Espera-se que o parque sirva como plataforma para que outros catalisadores desenvolvidos por pesquisadores brasileiros sejam produzidos e levados ao mercado.

Diversos fatores influenciam a viabilidade econômica de um processo na fabricação de produtos químicos em escala industrial. Alguns aspectos podem ser muito sensíveis ao efeito de "scale up". Pode-se citar a disponibilidade comercial de matérias-primas, projeto dos equipamentos, energia e tempo consumido nas

operações unitárias. Ao dar partida em uma planta com poucos parâmetros de engenharia disponíveis, os técnicos se deparam com vários problemas não previstos ou não adequadamente dimensionados, uma vez que nem sempre é viável reproduzir o processo em escala piloto guardando a devida similaridade com vistas a simular as condições operacionais (1). Nós não iremos nos ater a estes problemas gerais. Neste trabalho serão apresentados alguns efeitos do *scale-up* de processo sobre as propriedades reológicas da mistura e morfologia dos cristais.

A zeólita tipo ZSM-5 pode ser sintetizada em uma larga faixa de concentrações de sílica, representada por H_2O/SiO_2 razão molar. A literatura indica que H_2O/SiO_2 de 7 à 122 já foi utilizada com sucesso (2). Mais recentemente, com uso de técnica de transferência de vapor (ou método de gel seco), essa razão foi reduzida mais ainda (3-5). Por exemplo, a partir de H2O/SiO2 ~10, sílica precipitada é utilizada no lugar de silicato de sódio. Entretanto, o tempo de síntese e o sistema operacional (reator e demais acessórios que permitem misturar e aquecer) sofrerão mudanças drásticas quando comparado ao sistema tipo autoclave com agitação utilizado na síntese hidrotérmica com mistura reacional mais diluída.

A utilização de uma receita mais concentrada de síntese diminui a solubilidade da sílica no licor-mãe e aumenta a conversão de sílica ao estado sólido, contribuindo para o maior rendimento em zeólita. Conseqüências diretas são o aumento de capacidade de produção e menor quantidade de rejeito a ser tratado, porém é necessário verificar a sua viabilidade quanto às mudanças de processo necessárias para sua aplicação.

A primeira parte do trabalho mostra os testes na escala piloto, variando-se a concentração de sólidos da receita de cristalização. A segunda parte apresenta a experiência em escala industrial e os efeitos no processo e na qualidade do produto.

Experimental

Síntese

As sínteses foram realizadas utilizando um reator Parr de 1 litro. Silicato de sódio, aluminato de sódio ou sulfato de alumínio foram as fontes de sílica e alumina. Outros reagentes como butanol (BuOH) e tetra-propilamina na forma de brometo ou hidróxido (TPA) são de qualidade PA. Os detalhes de síntese estão descritos nas patentes PI

$$N_p \propto \frac{P}{N^3 D^5 \rho} \qquad N_{Re} \propto \frac{ND^2\rho}{\mu}$$

8506248 (6) e PI 8606367 (7), com a relação molar (x = OH^- ou Br^-):

[SiO_2 : Al_2O_3 : Na_2O : BuOH : TPAx : H_2O] =
[1 : 0,01- 0,04 : 0,05 – 0,15 : 0 -1: 0 - 0,001: 10 -100]

As medições de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro Brookfield.

A síntese em escala comercial foi realizada em uma autoclave de 10 m3, agitada a 100 rpm, com um agitador de configuração tipo "pitched-blade turbine" de 4 pás. As demais variáveis de síntese (tempo e temperatura de reação) foram as mesmas empregadas na piloto. O processo de transposição da velocidade de agitação seguiu o critério de manutenção do número de potência (Np) observado a similaridade dos reatores (8).

N: velocidade do impelidor [rps]; P: potência [W]; D: diâmetro do impelidor [m]; ρ: densidade do fluido [kg/m^3]; μ: viscosidade [Pa.s].
O número de potência é constante para um dado impelidor e um dado número de Reynolds (N_{Re}), para qualquer diâmetro em sistemas geometricamente similares onde as proporções: D/T, C/D, Z/T[1] são constantes.

Resultados e Discussão

Estudo cinético

A figura 1 mostra o efeito da diminuição da água do referencia ate ~50% do seu valor original sobre a taxa de síntese. Observou-se que a formação de ZSM-5 em função de tempo segue aproximadamente a equação:

$$(\%ZSM\text{-}5)^{1/3} = k\,t$$

As inclinações das curvas indicam que as receitas mais concentradas não prejudicam as velocidades da síntese. De fato, a velocidade de cristalização de ZSM-5 é maior neste conjunto de experimentos. Essa tendência está de acordo com a literatura recente (9-10).

[1] D: diâmetro do impelidor; C: distância do impelidor à base do tanque; Z: nível de líquido.

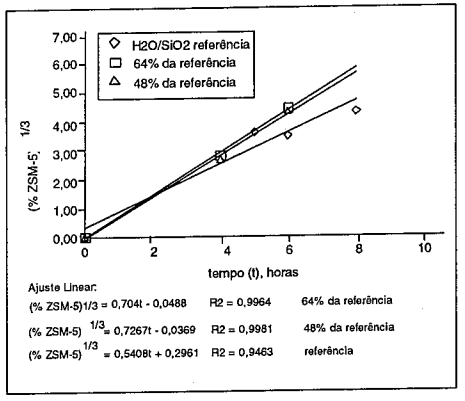


Figura 1. Efeito do aumento do teor de sólidos na velocidade de síntese em escala piloto .

Utiliza-se a denominação: referência para as razões em moles utilizadas na fabricação industrial da ZSM5 na SENTEX. Na tabela 1 estão mencionados valores de teor de sólidos e de SAR (sigla para SiO2/Al2O3 em moles) ambos na mistura reacional. Convencionou-se como 100 o valor padrão de concentração de sólidos na mistura reacional originalmente utilizada na fabricação, para o qual se avalia a influência do efeito da concentração.

Tabela 1. Características de produto de síntese com receitas mais concentradas.

teor de água na síntese *	teor de sólidos *	% ZSM-5	SAR relativa *
100 % (ref.)	100	97	98
100 % (ref.)	100	103	102
64 %	141	93	115
64 %	141	99	111
48 %	174	85	116

* Relativa à referência definida como 100% (padrão de síntese na SENTEX)

Efeito sobre a viscosidade

Um obstáculo à síntese com receita mais concentrada é a viscosidade da mistura reacional. A viscosidade é uma propriedade de suma importância para dimensionamento da agitação (11) requerida durante a cristalização. As misturas reacionais obtidas com H2O/SiO2 menor do que 50% apresentam aspecto físico de géis muito secos. Assim, somente medimos a viscosidade das misturas reacionais com teores de água maiores.

A Tabela 2 apresenta uma comparação entre uma mistura reacional preparada em condição de referência e outra com uma receita mais concentrada. Em cada condição de medida, podemos observar que a viscosidade aumentou por um fator de ca. 3.

Tabela 2. Comparação da viscosidade de misturas reacionais na temperatura ambiente.

	H_2O/SiO_2 referência		H_2O/SiO_2 64% da referência		Pa.s/Pa.s referência
Spindle 2					
rpm	Torque	Pa.s	Torque	Pa.s	
5	8,0	0,392	21,5	1,009	2,57
10	10,0	0,245	33,0	0,774	3,16
20	13,5	0,165	46,0	0,540	3,27
50	22,0	0,108	61,5	0,289	2,68
100	31,5	0,077	84,0	0,197	2,56
Spindle 3					
rpm	Torque	Pa.s	Torque	Pa.s	
5	3,5	0,377	9,0	1,005	2,67
10	5,0	0,269	10,5	0,587	2,18
20	6,0	0,161	14,5	0,405	2,52
50	8,0	0,086	24,0	0,268	3,12
100	13,3	0,071	30,5	0,170	2,39

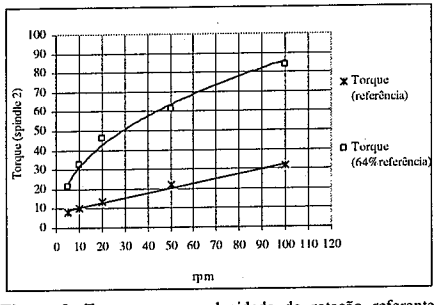


Figura 2. Torque *versus* velocidade de rotação referente a ensaio com spindle 2.

A figura 2 exibe a variação do torque com a velocidade de rotação utilizada nas medidas de viscosidade. As grandezas são proporcionais, respectivamente, à tensão de cisalhamento e ao gradiente de viscosidade. Os coeficientes angulares das curvas são, portanto, proporcionais à viscosidade em cada condição medida. Observa-se que, além de a viscosidade ter aumentado com o aumento da concentração, o comportamento reológico da mistura reacional deixa de ser Newtoniano.

Scale-up

Impacto na Agitação

Com base na informação obtida de que a mistura mais concentrada do que a referência (64%) comportava-se como fluido não-Newtoniano do tipo Pseudo-plástico, ou seja torna-se menos viscoso com o aumento do gradiente de velocidade ("shear-thinning"), a questão de transportar a nova receita para o reator industrial de 10 m^3 fixou-se em verificar se a potência a ser consumida pelo aumento do torque necessário para manter o escoamento da mistura e, conseqüentemente, a homogeneidade do meio, estaria disponível pelo conjunto já existente de moto-redutor.

O conjunto operava a 70% da capacidade nominal de corrente no motor na receita referência e observou-se um aumento da corrente nominal do agitador da ordem de 10% para receita com mistura mais concentrada. Este valor encontra-se dentro do esperado pois, considerando constantes o número de potência, o diâmetro e a velocidade do impelidor, a potência consumida será função do aumento da densidade da mistura. A densidade da mistura aumentou de 1140 kg/m^3 para 1250 kg/m^3,. Nota-se claramente a característica pseudo-plástica da mistura uma vez que o aspecto da mistura em repouso é de gel seco, porém escoa com a ação de cisalhamento do agitador.

Impacto nas características morfológicas

A figura 3 mostra foto micrografias comparativas do material obtido em escala piloto e comercial, variando-se as quantidades de água de receita.

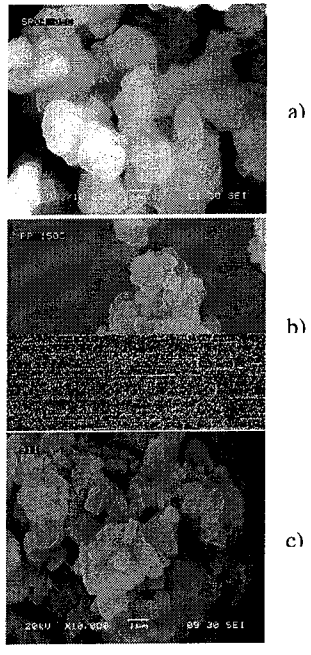


Figura 3. Foto micrografias dos cristais em diferentes condições: (a) piloto, H_2O=100%. Ref.; (b) comercial, H_2O = 100% ref; (c) comercial, H_2O = 64% ref..

Medições dos eixos abc dos cristais, como esquematizado na figura 3, mostram diferenças significativa entre as escalas piloto e comercial, mas pouca distinção com a mudança da receita na escala comercial (Tabela 3).

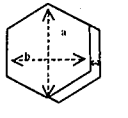


Figura 4. Representação dos eixos ortogonais abc de um cristal de ZSM-5

Tabela 3. Medidas das dimensões dos cristais de ZSM-5 sob diferentes condições de síntese

Escala	H_2O receita	Eixo	Valor (μm)
Piloto	100% referência	a	1,64 ± 0,08
		b	0,91 ± 0,08
		c	0,79 ± 0,08
Comercial	100% referência	a	1,09 ± 0,06
		b	0,73 ± 0,06
		c	0,42 ± 0,06
Comercial	64% referência	a	1,0 ± 0,1
		b	0.8 ± 0,1
		c	0,4 ± 0,1

Comparando-se as medidas, observa-se o seguinte:

- Os cristais obtidos em escala comercial são menores que aqueles em escala piloto.
- As razões entre as dimensões dos eixos a, b e c medidas em escala comercial e piloto são, respectivamente, 67%, 80% e 50%, indicando que a forma do cristal comercial aproxima-se mais de uma placa que o piloto.
- Em escala comercial, o tamanho e a forma do cristal não são afetados ao se variar a quantidade de água de receita entre a referência e 64% deste valor.
- Em escala comercial, as dimensões dos eixos "b" e "c" em relação ao eixo "a" mantêm-se praticamente constantes ao se variar a receita: (70 ± 5)% para b/a e (38 ± 1)% para c/a. Na escala piloto, os eixos b e c têm dimensões próximas.

Os cristais obtidos em escala comercial apresentam o eixo longitudinal "a" (ver figura 4) com comprimento da ordem de 1 μm e têm espessura (eixo "c") de ca. 0,4 μm. Estas dimensões pouco variam ao se reduzir a água de receita, ou seja, dentro da janela operacional considerada (64-100% da água de receita), o aumento da alcalinidade do meio (redução de água) não foi suficiente para alterar a forma dos cristais.

Por outro lado, os cristais obtidos em escala piloto foram maiores em todas as dimensões "abc", tendo, portanto, volume maior que aqueles da escala comercial. Isto pode ser explicado por dois fenômenos não excludentes:

- maior cisalhamento provocado pelo agitador na escala comercial, cuja velocidade tangencial é maior que na escala piloto. A maior velocidade implica em maior taxa de renovação da interface sólido-líquido. O equilíbrio dinâmico entre o crescimento dos cristais e sua dissolução é parcialmente deslocado no sentido da dissolução e os cristais crescem menos que na escala piloto.
- a quantidade de semente dosada em escala industrial é está sujeita a menores erros de pesagem. Além disto, a boa agitação facilita a melhor dispersão dos núcleos, gerando vários pontos (frentes) de crescimento cristalino – a nucleação é maior e o cristal cresce menos. O oposto também é verdade para a escala piloto.

Conclusões

A síntese de ZSM-5 com receita mais concentrada foi aplicada à escala industrial com sucesso, uma vez que o sistema de agitação foi capaz de acomodar o aumento de viscosidade da mistura reacional e a qualidade do produto foi mantida no processo de scale-up.

Dentro das condições estudadas, o comportamento pseudoplástico do fluido foi mais explicitado nas misturas mais concentradas. Por outro lado, o aumento da concentração da mistura reacional teve pouco efeito sobre a morfologia dos cristais, mas o aumento de escala levou à redução de seu tamanho.

Em muitas aplicações de zeólitas, aspectos referentes ao tamanho de cristais e morfologia podem afetar a acessibilidade e a estabilidade pela desativação por coque e a estabilidade hidrotérmica, ou seja, cristais pequenos são menos estáveis hidrotermicamente e desativam mais rapidamente. O conhecimento gerado com relação às mudanças nas propriedades físicas e texturais que ocorrem devido a mudanças de receita e de parâmetros operacionais é parte do domínio da tecnologia para uso comercial.

Referências Bibliográficas

1. Bisio, A., and Kabel, R. L., *Scale up of Chemical Process*, Wiley, Hoboken, NJ, 1985.
2. Jacobs, P.A. and Martens, J. A., *Synthesis of High Silica Aluminosilicate Zeolite*, Elsivier, Amsterdam, 1987.
3. Lam Y.L., et. al., US Pat. 6756029, 2004.
4. Dong, Jing Xiang and Dong Ping, *Progress in the Synthesis of Zeolite by Vapor Phase Method*, Shiyou Huagong, **1995,** 24, 321-324.
5. Kim, Man Hoe; Li, Hong Xin and Davis, Mark E., *Synthesis of Zeolite by Water-Organic Vapor-Phase Transport*, Microporous Materials **1993**, 1,191-200.
6. Lam Y.L., et. al., PI 850624 8, 1985.
7. Lam Y.L., et. al., PI 860636 7, 1986
8. Perry, H. R. and Chilton, C. H. in *Manual de Engenharia Química*, Ed 5; Guanabara Dois, Rio de Janeiro, **1980**; 19-6-19-8.
9. Kumar, N., Niemen, Demirkan, K., Salmi, T.,Murzin, D.Yu., Laine, E., *Effect of synthesis time and mode of stirring on physico-chemical and catalytic properties of ZSM-5 zeolite catalysts*, Applied Catalysis **2002,** 235, 113.
10. Kim, S. D., Noh, S.H., Seong, K.H., Kim, W.J., *Compositional and kinetic study on the rapid crystallization of ZSM-5 in the absence of organic template under stirring*, Microporous and Mesoporous Materials. **2004**, 72, 185.
11. Dickey, D. S., *Facing the Challenge of Mixing Problem Fluids*, Chemical Eng. **2000,** May, 68-75.

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

Regeneração do catalisador de FCC na presença de CO_2

Luciana Tavares dos Santos[1], Ricardo Pimenta[2], Oscar Chamberlain[2], Yiu Lau Lam[2] e Marcelo Maciel Pereira[1*]

1 Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, maciel@iq.ufrj.br
2 CENPES - Petrobras

Resumo-Abstract

Um catalisador de FCC e duas hidrotalcitas foram submetidos a diferentes atmosferas de regeneração, compostas pelos gases O_2, He e CO_2, após terem sido coqueados. Foram realizados dois tipos de tratamento, o primeiro com aquecimento contínuo até 1000°C e o outro com aquecimento contínuo até 720°C em He e análise na temperatura constante de 720°C. Foram monitoradas as massas dos gases: CO_2, CO, O_2, H_2O, H_2, NOx e SO_2. Após o tratamento a quantidade de coque residual foi medida e comparada com o coque inicial. Os resultados indicaram que pequena quantidade de CO_2 reage com o coque do catalisador na atmosfera CO_2/He. Nas análises realizadas em temperatura constante nas atmosferas de CO_2/O_2 e O_2/He a quantidade de coque consumida foi igual. Além disso, maior quantidade de CO_2 reagiu pela presença de oxigênio. Não foi observada formação de NOx em nehuma das condições analisadas. Sobre hidrotalcitas a razão CO_2/O_2 na regeneração aumenta em comparação com o catalisador de FCC. Por outro lado, a quantidade total de coque queimada é menor.

The possibility of CO_2 assisted regeneration of coked FCC catalyst and additives (hydrotalcite) was explored monitoring the gas emitted under various temperature programmed treatments by mass spectrometer. The effects were compared with a totally inert atmosphere (He) and an oxidizing atmosphere (O_2/He). The mass of CO_2, CO, O_2, H_2O, H_2, NOx e SO_2 were monitored and the amount of coke remained compared to initial amount. It was observed that CO_2 reacted with coke in the CO_2/He atmosphere for both catalysts and hydrotalcite. The amount of burnt coke was the same for O_2/CO_2 and O_2/He atmospheres for the coked catalyst but less amount of coke was burnt for the hydrotalcite in the O_2/CO_2 atmosphere. This may be attributed to different types of coked formed. However, over hydrotalcite the consumption ratio of CO_2/O_2 in the regeneration process was greater than for the FCC catalyst. This suggested that basic additives could contribute to the CO_2 assisted regeneration process.

Introdução

No final do século passado, foi marcante o aumento da emissão de CO_2 [1,2] e outros gases estufa. Hoje já se sabe que este efeito é total ou parcialmente responsável pelo aumento de temperatura na Antártida e modificações das florestas sub-tropicais [3,4], por exemplo. Este cenário despertou nas pessoas uma maior consciência em relação ao meio ambiente. Segue então, a necessidade de aliar todo e qualquer processo de produção neste contexto, minimizando assim o impacto ambiental. Esta será uma das questões centrais do século XXI, ou seja, alinhar produção, consumo e energia ao equilíbrio ecológico. Não há dúvida que a solução só será alcançada pela integração dos processos, controle das emissões e também com um uso mais racional dos nossos recursos naturais e da nossa energia.

Na tentativa de contornar este problema o Protocolo de Quioto [5,6] estabeleceu na conferência das partes uma meta de redução da emissão de CO_2 em 5,2% em relação ao ano de 1990. O Brasil, como país em desenvolvimento, deve se adequar via Mecanismos de Desenvolvimento Limpo: MDL. Desta forma, passamos a participar deste Protocolo pelo seqüestro de CO_2, com o uso de processos mais limpos, melhoramento da eficiência energética e também da gestão ambiental de nossos recursos florestais.

Particularmente na industria do petróleo, destaca-se, como tendência mundial o processamento de cargas cada vez mais pesadas. No caso do Brasil, esta tendência é ainda mais marcante. Nossos petróleos apresentam elevados teores de metais, nitrogênio básico e baixo °API. Para a conversão destes petróleos em unidades de craqueamento catalítico fluido (FCC), tais características exigem requisitos técnicos bastante específicos, como catalisadores resistentes a metais contaminantes [7], condições mais severas de regeneração, *hardwares* específicos, remoção de contaminantes como nitrogênio e enxofre, etc. Como unidade principal de conversão de uma refinaria, o FCC é um ponto central desta problemática.

Estas características acarretam: grande produção de óleo combustível, um produto com baixo valor de mercado; grande produção de gasolina e processo pouco seletivo para produção de óleo diesel; severa desativação no catalisador de FCC e consequentemente uma constante purga de catalisador no processo; emissões de óxidos de nitrogênio e de enxofre e teores de coque entre 1 e 2%p/p do catalisador de FCC.

A formação de coque sobre sólidos ácidos, em geral, tem recebido muita atenção na literatura [8,9,]. De fato, no mesmo catalisador coexistem o coque dentro e fora dos poros, que diferem completamente em função da composição química e características texturais. O coque, principalmente aquele que é solúvel em diclorometano, se localiza dentro dos poros da USY alterando a seletividade do catalisador [10,11,12]. Por outro lado, o coque insolúvel caracteriza-se por moléculas poliaromáticas e não é possível uma caracterização textural mais específica, pois está suportado sobre uma matriz inorgânica.

De maneira bastante simplificada a reação de desproporcionamento de CO, fornecendo coque e CO2, reação de Boudouart [13,14], pode contribuir para o presente estudo. Obviamente o coque formado neste desproporcionamento do CO tem muito pouca semelhança com aquele encontrado no catalisador de FCC. Entretanto, a simplicidade estequiométrica da reação é um estímulo sobre o processo inverso: a formação de CO através da reação CO_2 com C.

De fato, são obtidos pelas reações de desproporcionamento de CO nanotubos com altíssimas razões carbono hidrogênio, o que caracterizaria um produto altamente grafítico.

A etapa de regeneração de catalisadores de FCC cujo objetivo primordial é a remoção do coque e restauração de sua atividade inicial tem sido otimizada no sentido de minimizar seus efeitos deletérios ao catalisador. Na maioria dos casos procura-se controlar o ambiente químico em diferentes seções do vaso regenerador no sentido de reduzir a pressão parcial de vapor d'água e manter os metais contaminantes, principalmente o vanádio, em seu estado de oxidação reduzido [15].

Algumas invenções [16,17] apresentam sistemas com um vaso regenerador contendo duas ou mais zonas operadas em diferentes condições. Em uma primeira etapa, operada a baixa pressão parcial de O_2 e temperatura (650-680°C), procura-se maximizar a conversão do hidrogênio presente no coque a vapor d'água endógeno de combustão. Nas etapas posteriores, o aumento da pressão parcial de oxigênio e da temperatura levam à evolução da queima até que em uma etapa final a quantidade de oxigênio e temperatura são elevadas ainda mais (800 °C) com o objetivo de fornecer energia ao processo de FCC e regenerar completamente o catalisador. Com isso é possível minimizar os efeitos danosos do binômio vapor d'água e alta temperatura sobre o catalisador

Alguns trabalhos [18] apresentam a utilização de aditivos que promovem a reação de remoção de coque em atmosferas ricas em CO2. De fato, reações entre níquel e grafita [19] indicam que a reação é de primeira ordem em relação a níquel e que tem seu equilíbrio deslocado no sentido da formação de níquel metálico e CO_2 a 1000°C. Estes são sistemas com difusão de coque, reação incluindo pelo menos dois componentes na fase sólida com formação de gás.

A gaseificação de carvão também tem sua importância neste contexto e tem sido estudada sobre diversos tipos de materiais como óxidos de cálcio e carbonatos [20,21].

Na linha de integração do FCC com outros processos de refino, a patente US 6,585,884 apresenta um processo de regeneração em que se prioriza a geração de CO para posterior produção de hidrogênio através da reação de *water gas shift (WGS)* [22].

A reação que se pretende realizar de conversão de coque do catalisador de FCC utilizando CO_2 apresenta várias peculiaridades: a ativação do CO_2, o desconhecimento da verdadeira identidade textural do coque, composto, como visto anteriormente, por diferentes espécies e a existência de muitos componentes em um catalisador de FCC. É um problema multivariável com uma ótica tanto econômica quanto ambiental.

Os objetivos do presente trabalho foram: estudar o efeito de uma atmosfera rica em CO_2 na regeneração do catalisador de FCC, o que possibilitaria a diminuição da produção indesejada de CO_2 e aumentaria a produção de CO para ser utilizado como intermediário em reações químicas e explorar possibilidades de aditivos que melhorem a reação coque/CO_2.

Experimental

Como ponto de partida o presente trabalho explorou o efeito de atmosferas de regeneração contendo como oxidantes O_2 e CO_2 sobre um catalisador de FCC e hidrotalcitas. As hidrotalcitas são materiais básicos que favorecem a adsorção de CO_2. Estes materiais foram escolhidos por apresentarem uma área superficial maior do que compostos básicos mais simples como MgO e CaO. Na reação entre o CO_2 e o coque, provavelmente a etapa lenta da reação é a ativação do CO_2 e desta forma sistemas que dispersem o MgO poderiam contribuir para uma extensão da reação com o coque.

As principais características do catalisador RECAP e das hidrotalcitas se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 – Características físico-químicas dos materiais.

Amostra	HTC0	HTC1	RECAP
BET (m^2/g)	39	49	115
Densidade aparente(g/cm^3)	-	-	0,82
Al_2O_3 (%)	39,5	40,1	43,0
MgO(%)	55,6	57,6	-
SO_4(%)	0,19	0,08	-
SiO_2(%)	2,8	0,2	-
TiO_2(%)	0,13	0,07	-
Fe(%)	0,10	0,22	0,40
Na(%)	-	-	0,36
C (%)	-	-	1,27
RE_2O_3 (%)	-	-	2,6
V (ppm)	-	-	5700
Ni (ppm)	-	-	5000
P_2O_5 (%)	-	-	1,1

Formação de coque

O catalisador de FCC (RECAP) foi coqueado na unidade de FCC industrial (Refinaria de Capuava) que processa 3000 m^3/d de resíduo atmosférico puro, à 540°C a uma relação catalisador/óleo de 6.0-7.0 (p/p).

As hidrotalcitas foram coqueadas em unidade de avaliação catalítica em laboratório (unidade ACE - *Advanced Catalytic Evaluation*) com o mesmo resíduo atmosférico à 535°C e com relação Catalisador/Óleo: 5.0 (p/p).

Regeneração

Foram utilizados dois procedimentos de regeneração dos catalisadores. No primeiro procedimento o catalisador foi previamente seco em estufa, a 120°C durante 12h. Os espectros de massas foram obtidos aquecendo-se o catalisador da temperatura ambiente até 1000°C (10°C/min), permanecendo nesta temperatura até que a curva chegasse à linha de base, sob fluxo de três atmosferas: 100% He, 5%O_2/He e 10%CO_2/He.

No segundo procedimento de regeneração os catalisadores foram previamente secos em estufa a 90°C por 12 horas. Os espectros de massas foram obtidos em duas etapas. Na primeira etapa acompanharam-se diversas massas utilizando-se o gás He puro, a partir da temperatura ambiente até 720°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão de 60 ml/min. Após esta etapa o reator foi fechado e o gás foi trocado para as misturas de 5%O_2/He, 5%O_2/CO_2 e 10%CO_2/He. O reator foi aberto e os espectros à temperatura constante de 720°C para cada gás foram obtidos. Este procedimento simula melhor a situação real de regeneração do catalisador.

Foram acompanhadas as massas 2, 12, 14, 17, 18, 28, 29, 30, 44, 46, 64 e 92. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro da MKS. Após as análises foram realizados pulsos das misturas 5%O_2/He, 10%CO_2/He e 5,03%CO/He em hélio para obterem-se os fatores de calibração. A fragmentação das moléculas encontra-se na *Tabela 2*. A quantidade de carbono no catalisador antes e após os tratamentos foi determinada pela queima completa com ar pelo equipamento LECO CS244.

Tabela 2 – Fragmentação das moléculas observadas no espectrômetro de massas em percentagem.

PM	H2	N2	CO	NO	CO2	H2O	O2
2	100						
12			1,1		4,9		
14		6,5		7,5			
16					14,3		13,8
17						23	
18						100	
28		100	100		16,9		
29		0,7					
30				100			
32							100
44					100		

Resultados e Discussão

Os espectros de massas com o catalisador de FCC (RECAP), após ter sido coqueado, realizado com o aumento contínuo da temperatura ambiente até 1000°C, encontram-se nas *Figuras 1, 2 e 3* para as atmosferas de He puro, 10%CO_2/He e 5%O_2/He, respectivamente. Na *Tabela* 3 são apresentados os resultados do consumo de carbono antes e após as análises.

Tabela 3 – Consumo de carbono via LECO.

Atmosfera	Cor	g C / gcat	% coque queimado
RECAP	preto	1,27	-
He	preto	1,03	19%
10% CO_2/He	cinza	0,32	75%
5% O_2/He	amarelo	0,26	80%

Sob fluxo de He puro, após 200°C inicia-se a liberação de H_2O e CO_2. Após 800°C tem início liberação de hidrogênio e CO. Parte do CO_2 liberado na análise é proveniente desta espécie adsorvida e provavelmente exista também uma reação entre o coque formado com grupos de hidroxila e água presentes no catalisador. O pico em 1000°C é causado pela descontinuidade na taxa de aquecimento.

Com adição de 10% de CO_2, o coque começa a reagir em uma temperatura um pouco menor, em torno de 700°C, para formação de CO. Entretanto, em temperaturas mais baixas observa-se liberação de CO_2. Na *Tabela 3*, pode-se observar na atmosfera de He puro, somente 19% do coque é convertido, em comparação com os 75% da atmosfera CO_2/He, ou seja, a presença de CO_2 aumenta consideravelmente o consumo de coque. Entretanto não é possível quantificar o CO_2 liberado na atmosfera CO_2/He, para comparar com os outros resultados.

Na atmosfera O_2/He a regeneração do catalisador tem início em temperaturas bem mais baixas, formando CO_2 e CO já em 400°C, com um pico em 600°C e um ombro em 700°C. Uma maior quantidade de CO_2 é observado em relação ao CO na atmosfera onde a pressão parcial de O_2 é maior, quando se compara com a atmosfera em He puro. Outro fato importante é que na presença de O_2 existe a formação de NO, enquanto este gás não é observado nas atmosferas de CO_2/He e He puro.

O catalisador de FCC (RECAP), coqueado e duas amostras de hidrotalcitas (HTC0 e HTC1) também coqueadas, foram submetidos às mesmas atmosferas anteriores e também a uma nova atmosfera, 5% de O_2 com balanço em CO_2, na temperatura constante de 720°C, conforme o segundo procedimento descrito na parte experimental.

No caso da atmosfera O_2/He, todas as amostras apresentam consumo do O_2 e formação de CO_2, CO, N_2, H e H_2O. Também há liberação de compostos de nitrogênio como NO e NO_2. Os espectros das principais massas estão apresentados na *Figura 4*.

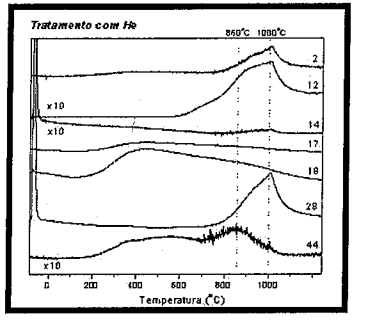


Figura 1 – Espectro de massas do catalisador sob fluxo de He puro.

Quando tratamos com a atmosfera CO_2/He, o catalisador RECAP apresentou consumo do CO_2 e formação de O_2, CO, N_2, H_2 e H_2O. Para esta atmosfera, a liberação das massas 30 e 46 não são quantificáveis, o que mostra que a liberação de compostos NOx não é significativa. As HTC's possuem o mesmo comportamento, *Figura 5*.

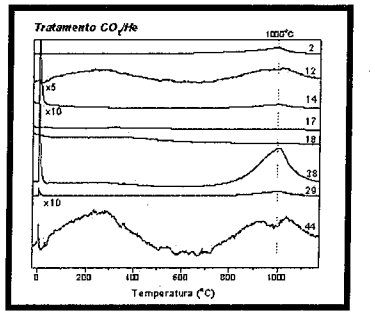


Figura 2 – Espectro de massas do catalisador sob fluxo de CO_2/He.

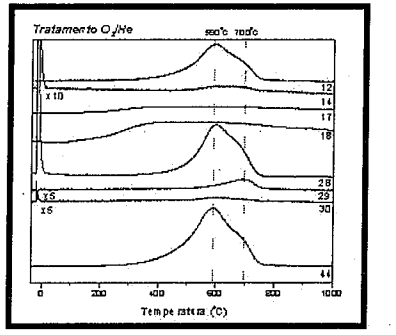


Figura 3 – Espectro de massas do catalisador sob fluxo de O_2/He.

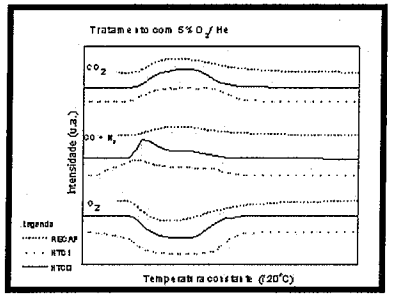


Figura 4 – Espectro de massas do catalisador e das hidrotalcitas sob fluxo de O_2/He à 720°C.

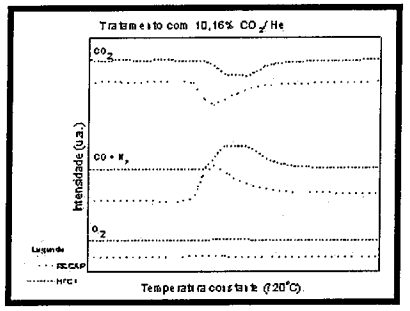


Figura 5 - Espectro de massas do catalisador e das hidrotalcitas sob fluxo de CO_2/He 720°C.

A quantidade de coque presente no catalisador e nas hidrotalcitas, antes e após cata tratamento encontra-se na *Tabela 4*.

Tabela 4 – Teor de coque queimado em cada tratamento.

Amostra	Tratamento	LECO (gC/gcat)	% Queimada
HTC0	*Branco*	*1,505*	-
	5%O_2/He	0,40	73,29
	5%O_2/CO_2	1,19	21,26
	10%CO_2/He	1,40	6,98
HTC1	*Branco*	*2,345*	-
	5%O_2/He	0,57	75,91
	5%O_2/CO_2	1,63	30,70
	10%CO_2/He	1,98	15,78
RECAP	*Branco*	*1,3*	-
	He puro	1,30	0,38
	5%O_2/He	0,04	97,15
	5%O_2/CO_2	0,04	96,92
	10%CO_2/He	1,19	8,85

No catalisador RECAP tanto a atmosfera 5%O_2/CO_2 quanto a 5%O_2/He resultaram na remoção quase total do coque e a presença de CO_2 não alterou a quantidade de coque consumida. Já na atmosfera de CO_2/He são consumidos em torno de 10% do coque. Nas hidrotalcitas, esta quantidade no tratamento com 5%O_2/He é menor do que o observado para o catalisador e da ordem de 75%. A atmosfera 5%O_2/CO_2 apresenta queima bem inferior à reação com 5%O_2/He (20-30%). Isto indica que o tipo de coque sobre a HTC pode ser diferente do que no catalisador. Porém, sob atmosfera de CO_2/He a quantidade de coque reagido na HTC1 aumenta em relação ao catalisador RECAP, 16% para 9% respectivamente.

O tratamento com a atmosfera 5%O_2/CO_2, embora a pressão parcial de CO_2 seja muito grande, indica para todas as amostras consumo de O_2 e CO_2 e formação de CO, N_2 , H_2 e H_2O. Também há liberação de NO. No caso do catalisador RECAP, há liberação de uma pequena quantidade de massa 64 atribuída ao SO_2. É importante ressaltar que a detecção de consumo de CO_2 na reação é bastante significativa devido a alta pressão parcial do gás, sua composição na mistura de CO_2/O_2, *Figura 6*.

Nesta atmosfera, 5%O_2/CO_2, a quantidade de O_2 e CO_2 consumidos estão apresentadas na *Tabela 5*, normalizadas para números inteiros em base molar. Enquanto no catalisador RECAP para cada CO_2 que reage, entre três e quatro moléculas de oxigênio são consumidas, nas hidrotalcitas esta relação é bastante diferente. Na HTC0, para cada CO_2 que reage duas moléculas de oxigênio são consumidas e na HTC1 esta proporção muda ainda mais, chegando a uma relação molar CO_2/O_2 2:3, respectivamente.

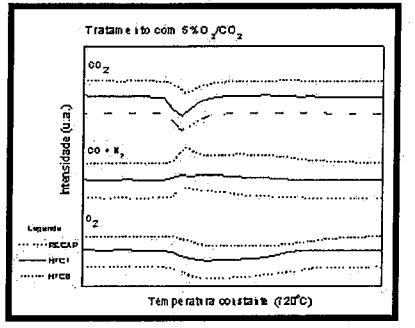


Figura 6 - Espectro de massas do catalisador e das hidrotalcitas sob fluxo de O_2/CO_2 à 720°C.

Tabela 5 – Consumo de O_2 /CO_2 base molar.

Amostras	Consumo O_2	Consumo CO_2	Razão O_2/CO_2
HTC0	-20,1	-10,3	2
HTC1	-15,7	-10,4	1,5
RECAP	-21,9 (2)	-6,6 (3)	3,3

Até o presente momento não foi realizada uma comparação entre o coque presente nas hidrotalcitas e no catalisador de FCC. A razão C/H, grupamentos característicos por infravermelho e a temperatura de queima são os próximos passos para se entender a menor reatividade do coque nestes materiais em comparação com o coque presente no catalisador. Não se pode distinguir ainda se a diferença observada seria devido a questões de acessibilidade causado pelo colapso da estrutura da HTC, que ocorre acima de 600°C [23]. Neste momento parece mais apropriado centralizar a discussão de forma semiquantitativa sobre a maior relação molar CO_2/O_2 observado para as hidrotalcitas em relação ao catalisador comercial.

De maneira geral estes materiais se distinguem do catalisador pela presença de óxidos básicos. A questão parece ser a ativação do CO_2 em suportes com sítios ácidos, Lewis ou Brönsted, frente a suportes com sítios básicos. Provavelmente, a protonação de uma molécula de CO_2, tão comum em água, deve levar à formação de composto tipo bicarbonato fracamente adsorvidos no ambiente químico de uma zeólita USY. De outro lado é bastante conhecido o efeito da temperatura sobre os carbonatos de cálcio e magnésio, formando o respectivo óxido básico e CO_2. A cinética entre o CO_2, e particularmente o Mg, presente nas HTC's seria regulada pelo ambiente químico em torno deste cátion. A diferença observada entre a relação molar CO_2 e O_2 parecem ser mais devido a estas questões do que a diferença presente nos coques das duas hidrotalcitas. A presença de contra íons carbonato como contra íon de partida no catalisador HTC1 suportaria a tentativa de restauração das ligações entre o CO_2 e o MgO, outras características apresentadas pelas HTC's. Importante informar que a decomposição destes carbonatos já ocorreu previamente e nenhum sinal de CO_2 de ordem de grandeza semelhante ao observado neste trabalho foi detectado durante o tratamento em He. Provavelmente a proximidade de coque nestes sítios facilitaria a reação com o CO_2. Até o momento a ativação do coque não está sendo tratada como ocorrendo em sítios específicos. Entretanto o aumento do consumo de CO_2 na presença de oxigênio em comparação com a atmosfera de He, sugere que o oxigênio estaria ativando o coque para a reação com o CO_2.

A literatura tem caracterizado o coque formado sobre a zeólita USY, na parte solúvel em função do nível de coque formado [11,12] . São encontradas moléculas com cinco ou mais anéis aromáticos na parte solúvel em dicloro metano. A parte insolúvel apresenta sistemas poliaromáticos, mas também grupos funcionais como carbonila. Provavelmente, as ligações C-H nas bordas do coque, são rompidas e parcialmente oxidadas. Estes sítios parcialmente oxidados poderiam contribuir para a reação com o CO_2, adsorvido em sítios do suporte.

Conclusões

A presença de CO_2 aumenta consideravelmente o consumo de coque quando comparado com a atmosfera de He puro. Não e observada também formação de compostos NOx nestas atmosferas de tratamento.

A quantidade de coque regenerado no catalisador não é influenciada pela presença de CO_2. Além disso, na mistura 5%O_2/CO_2 observa-se um aumento de CO_2 na reação.

As razoes de consumo CO_2/O_2 nas hidrotalcitas são maiores do que no catalisador de equilíbrio. A quantidade de CO_2 consumida na atmosfera 10%CO_2/He é influenciada pelo tipo de hidrotalcita e pelo menos em uma delas foi maior do que o observado para o catalisador de equilíbrio.

Agradecimentos

CNPq, ANP, CAPES e FAPERJ.

Referências Bibliográficas

1 K. Caldeira; J.F. Kasting, *Nature* **1993,** 366, 251.

2 U. Siegenthaler; J. L. Sarmiento, *Nature* **1993,** 365, 119.

3 M. Oppenheimer, *Nature* **1998,** 393, 325.

4 R.E. Dickinson; R.J.Cicerone, *Nature* **1986,** 319, 109.

5 F. Jotzo, *Climate Policy* **2004,** 4 (2), 225.

6 B. Hileman, *Chemical & Engeneering News* **2005,** 83 (2), 11.

7 G. Martino, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2000,** 130, 83.

8 M. Guisnet; P. Magnoux, *Applied Catalysis* **1989,** 54.

9 H.G. Karge; J.P. Lange; A. Gutsze; M. Laniecki, *Journal of Catalysis* **1998,** 114, 144.

10 H.S. Cerqueira; P. Magnoux; D. Martin; M. Guisnet, *Applied Catalysis A* **2000,** 208, 359.

11 I.-S. Nam; G. Froment, *Journal of Catalysis* **1987,** 108, 271.

12 M.-F. Reyniers; H. Beirnaert; G. Marin, *Applied Catalysis A.* **2000,** 202, 49,.

13 C. Hansong *et al.*, *Catalysis Today* **1999,** 50, 579.

14 Espinal J.F. *et al.*, *Journal of Physical Chemistry.* B **2004,** 108, 1003.

15 J.L. Mauleon and J.C.Courcelle, *Oil and Gas Journal* **1985,** 21, 64-70

16 J.L. Mauleon US 4,959,334, **1990**

17 Owen, et al. US 5,077,252, **1991.**

18 Hettinger Jr. *et al*, U.S. Patent 4,450,241, **1984.**

19 S.K. Sharma; F.J. Vastola; P.L.Walter Jr., *Carbon* **1997,** 35 (4), 535.

20 T.J.Frankcombe, *Carbon* **2004,** 42 (14), 2921.

21 T.N. Truong; A. Montoya; F. Mondragon, *Abstracts of papers of the American Chemical Society* **2003,** 225: U632, 162.

22 Mayes, Jr et al, US Patent 6,585,884, **2003**

23 F.Cavani *et al. CatalysisToday* **1991,** 11, 173..

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

Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido Aplicada a Zeólitas ZSM-5 Modificadas com Fósforo

Sonia M. Cabral de Menezes[1*], Yiu Lau Lam[1], Rosane A. da Silva San Gil[2]

[1]Petrobras/Cenpes- Ilha do Fundão, Quadra 7, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (soniac@petrobras.com.br); [2]Dept. Química Orgânica./ Instituto de Química -UFRJ*

Resumo-Abstract

^{27}Al MAS e 3QMAS , ^{31}P MAS e experimentos de RMN correlacionando ^{27}Al – ^{31}P no estado sólido, foram utilizados para identificar e quantificar espécies de alumínio e fósforo em zeólitas ZSM-5 modificadas com P (P-ZSM-5). Amostras contendo de 0 a 15% de P foram estudadas após calcinação e calcinação seguida de tratamento com vapor. Além das espécies de alumínio da rede (Al_{tet-F}) e fora da rede (Al_{oct-EF}) clássicas, espécies tetraédricas altamente distorcidas $Al_{tet-dis}$ e em coordenação octaédrica ligadas a P, $Al_{oct-O-P}$, foram observadas em quantidades significativas. Pequenas quantidades de espécies penta-coordenadas ligadas a P ($Al_{pent-O-P}$) foram observadas nas amostras contendo alto teor de P. Espécies tetraédricas em estruturas cristalinas como as de AlPOs não foram identificadas. Os teores de Al_{tet-F} mostraram boa correlação com medidas de acidez via TPD de n-propilamina. Experimentos em 2D indicaram que estas espécies não estão ligadas ou próximas a espécies de P. Por outro lado, as $Al_{oct-O-P}$ mostraram ser cataliticamente inativas tanto pelas medidas de acidez quanto pelos testes catalíticos efetuados. O papel dessas espécies na estabilização de zeólitas P-ZSM-5 é discutido.

^{27}Al MAS and 3QMAS, ^{31}P MAS and ^{27}Al –^{31}P correlation solid state NMR experiments were used to describe and quantify the aluminum and phosphorous species in phosphorous modified ZSM-5 zeolites (P-ZSM-5). Samples containing 0 to 15 % P_2O_5 were studied after calcination or calcination followed by steaming. In addition to the framework aluminum Al_{tet-F} and the extra-framework aluminum Al_{oct-EF}, highly distorted aluminum with tetrahedral coordination $Al_{tet-dis}$ and octahedrally coordinated aluminum in aluminum phosphate $Al_{oct-O-P}$ were observed in significant quantities. Furthermore, small quantities of pentahedrally coordinated species ($Al_{pent-O-P}$) were observed in samples with high phosphorous content. In addition no P or Al crystalline species (like AlPOs) were observed. The amount of framework aluminum Al_{tet-F} showed a reasonably good correlation with acidity measured by TPD of n-propylamine. The 2D experiments showed that those species are not close or bonded to P species. In contrast, the aluminum phosphate $Al_{oct-O-P}$ was shown to be catalytically inactive both by acidity measurement and catalytic tests. Its possible role in stabilization of P-ZSM-5 is discussed.

Introdução

Após o trabalho pioneiro de Keading e colaboradores (1,2) que usaram compostos de fósforo para aumentar a estabilidade e seletividade de zeólitas ZSM-5, estes têm sido aplicados em muitos processos petroquímicos e de refinação. Atualmente sua aplicação de maior importância é como aditivo para promover a formação de olefinas leves no processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) (3). Sabe-se que, em geral, a presença de fósforo inibe a desaluminização das zeólitas aumentando sua estabilidade e seletividade (4-10). A maioria dos estudos efetuados até então, focam no efeito do P na atividade catalítica (1-10). Alguns poucos autores estudaram o efeito da modificação da ZSM-5 por compostos de P através de medidas de acidez utilizando dessorção com temperatura programada (TPD) de amônia e espectroscopia no infravermelho (IV) (5-7,9). Outros poucos autores se concentraram na caracterização química das espécies de alumínio e fósforo presentes nas zeólitas ZSM-5 (11-14) embora a grande maioria não correlacione as modificações observadas com a atividade catalítica (5-7,9,11-14).

Neste trabalho, efetuou-se uma investigação estrutural em uma série de zeólitas P-ZSM-5 contendo diferentes teores de P utilizando-se ressonância magnética nuclear (RMN) de alta resolução em uma dimensão (1D) e 2 dimensões (2D) no estado sólido, com os seguintes objetivos: (i) caracterizar detalhadamente as espécies de alumínio e fósforo formadas após tratamentos térmicos de hidrotérmicos; (ii) determinar o papel destas espécies na atividade catalítica da zeólita; (iii) caracterizar as interações entre as espécies de Al e P.

Experimental

Materiais.

As amostras foram preparadas a partir de uma zeólita ZSM-5 comercial com relação sílica/alumina molar (SAR) 50. A introdução de fósforo foi feita adicionando-se à forma ácida da zeólita (H-ZSM5), quantidades apropriadas de ácido fosfórico seguida de secagem a 120°C por uma noite. O teor de P expresso como $\%P_2O_5$ variou de 2 a 15%. As amostras foram então calcinadas a 600°C por 1 h. Estas amostras são referidas como as da série **C**. Uma outra série correspondente designada como **CS** foi preparada tratando-se as amostras calcinadas com vapor a 800°C por 1h.

RMN

Os experimentos de RMN em 1D e 2D no estado sólido foram adquiridos nos equipamentos e nas condições experimentais descritas na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1- Condições experimentais dos espectros de RMN em 1D e 2D.

Exp.	^{27}Al MAS	^{31}P MAS	3QMAS	^{27}Al - ^{31}P CP-HETCOR	^{27}Al –^{31}P REDOR
Equip. (Fabr./Marca/Campo)	Bruker/ DSX-600/ 14,1T	Chemagnetics / Infinity-400/9,4T			Bruker/ ASX-400/ 9,4T
Seqüência de Pulsos	Pulso e aquisição	Pulso e aquisição	*Z-filter* (3 pul.)	CP t1 entre 90° e T.C.	REDOR
Núcleo/ Freqüência (MHz)	^{27}Al/ 156,8	^{31}P/ 161,9	^{27}Al/ 104,2	^{27}Al e ^{31}P/ 104,2/161,9	^{27}Al/ 104,2
Pulsos (µs)	0,2	1,0 (65°)	p1= 2,0 p2 = 0,7 p3 = 7,0	^{27}Al (90°) = 2,2 T.C. = 3,6 ms	^{27}Al (90°) = 13,0 ^{27}Al (180°) = 26,0 ^{31}P (180°) = 8,5
Tempo de espera (s)	0.5	30	0,1	0,1	0,5
Amplitude da RF (kHz)			170 (p1, p2) 12 (p3)		^{27}Al = 6,5 ^{31}P = 59
Rotor (mm)	2,5	3,2	3,2	3,2	4
Veloc. Rotação MAS (kHz)	33	20	20	10	13
Nº de transientes	8000	1500	24000	40000	4N

Todos os espectros de ^{27}Al utilizaram como referência uma solução aquosa 1M de nitrato de alumínio (0 ppm) e os de ^{31}P, H_3PO_4 85% (0 ppm).

Acidez e propriedades catalíticas

A acidez foi medida através da formação de NH_3 durante TPD de n-propilamina. Cerca de 50mg de amostra são tratadas a 500°C/1h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em fluxo de hélio de 60 cm^3/min. Em seguida, a amostra é resfriada até temperatura ambiente (30°C) e sujeita a pulsos de hélio saturados com n-propilamina. Depois de saturada, a amostra é mantida à temperatura ambiente por 1/2 hora em fluxo de hélio de 60 cm^3/min. Eleva-se a temperatura da fornalha para 100°C com taxa de 5°C/min; o sistema é mantido nesta temperatura por 2 horas para garantir o arraste do excesso de n-propilamina fisissorvida. A amostra é, em seguida, sujeita a uma rampa de aquecimento de 5°C/min até 500°C. Durante o aumento da temperatura, os produtos da dessorção são recolhidos em trapa mergulhada em nitrogênio líquido. Terminada a dessorção, a trapa é isolada do sistema e deixada em repouso até retornar à temperatura ambiente. Os produtos da dessorção são injetados em um cromatógrafo, munido de uma coluna empacotada com Chromossorb 103, onde são devidamente separados e quantificados.

Nos testes catalíticos, 2% das zeólitas ZSM-5 modificadas com P são incorporadas em micro-esferas de 100 micra de diâmetro médio que também contém 45% de zeólita Y contendo terras raras, 18% de caulim e 35% de uma matriz de sílica-alumina. Em seguida, as micro-esferas de catalisador são submetidas a um tratamento adicional com vapor a 788 °C por 5 h colocando-os em condições próximas aos seus estados de uso industrial. Os catalisadores são então testados em uma unidade padrão de micro-atividade operando em leito fluidizado, Foram testadas varias razões catalisador/óleo e os resultados são comparados na mesma taxa de conversão.

Resultados e Discussão

RMN de ^{27}Al.

Espectros de RMN de ^{27}Al MAS e 3QMAS foram obtidos para as amostras da série **C** e da série **CS**. Estes espectros bem como a simulação dos espectros de ^{27}Al MAS obtidos a 14,1T, permitiram a quantificação das espécies identificadas, bem como a determinação dos parâmetros típicos de RMN mostrados na Tabela 2.

A figura 1 mostra os resultados para a amostra **5CS** (contendo 5% P_2O_5 após tratamento com vapor). Pode-se observar na figura 1, pico fino a ~55-60 ppm conhecido como espécies de Al em coordenação tetraédrica na rede da zeólita: Al_{tet-F}. O teor destes alumínios cai com o aumento do teor de P bem como com a severidade do tratamento como pode ser observado na Tabela 2. O outro pico largo entre 45 e 55ppm apresenta uma constante quadrupolar (Cq) muito grande (cerca de 7-8 MHz) (ver Tabela 2 e Figura 1A). Este pico aparece a uma freqüência mais alta do que espécies de alumínio penta-coordenados típicos (~30 ppm). Portanto, esta

ressonância foi atribuída a sítios em coordenação tetraédrica distorcidos: $Al_{tet-dis}$.

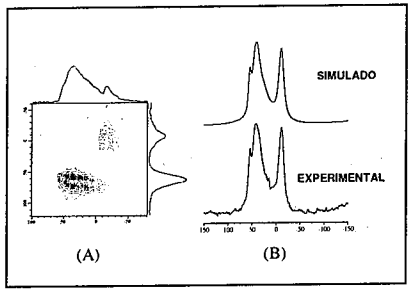


Figura 1. Espectros ^{27}Al 3QMAS (A) e MAS (B) da amostra **5CS.** No espectro 3QMAS (A): Dimensão F2 (eixo X): Espectro MAS; Dimensão F1 (eixo Y): Espectro isotrópico (isento da interação quadrupolar)

Estas espécies são formadas pela calcinação ou tratamento com vapor mesmo para as amostras que não contém P e aparecem num teor de ~40% para todas as amostras. O terceiro pico a -6 ppm na figura 1 pode ser atribuído a espécies extra-rede associadas a fósforo: $Al_{oct-O-P}$. Estas espécies já foram mencionadas por diversos autores (11-13), apareceram nos espectros de todas as amostras contendo fósforo e aumentam de intensidade com o aumento do teor de P para ambas as séries.

A figura 2 compara os espectros ^{27}Al 3QMAS da amostra **5CS** com os das amostras extremas ou seja: sem fósforo (Figura 2A) e com alto teor de P (Figura 2C).

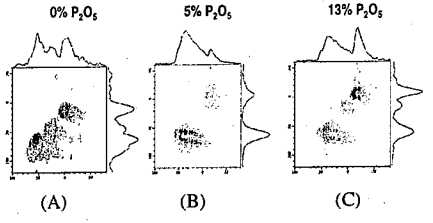


Figura 2. Espectros de RMN ^{27}Al 3QMAS das amostras **0CS** (A), **5CS** (B) e **13CS** (C).

Quando o fósforo não está presente, as espécies de alumínio octaédricas extra-rede (Al_{oct-EF}) clássicas são observadas em ~0ppm. Outras espécies intermediárias a ~30-50ppm, atribuídas a espécies penta-coordenadas (Al_{pent}), puderam ser observadas também somente quando P não está presente. Nos espectros das amostras com alto teor de P (Figura 2C), pode-se notar claramente um deslocamento das ressonâncias intermediárias e das espécies octaédricas para freqüências mais baixas quando comparamos com o espectro da amostra que não contém P (Figura 2A). Uma nova espécie a ~10-20ppm foi atribuída a alumínios penta-coordenados ligados a fósforo ($Al_{pent-O-P}$) em analogia a espécies assinaladas nesta mesma região em outros materiais (15-16). Elas aparecem em teores significativos quando o teor de P é maior que 7% especialmente na série **CS** quando aumentam de intensidade com o aumento do teor de P. Finalmente, os espectros de ^{27}Al MAS e 3QMAS das amostras, não detectaram a presença de AlPOs cristalinos. Estas estruturas, se presentes, mostrariam um pico fino entre 30 e 40ppm característico de espécies tetraédricas de alumínio na rede ligadas a P ($Al_{tet-O-P}$) e um pico correspondente a -29ppm nos espectros de ^{31}P MAS, o que também não foi observado.

Tabela 2. Parâmetros espectrais e intensidades relativas das espécies de alumínio das amostras das séries **C** e **CS.**

Amostra	δ_{iso} (ppm)	C_q (MHz)	η	Intensidades Relativas
0C	55.7 ± 1	2.0 ± 0.5	0.6	64 ± 15
	55.7 ± 2	4.3 ± 1	0.7	21 ± 15
	-1.6 ± 2	2.1 ± 1	0.3	15 ± 3
5C	55 ± 1	2.2 ± 0.5	0.6	21 ± 10
	51.7 ± 2	8.2 ± 2	0.8	53 ± 10
	-4.5 ± 2	3.0 ± 1	0.9	26 ± 5
13C	54 ± 1	2.7 ± 0.5	0.6	8 ± 10
	49.7 ± 2	8.6 ± 2	0.7	33 ± 10
	15 ± 2	4.9 ± 2	0.9	16 ± 10
	-9.4 ± 2	2.7 ± 1	0.5	43 ± 5
0CS	59.6	3.6	0.4	25
	39.2	5.3	0.6	44
	8.1	4.5	0.3	31
5CS	55.2 ± 2	3.4 ± 2	0.0	16 ± 5
	49.2 ± 2	7.8 ± 2	0.5	48 ± 10
	10.4 ± 2	4.6 ± 2	0.9	5 ± 5
	-5.9 ± 1	4.6 ± 1	0	31 ± 5
7CS	55.2 ± 2	3.4 ± 2	0.1	11 ± 5
	46.7 ± 2	6.6 ± 2	0.5	51 ± 10
	10.4 ± 2	4.3 ± 2	0.9	4 ± 5
	-9.2 ± 1	4.3 ± 1	0	34 ± 5
13CS	55.2 ± 2	4.3 ± 2	0	6 ± 5
	45.8 ± 2	7.0 ± 2	0.5	41 ± 10
	14.9 ± 2	6.6 ± 2	0.5	23 ± 10
	-11.4 ± 1	4.5 ± 1	0	30 ± 5

O papel do Al_{tet-F} na atividade catalítica

Para elucidar o papel catalítico das espécies de Al observadas, escolhemos as amostras **5C**, **5CS**, **13C** e **13CS**, que representam concentrações baixas e altas de impregnação com P e tentamos correlacionar as espécies com a acidez da amostras medidas por TPD de n-propliamina. As espécies principais presentes nestas amostras são: Al_{tet-F} , $Al_{tet-dis}$ e $Al_{oct-O-P}$. Através dos teores de Al_{tet-F} obtidos dos espectros de RMN e dos teores de alumínio total das amostras (obtidos por análise

química) pode-se calcular o teor de Al_{tet-F} em micromoles nas amostras. Na figura 3 verifica-se uma ótima correlação das quantidades de Al_{tet-F} com o teor de sítios ácidos.

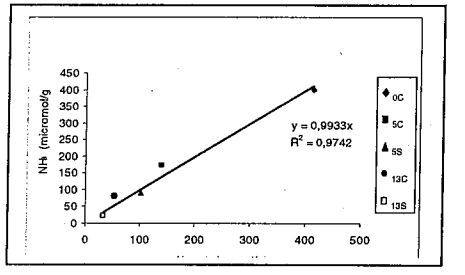


Figura 3. Correlação entre o teor de Al_{tet-F} e o número de sítios ácidos.

Os $Al_{tet-dis}$, que ocorrem em quantidades significativas em todas as amostras com exceção da **0C**, não mostraram nenhuma tendência de correlação com a acidez.. A acidez diminui com a severidade do tratamento ou com o aumento do teor de P quando também observamos um aumento no teor das espécies $Al_{oct-O-P}$. Portanto, verifica-se que os Al_{tet-F} são as espécies realmente responsáveis pela acidez das amostras.

O papel do $Al_{oct-O-P}$ na atividade catalítica

A inatividade das espécies $Al_{oct-O-P}$ pode ser ainda comprovada por um outro experimento que partiu de uma amostra de NH_4-ZSM-5 sem fósforo e que foi primeiramente sujeita a um tratamento com vapor a 800 °C por 3 h antes de se introduzir 5% P_2O_5 gerando a amostra **S5C**. Esta amostra foi comparada a uma outra, designada **5CS,** que foi primeiramente impregnada com 5% P_2O_5 e, em seguida, calcinada e tratada com vapor por 3 h a 800°C. Na figura 4, os espectros de ^{27}Al MAS e 3QMAS dessas duas amostras são comparados. O espectro de **S5C** mostra que as espécies $Al_{oct-O-P}$ são as predominantes.

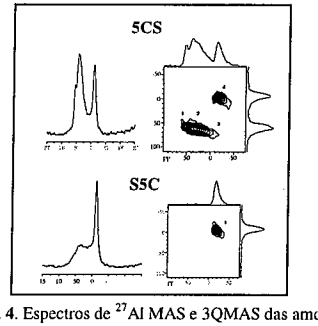


Figura 4. Espectros de ^{27}Al MAS e 3QMAS das amostras **5CS** e **S5C.**

As duas amostras acima foram incorporadas a uma partícula de catalisador de FCC e avaliadas quanto a atividade e seletividade em condições similares às condições industriais. A Tabela 3 mostra os resultados desta avaliação para uma razão catalisador/óleo de 4,5. Na Tabela, a terceira coluna (C) representa um catalisador onde um material inerte foi incorporado, no lugar das amostras indicadas. Pode–se observar um aumento da geração de propeno e GLP e também uma diminuição do teor de gasolina para o catalisador A que contém ZSM-5 ativo (**5SC**). Ao mesmo tempo, verifica-se que o desempenho do catalisador B, contendo **S5C**, foi muito semelhante ao do catalisador C, inerte.

Mesmo mostrando que as espécies $Al_{oct-O-P}$ são inertes, a composição da superfície das amostras de P-ZSM-5 em função do teor de P foi analisada por espectroscopia de fótoelétrons de raios X (XPS) (17) para as amostras da série **CS**. Foi observado que à medida que o teor de P aumenta, o que resulta em um aumento do teor de $Al_{oct-O-P}$, a migração de espécies de alumínio extra-rede diminue. Este fato indica que estas espécies são provavelmente menos móveis do que as espécies fora da rede clássicas. A presença das mesmas no interior da partícula da zeólita deve portanto retardar o processo de desaluminização quer seja por limitação do espaço para que mais espécies de alumínio saiam da rede, quer por questões de equilíbrio entre as espécies da rede e fora da rede, evitando que mais desaluminização ocorra.

Tabela 3. Comparação do desempenho catalítico de catalisadores contendo zeólitas obtidas a partir de diferentes tratamentos

Catalisador	A	B	C
Conversão em p %	69,1	69,,6	69,,8
Teores em p %			
Propeno	4,89	3,84	3,63
Olefinas C4	8,04	5,53	4.53
Gasolina	43,10	48,27	49,91
Seletividade em GLP	19,60	15,23	13,84

RMN de ^{31}P

Os espectros de ^{31}P MAS da série **C** e **CS** estão mostrados na figura 5. Os espectros são a soma da superposição de vários picos alargados pela distribuição dos vários ambientes locais em torno de um mesmo sítio. Os deslocamentos químicos e as intensidades relativas dos vários picos foram obtidos por deconvolução numérica dos espectros MAS (não mostrados aqui). O assinalamento dos espectros foi feito com base na literatura existente (12-14,18). Os detalhes das

interpretações serão apresentados em publicações subseqüentes.

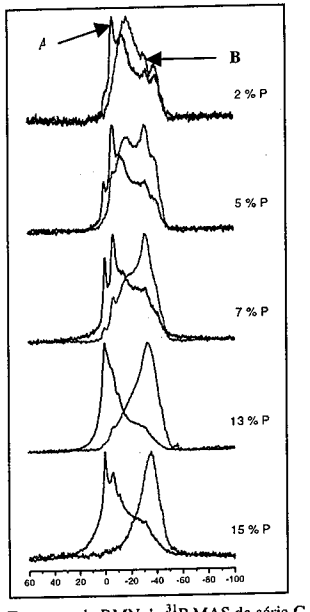


Figura 5. Espectros de RMN de ^{31}P MAS da série **C** (**A**) e **CS** (**B**).

Em ambas as séries **C** e **CS**, foram observados picos em 0, -6, -12, ~ -22, -32, e -40 ppm. Destaca-se o pico a 0ppm bem conhecido e atribuído a espécies Q_0 de ortofosfatos monoméricos livres [PO_4] como a encontrada no ácido fosfórico. O pico a -6ppm representa grupamentos terminais Q_1, não associados a Al. A ressonância que aparece na faixa de -11 to -14 ppm que foi observada em todas as amostras da série **C** em quantidades significativas, pode representar grupamentos terminais de cadeias de polifosfatos ligados a Al através de 1 ou de 2 átomos de oxigênio. Os sinais entre – 20 e -24ppm podem ter duas procedências: (i) espécies Q_2 em fosfatos ou (ii) grupos de meio de cadeia desblindados pela proximidade com átomos de Al (bidentados ou grupos de meio de cadeia não ligados a Al porém vizinhos a grupos ligados diretamente a Al. É possível que este sinal seja também uma sobreposição de (i) e (ii) no qual (ii) predomina para baixos teores de P e (i) é formado quando temos excesso de P. A ressonância entre -30±2ppm, pelas suas características, é melhor representada como grupamentos mono-dentados de meio de cadeia fortemente desblindados por átomos de Al, ao invés de espécies Q_3 ou Q_4 com átomos de Al na segunda camada de coordenação (como em AlPOs). A linha a -40ppm foi observada somente para amostras com baixos teores de P na série **C** enquanto que aumenta com o teor de P na série **CS**. Isto indica que na série **C** quanto mais P presente, ácido fosfórico em excesso ou polifosfatos condensados são formados preferencialmente. Com o tratamento com vapor, o Al é retirado da rede da zeólita e se associa rapidamente com fosfatos ou polifosfatos presentes. Isto explica porque na série **C** a intensidade dos picos dos espectros de ^{31}P cresça na direção de freqüências mais altas enquanto que na série **CS**, na direção de freqüências mais baixas (Figura 5). As ressonâncias que aparecem a freqüências mais baixas do que -40ppm, foram atribuídas a polifosfatos altamente condensados associados a Al. Em resumo, os espectros indicam que cadeias de polifosfatos interagem com espécies de Al na zeólita, sem formar composto cristalino ou estequiométrico. Esse modelo é reforçado pelos experimentos descritos na próxima sessão.

RMN 2D: interações entre Al e P

A figura 6 mostra o espectro do experimento ^{27}Al-^{31}-P CP-HETCOR realizado na amostra 7**CS**. O espectro 1D mostrado em destaque na figura 6, indica a presença de pequenos sinais entre 0 e -6ppm. O espectro 2D não mostra correlação destes picos com Al confirmando o assinalamento dos mesmos como sendo respectivamente Q_0 e Q_1 terminal não ligado a Al. Outra observação importante obtida do espectro HETCOR é que os $Al_{tet\text{-}F}$ com ressonância ~55-60ppm no espectro 1D, não aparecem neste espectro indicando que estas espécies não tem correlação com qualquer espécie de P presente. Esta informação foi confirmada pelo experimento REDOR (não mostrado aqui) que indica proximidade espacial entre espécies. As espécies que aparecem a ~-32ppm, se correlacionam com todos os tipos de Al. O espectro de 2D corrobora uma vez mais que elas são sítios de P em meio de cadeia ligados a 1 átomo de Al e a 2 outros de P.

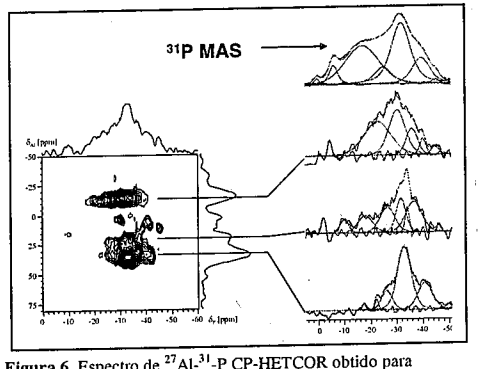


Figura 6. Espectro de ^{27}Al-^{31}-P CP-HETCOR obtido para amostra 7**CS**.

Observa-se que as espécies : $Al_{tet\text{-}dis}$, $Al_{pent\text{-}O\text{-}P}$ e $Al_{oct\text{-}O\text{-}P}$ apresentam correlação com várias espécies de P. Os $Al_{tet\text{-}dis}$ se correlacionam principalmente com as que aparecem a ~-32ppm. Isso indica que estas espécies de Al estão ligadas a P em meio de cadeia através de um átomo de oxigênio. É interessante frisar que a concentração destas espécies atingem um valor alto mesmo quando o teor de P é baixo. Isto é consistente com a idéia desses Al estarem situados na rede da zeólita sendo distorcidos pela presença de P em cadeias de polifosfatos nas proximidades. Os $Al_{pent\text{-}O\text{-}P}$ tem um comportamento similar aos $Al_{tet\text{-}dis}$. As espécies dominantes de $Al_{oct\text{-}O\text{-}P}$ mostram correlação com espécies de P que aparecem entre -22 e -30ppm quando o teor de P é baixo e com espécies entre -30 e -40ppm quando o teor de P é alto. Isto sugere que os alumínios octaédricos fora da rede estão envolvidos no início com P em meio de cadeias mais curtas (-22ppm) e com o aumento de P, com espécies mais condensadas (-40ppm). Isto mostra que com as interações ocorridas entre Al e P nestas zeólitas, não há formação de AlPOs estequiométricos.

Conclusões

Experimentos de RMN em 1D e 2D permitiram a identificação e quantificação das espécies de Al e P em zeólitas ZSM-5 modificadas com diversos teores de P. A tabela 4 resume as espécies observadas, seus deslocamentos químicos e destaca as novas espécies (espécies 7 e 9) pela primeira vez reportadas para estas zeólitas. Não há indícios de formação de aluminofosfatos cristalinos pois não foi verificada presença de pico fino a ~38 ppm (espectros de Al) ou a -29ppm (espectros de P) característicos de $Al_{tet\text{-}O\text{-}P}$. Os aluminofosfatos formados são amorfos e provavelmente apresentam relação Al/P variável. Alumínios octaédricos fora da rede clássicos ($Al_{oct\text{-}EF}$) (~ 0-10 ppm) ou penta-coordenados clássicos (Al_{pent}) não são formados nas amostras que contém P. A atribuição das espécies Q_0 e Q_1 foi feita inequivocamente através de experimentos ^{27}Al - ^{31}P CP-HETCOR onde não foram observadas correlações nos deslocamentos químicos dessas espécies. Outras espécies observadas entre ~ -13 e –16 ppm foram atribuídas a espécies Q_1 de grupamentos terminais de polifosfatos ligados a alumínio. Esta técnica mostrou também que não há proximidade espacial dos $Al_{tet\text{-}F}$ com quaisquer espécies de P.

A acidez de Brönsted correlaciona bem com os alumínios tetraédricos da rede ($Al_{tet\text{-}F}$) tanto nas amostras calcinadas quanto nas tratadas com vapor sendo portanto, as responsáveis pela atividade catalítica destas zeólitas.

As espécies $Al_{oct\text{-}O\text{-}P}$ apresentam pouca ou nenhuma atividade catalítica para a formação de olefinas e GLP, entretanto, sendo espécies "imóveis", inibem a migração de mais alumínios fora da rede para a superfície e, conseqüentemente, retardam a desaluminização.

Tabela 4. Espécies de Al e P identificadas em amostras de ZSM-5 modificadas com P por RMN 1 e 2D.

Espécies	1	2	3	4	5
Natureza	PO_4^{3-} (Q_0) Livre	PO_4 Term. (Q_1) Livre	PO_4 Term. (Q_1) (Al)	$Al_{oct\text{-}O\text{-}P}$	$Al_{tet\text{-}EF}$
δ ^{31}P (ppm)	~0	~-6 a -13	~-13 a -16	-25 a -50	-
δ^{I}Al (ppm)	-	-	-	-5 a -15	0-10
Espécies	6	7	8(*)	9	10
Natureza	Al_{para}	$Al_{pent\text{-}O\text{-}P}$	$Al_{tet\text{-}O\text{-}P}$	$Al_{tet\text{-}dis}$	$Al_{tet\text{-}F}$
δ ^{31}P (ppm)	-	~-17 a -40	~-29	-	-
δ^{I}Al (ppm)	30-40	10-20	~38	40-55	55-60

(*) AlPOs cristalinos

Agradecimentos

Ao Prof. Jean-Paul Amoureux e à Universidade de Lille, Lille, França pelo experimento REDOR efetuado.
Ao Prof. Marek Pruski e ao Ames Lab., Iowa State University, IA, USA pelos espectros MAS de alta resolução e CP-HETCOR.

Referências Bibliográficas

1. W. Kaeding, S. Butter, *J. Catal.*, **1980,** *61*, 155.
2. W. Kaeding, C. Chu, L. Young, B. Weinstein, S. Butter, *J. Catal.*, **1981**, *67*, 159
3. T. Degnan, G. Chitnis, P. Schipper, *Micro.Mesop. Mat.*, **2000**, *35-36*, 245.
4. J.Védrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Ducarme, H. Hoser, S. Zhou, *J. Catal,* **1982,** *73*, 147.
5. J. Lercher, G. Rumplmayr, *Appl. Catal.*, **1986,** *25*, 215.
6. A. Jentys, G. Rumplmayr, H. Vinek, J. Lercher, *Heter. Catal,* **1987**, *6*, 264.
7. H. Vinek, G. Rumplmayr, J. A . Lercher, *J. Catal.,* **1989**, *115*, 291.
8. S. Ikai et al *Appl. Catal.*, **1989**, *49*, 143.
9. G. Rumplmayr, J. Lercher, *Zeolites,* **1990**, *10*, 283.
10. J. Lercher, G. Rumplmayr, H. Noller, *Acta Phys. Chem*, **2000**, *31*, 71.
11. G. Lischke et al., *J. Catal.,* **1991**, *132*, 229.
12. J. Caro et al., *J. Catal.*, **1990,** *124*, 367.
13. M. Kojima, F. Lefebvre, Y. B. Taârit, *Zeolites,* **1992,** *12*, 724.
14. G. Seo, R. Ryoo, *J. Catal.,* **1990**, *124*, 224.
15. A. Tuel et al *J. Phys. Chem. B,* **2000**, *104* , 5697.
16. M. Zahedi-Niaki, G. Xu, H. Meyer, C. Fyfe, S. Kaliaguine, *Micro. and Meso. Mater.,* **1999**, *32,* 241.
17. M. J. Cardoso, D. Rosas, L.Y.Lam, submitted to Catalysis Today.
18. E.C.Lima, J. Moita Neto, F.Fujiwara, F. Galembeck, *J. Coll. and Inter. Sci.*,**1995**, *176,* 388.

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

SCALE-UP AND SCALE-DOWN OF PE and PP TECHNOLOGIES : historical review and current trends in the Gas Phase process area

Daniel Durand, Process Manager, Vinci Technologies (France)

e-mail: d.durand@vinci-technologies.com

Resumo-Abstract

Primero, este articulo presenta un historico del desarollo de la tecnologia de fase gas PE-PP y de la vision scale-up/scale-down asosiada. Depues se presenta en detalle como la llegada de nuevos heramientos, el trabajo de investigaciones universitarios y los ultimos desarollos en los procesos de fase de gas tuvieron por consecuencia el desarollo de una nueva vision scale-up. En conclusion, se insiste en la experiencia de Vinci Technologies en el diseño de plantas pilotos para procesos de polimerisacion.

This paper presents first a historical review of the PE and PP gas phase technology development and the associated scale-up/scale-down approach. Then the emergence of new tools and dedicated university support programs is presented, which in addition to recent developments issues in the gas phase process technology has resulted in the development of a new scale-up vision. As a conclusion the experience of Vinci Technologies in designing pilot plants for polymerisation processes is put forward.

Introduction

Scaling up polymer processes has been a major challenge from the early 60s when most PE and PP slurry technologies went through this difficult process of predicting what could be implemented successfully on commercial plants. With the fast move towards continuous, more easily controllable processes at fast growing commercial plant size, the scale up activities had to be developed and pilots plants started to be built with different technologies being implemented in parallel (slurry, bulk, stirred gas phase, fluid bed reactors). Pushed by the energy crisis and the environmental consciousness major development steps were implemented like removing the use of a diluent and deleting the deashing step, which resulted in the gas phase process emergence. To support the fast growing fluid bed technologies and make them quickly competitive in terms of capital and production costs an impressive R&D effort was initiated in the early 80. With the growing competition in the business and licensing areas the need to optimise the scale up chain and to better design the equipment appeared rapidly. Narrowing the links between industrial R&D and key Universities programs resulted in developing good models validated both at small scale and large commercial scale. This resulted in a new vision being developed with reduced equipment size, better designed scale up chains, and more data analysis using new analytical equipment. This is the progressive but recently accelerated development of a new scale up vision that we present in this paper.

1- The 70s to 80's gas phase technology development and scale up approach

In the early 70's many companies such as Union Carbide, BP, Montedison, BASF, Amoco and Mitsui decided to move to the gas phase option, developing a stirred dry phase or a gas phase dense fluid bed option. Initially it was for internal use only, in order to replace old existing slurry technologies and to develop lower density polymers not easy to produce efficiently in slurry reactors. As a result of the fast technology development put in place and of the scale up successes obtained by some large producers, it became quickly a competition for selling technology through licensing, with major companies such as UCC and BP wanting to develop a worldwide licensing business asset. This further accelerated the process technology development rate, often meaning licensing a technology development and designing larger and larger new plants without having scale up experience. With the requirement to quickly deliver the guaranteed performance levels of the newly built plants, the scaling up activities went though a huge expansion phase in terms of number of development units - from 3 to 6 units of different scales from lab tests up to large pilot plants- and in terms of unit size - from 0.5 to 500 litres and from 2 to 50 kg/hr for the semi continuous or continuous pilot plant units).
The scale up activities boomed up from the early up to the mid 80s with companies fighting each other to quickly patent the key development items in order to get a leadership position in the fast growing and very competitive licensing business. From the mid 80s, keeping a continuously updated competitive target in terms of technology and plant output was key to stay in business, considering the fierce competition amongst polymer producers and gas phase process technology licensors. Induced by new large size plants built in Far East developing countries, very fast moves on the process efficiency and cost experiences curves resulted from the worldwide competition. Major licensors like UCC, BP or SPHERILENE developed expensive R&D programs scaled up using a large number of a large number of pilot plants ranging from 10 to 100 kg/hr with on top sometimes a semi commercial demonstration and pre marketing unit. Large companies having acquired the technology and wanting to support their own or shared developments like Exxon, Mobil for Unipol or Chevron for Innovene, followed similar steps. The licensors and those major producers taking part to the technology improvement programs built also dedicated test equipment items for specific technology developments like prepolymerisation and most of them implemented pilot plant extruders to be able to test the product and pre market it up with up to 2 tons samples. A huge flow of results came out of all those large and costly pilot plants facilities with most of them being under utilized. Comprehensive University support programs with a very broad coverage but no clear focus were put in place. The development of modelling activities started to emerge in the late 80's in association with the development of computing, data logging and new data analysis techniques. Kinetics, dynamic, product composition, structure and properties models were implemented in many universities. Unfortunately at that time the link between University programs and industrial scale up activities was never made efficient enough, confidentiality being often the excuse. As a result many good models like H. Ray's POLYRED model (1) & (2) remained not fully validated and were unable to demonstrate their efficiency in supporting scaling up projects. However it provided some good support to the development of valuable polymerisation kinetics models or comprehensive gas phase polymerisation process models (3) & (4).

2- Emergence of new tools and dedicated university support programs in the early 90s period

In the early 90's the major players discovered with the help of some good university projects the benefits of developing focused programs and accurate models for both the scale up and the large plants process control optimisation (5). New scale up tools emerged, which enabled designing polymers from small scale fast operated tests like the 2 litre gas phase stirred gas phase copolymer reactor test developed for BP by Vinci Technologies. New analytical equipment and control software were developed to optimize on the line control of the process and monitor the product quality and the risk (fines formation, static electricity build up, agglomeration...). Fast changes in process conditions like start up and transition monitoring were studied in detail to develop safer operating procedures. The process control equipment developed initially for large scale plants was scaled down to pilot plants in order to be able to test extreme process conditions and fine tune models to better prepare commercial trials. With these new analytical and control equipment items and the optimisation of the modelling effort using focused internal and external research programs, the large pilot plants (40 kg/hr or above) became from the mid 90's very useful tools to prepare successfully large scale operation above 30t/hr with new catalysts like metallocenes. In the mid 90's, after 15 years of building complex and costly scale up chains, most of the PE and PP technology developers discovered that they would never receive the full pay back in terms of results. With the idea of reducing process technology development costs, alliances and mergers started to appear, including sometimes building a R&D program between two competitors like the BP Dow metallocenes alliance. A comprehensive analysis of the scale up process value was done in each individual and merged company. Another set of new analytical tools and the extensive use of models included progressively in the control software emerged, which enabled designing polymers from small scale tests and small size loop pilot plants (below 10 Kg/hr) accessible to every company.. At the same time a lot of good applied research work done by H. Ray and K. McAuley at respectively Wisconsin and Queens Universities started to be widely published (6), (7), (8) and became the source of inspiration for many companies wanting to develop a reasonable in cost gas phase scaling up modelling approach using reduced equipment number and size. To determine the minimum representative size of the equipment an analysis of the scale down process was done from large commercial plants experience to detect the key parameters and the critical size ratios. The basis of this analysis came from building engineering experience using the work done by Pr Glicksman (9) in trying to determine the scale up ratios for fluidised bed processes. With the support of

additional joint university programs using CFD models validated by Positron emission particle tracking - work jointly done by J. Seville, Birmingham and H. Kuipers, Twente- (10), key scale up parameters were identified. From that many CFD programs dedicated to fluid bed polymerisation were developed to form the sound basis for a new modelling for scale up approach incorporating the hydrodynamic of the fluid bed as major modelling items to support any new process technology development.

3- Gas phase PE process technology development issues from the mid 90s

In relation to the major R&D efforts made by major companies successful large scale developments were achieved from the mid 90's. The particularly important ones for fluidised bed polyethylene technology are the condensing mode (Unipol, UCC) and the high productivity liquid injection technology (Innovene, BP). Those developments, combined with a revisit of the key parameters optimum range in terms of gas velocity and temperature, have enabled debottlenecking most of the existing plants using existing or new more efficient catalysts. In the late 90's the reactor capacity was multiplied by 2 to 4 up to 400 ktpa. As reactor capacity is a key driving parameter in terms of capital investment and production cost a fast move on the cost experience curve was initiated, inducing a renewed competition and a further step in the polymer business rationalisation process world wide. Very large pilot plants and semi commercial units became unreasonable in terms of capital and operating costs the challenge became to accurately predict from small size pilot plants or test units what would happen on very large plants at the same time as decreasing the risk of running commercial trials at very high rates above 40 t/h. To compensate for the loss of hardware comprehensive process technology models, including kinetics, thermo dynamic, particle growth and polymer structure models were developed (11),(12), (13) in close relation to the process technology and plant operation optimisation. The validation of the model and the test of limit conditions were done on small but representative pilot plant units designed for maximum flexibility. Collaborative scale up programs jointly run between major companies and selected Universities were implemented to support new developments and the validation of associated models. Combining University and in house experience demonstrated sometimes its usefulness to develop new technologies using special development tools. As an example the liquid injection FCC experience (14) was used as a basis for the Innovene PE High Productivity liquid injection nozzle design optimisation and the liquid dispersion model was validated by BP on the Sunbury X ray rig using (15) developed with the early support of Pr Yates at UCL University.

Significant efforts have been made from the mid 90s by companies like BP to develop CFD models adapted to dense phase fluid bed polymerisation, simulating with a combined Lagrangian discrete particle model and an Eulerian two phase flow approach from small to large scale fluid beds (20 cm to 5 meter diameter reactors). The CFD modelling approach for the PE fluid bed process were developed from the basic work done by Pr Gidaspow on the kinetics approach (16), Pr Kuipers (17) on the Lagrangian approach and the test of existing models like Fluent and CFX, (18) . The specific BP CFD model was developed in collaboration with Pr Olivier Simonin (Toulouse ILMFT) and EDF (19) and has given very good results, demonstrating its full value in scaling up key process parameters : (20), (21), and (22). To support the BP gas phase polyethylene hydrodynamic model development, work on particle tracking was implemented by J Seville (23) to study at small scale the particle motion and mixing in a polyethylene fluid bed. Incorporating the complexity of the hydrodynamics dedicated but comprehensive models were developed to establish the relationship between large scale plants and small scale pilot plants or test rigs. It marked the emergence of a new scale up process vision.

4- Development of a new scale up vision from the late 90s

Pushed by the necessary cost reduction programs most companies started to drastically reduce the scale up chain in terms of equipment number and size. To maintain the efficiency of their R&T programs they have strengthened the trial selection and preparation process as well as the exploitation of the results... A new focused vision was developed to quickly meet the key development milestones and minimize the risks of operating large scale commercial trials at rates above30 t/hr. To control step by step the scale up targets at the same time as minimising cost and maximising efficiency the Research and Process Technology development activities were regrouped and reorganised by moving to the R&T project organisation with clear target and deliverables for each project. The use of external resources was redeveloped and new dedicated R&D programs were initiated with a selection process for the best universities to be involved. Joint Polymer Industry-University programs were implemented and POLYPROP is on good example of that. Alliances also developed like UCC EXXON Univation for the scale up of Unipol condensing mode or the BP Dow Metallocenes strategy alliance for gas phase metallocenes and they became shared projects managed by both companies with shared resources and external resources when appropriate. The requirement for a the new scale up vision was made obvious by the difficulties met by companies like Exxon in the development and marketing of new products using very active catalyst at low residence time like metallocenes. At the same time it

was strongly pushed by the contingency to reduce technology development costs and risks in a worldwide open market more aggressive and very competitive environment with development and scale up activities moving to emerging countries in the Middle and Far East regions.

Following the different benchmarking exercises that took place from the mid 90s and the R&T projects reengineering processes that resulted from them, a new consciousness in term of R&D projects focus and resource optimisation emerged, resulting in a new scale up strategy including:
- A simplified scale up chain specifically designed to the company requirements and resources (2 to 3 steps maximum) with smaller pilot plants (size ratio to plant going well above 200)
- Better preparation of the scale up: more experimental design, less experiments, more data analysis, more planning with a dedicated project organisation and a "go back to fundamentals attitude" using a scale down approach and University support and the good results obtained in the modelling for scale up approach (23) to (26)
- Better use of models with carefully monitored validation steps in a broad range of value the modelling development covering a wide range of activities including catalyst kinetics and new product design, product structure and polymer properties, hydrodynamics and CFD models, process design and process control (Aspen series) using sometimes experimental knowledge based models (Pavillion type).
- Better links between models (like kinetics, thermodynamics and hydrodynamics)
- Support to key focused university programs linked to the scale up activities

In terms of equipment the current scale up chain design is using from 2 to 4 items on the following list:
- Multi-reactor catalyst test equipment at very small scale for catalyst formulae screening (slurry) with fast response using combinatorial analysis of results.
- Standard lab test equipment at small scale (catalyst kinetics, product structure): stirred gas phase (HDPE, LLDPE, PP), slurry (HDPE, PP).
- Bench scale semi continuous or continuous fluid bed loop with minimum diameter of 30cms as experience at lower diameter reaches slugging limit as shown by Meyer and Weickert: (27)
- Continuous fluid or gas phase pilot plant with diameters from 40 to 80 cm and production rates between 20 and 100 kg/hr with larger pilot plants at 200 to 300 kg/hr minimum rate implemented only to reproduce commercial Innovene High Productivity mode of operation (not accessible for Univation condensing mode).
- Dedicated and possibly timeshared non reactive scale up rigs for hydrodynamic model validation including PIV entrainment tests, individual particle tracking and X ray analysis

Conclusion

Tailored equipment design and powerful analytical techniques are currently required on all polymerisation reaction scale up systems in order to support the necessary developments required to optimise the scaling up process and make it efficient. Interactions between parameters and their influence on both the kinetics, dynamics, hydrodynamics, product structure and properties have to be assessed and the key parameters have to be optimised quickly for each new catalyst and new grade scaled up to commercial scale. The efforts in terms of adjusting the scale up reaction systems to the new vision of a faster, cheaper and safer scale up process have been shared by Vinci Technologies over the past 10 years. Vinci Technologies offers specific designs adapted to the new requirements from the small scale flexible test reactors slurry or gas phase up to dedicated large pilot plants. For each new design an analysis of the scale down process from large plants has to be performed in order to define the limits of the pilot plant, taking into account for example the minimum size required to validate the hydrodynamics of a fluid bed reactor. Attention to details will be maximum in order to adjust the scale and prepare the analytical tools necessary to build and validate the models. There is neither universal tool nor model able to describe the complexity of the scale up in a difficult two to three phase system such gas phase solid bubbling polymerisation fluid beds. There is only an optimum combination of models and tools necessary for each new development in order to validate the models and prepare efficiently a fast and efficient scale up on large industrial plants. The continuing challenge is to continuously and efficiently bridge the gap between pilot plants getting smaller and smaller and commercial plants getting bigger and bigger, with the aim to achieve quickly a reliable large scale operation costs at minimum risk and cost.

References

1. Choi, K.Y. and Ray, W.H., The Dynamic Behaviour of Fluidized Bed Reactors for Solid Catalyzed Gas Phase Olefin Polymerization. Chem.Eng.Sci., 40, 2261 (1985).
2. Floyd, S., Heiskanen, T., Taylor, T.W., Mann, G.E. and Ray, W.H., Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalists VI. Effect of Particle Heat and Mass Transfer on Polymerization Behaviour and Polymer Properties. J.Appl.Polym.Sci., 33, 1021 (1987).
3. Xie,T., McAuley,K.B., Hsu,C.C. and Bacon,D.W. (1994) "Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and

Reactor Modeling", *Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 33,* 449-479.
4. McAuley, K. B., J. P. Talbot and T. J. Harris(1994) "A Comparison of Two-Phase and Well-Mixed Models for Fluidized-Bed Polyethylene Reactors", Chem. Eng. Sci., 49, 2035.
5. McAuley, K.B., MacGregor, J.F. and Hamielec, A.E., A Kinetic Model for Industrial Gas-Phase Ethylene Copolymerization. A.I.Ch.E.J., 36, 837 (1990).
6. Hutchinson, R.A., Chen, C.M. and Ray, W.H., Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis. X. Modeling of Particle Growth and Morphology. J.Appl.Polym.Sci., 44, 1389 (1992).
7. Dadebo, S. A., M. L. Bell, P. J. McLel McAuley, K. B., D. A. Macdonald and P. J. McLellan (1995) "Effects of Operating Conditions on Stability of Gas-Phase Polyethylene Reactors", AIChE J., 41, 868.
8. McAuley, K. B. and J. F. MacGregor (1992) "Optimal Grade Transitions in a Gas Phase Polyethylene Reactor", AIChE J., 38(10), 1564.
9. Glicksman, L.R., P.A. Farrell and M.R. Hyre, "Simplification of the Scaling Laws for Fluidized Bed Hydrodynamics," to be presented at the Third International Conference on Multiphase Flow, Lyon, France, 1998.
10. Experimental validation of granular dynamics simulations of gas-fluidised beds with homogenous in-flow conditions using Positron Emission Particle Tracking B. P. B. Hoomans, J. A. M. Kuipers, M. A. Mohd Salleh, M. Stein and J. P. K. Seville , Department of Chemical Engineering, University of Twente, P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, Netherlands, School of Chemical Engineering and Positron Imaging Centre, University of Birmingham.
11. JBP Soares & A Penlidis. "Measurement, mathematical *modelling* and control of distributions of molecular weight, chemical composition and long chain branching of polyolefins made with metallocene catalysts", in Preparation, Properties & Technology of Metallocene-Based Polyolefins. J. Scheirs and W Kamisnky (Eds.), John Wiley & Sons, Chichester, pp 237-
12. McKenna, T. F., J. DuPuy, R. Spitz, "Modelling of Transfer Phenomena on Heterogeneous Ziegler Catalysts: Part 3. Modelling of Intraparticle Mass Transfer Resistance," J. Appl. Polym. Sci., 63, pp. 315-22, 1997.
13. Fernandes, F.A.N. and Lona Batista, L.M.F., Reactor Modeling and Physical-Chemical Properties Characterization in Polyethylene Fluidized-Bed Reactor, ACS-Preprints, 43, 621 (1998).
14. Joachim Werther and Stefan Bruhns (2004) "3-D Modeling of Liquid Injection into Fluidized Beds," International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 2: A31.
15. X ray analysis of PE fluid bed Newton, D., Chinh, J.C. and Power, M. (March 1998) *Hydrocarbon Processing*, p. 85–91.
16. Gidaspow, D., Multiphase Flow and Fluidization: Continuum and Kinetic Theory Descriptions, Academic Press, Boston (1994) and Ding, J. and D. Gidaspow, "A Bubbling Fluidization Model Using Kinetic Theory of Granular Flow," AIChE J., 36:523-538 (1990).
17. Goldschmidt M.J.V., Beetstra R., Kuipers J.A.M., 2002, Hydrodynamic modelling of dense gas-fluidised beds: Comparison of the kinetic theory of granular flow with 3D hard-sphere discrete particle simulations, Chemical Engineering Science, 57 (11): 2059-2075.
18. Lettieri, P., Micale, G.D.M., Cammerata, L. and Coleman,D., 2002, Computational Fluid dynamics simulations of gas-f fluidized beds; a preliminary investigation of different modelling approaches, Proc 10th Workshop on Two-Phase Flow Predictions, Sommerfeld, M. (Ed), Mersberg, Germany, April 9-12, 300-309 142 KONA No.20 (2002).
19. Balzer, G., Boelle, A., Simonin, O., 1995, Eulerian gas-solid flow modeling of dense fluidized beds, Fluidisation VIII, Tours, pp 409-418.
20. A. Gobin, H. Neau, O. Simonin, J-R. Llinas, V. Reiling, J-L. Sélo Numerical simulation of a gas phase polymerisation reactor ECCOMAS CFD 2001, SWANSEA 267 (2000).
21. Numerical simulation of a gas phase polymerisation polymerization reactors, *Chem. Eng. Sci.,* 56(10), 3951-3977, (2001) Gobin, A., Neau, H., Simonin, O., Llinas, J.R., Reiling, V., Sélo, J.L.
22. Fluid Dynamic Numerical Simulation of a Gas Phase Polymerisation Reactor, Vol. 43, pp. 1199-1220.
23. Particle motion and defluidisation by sintering in the fluidised bed polyethylene process Seville, J.P.K.1, Salleh, A.M.1, Ingram, A.1, Mc Cormack, A.1, Greenwood, R.1 and Reiling, V.2 1University of Birmingham, UK 2BP Chemicals, FRANCE FLUDIZATION XI Present and Future for Fluidization Engineering May 9 -14, 2004 Napoli.
24. FLUIDDYNAMIC ASPECTS OF GAS-PHASE ETHYLENE POLYMERIZATION REACTOR DESIGN R.Guardani*, A.C.S.C. Teixeira, E.L. Casella and A.M.F.I. Souza, University of São Paulo, Escola Politécnica, Chemical Engineering Department, Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo-SP, Brazil July 27, 1998.
25. C. Kiparissides, A. Yiagopoulos and H. Yiannoulakis Recent Developments in Modeling Gas Phase Olefin Polymerization FBRs: From Microscale to Macroscale 1st European Conference on the Reaction Engineering of Polyolefins (ECOREP), LCPP-CNRS/ESCPE-Lyon (July 3-6, 2000).
26. Fluidized bed reactor for polyethylene production. The influence of polyethylene prepolymerisation, F.A.N. Fernandesand L.M.F. Lona, Departamento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia Química,, Universidade Estadual de Campinas, 13081-970 Campinas - SP, Brazil
27. Kosek J., Grof Z., Novák A., Štìpánek F., Marek M.: Dynamics of particle growth and overheating in gas phase polymerization reactors, Chem. Eng. Sci., 56(10), 3951-3977, (2001).
28. Meier, G.B., Roos, P., Weickert, G., van Swaaij, W.P.M., submitted to AIChE J., (2000).

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

Catalytic oxidation of NO to NO_2 in three post combustion treatments of engine emissions

Gérald Djéga-Mariadassou

Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Laboratoire Réactivité de Surface,CNRS UMR 7609, Case 178, 4, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.

djega@ccr.jussieu.fr

Resumo-Abstract

O dióxido de nitrogênio reage em muitas reações ou processos ligados aos tratamentos de emissões poluentes vindo de fontes fixadas (caldeiras...) ou móveis (automóveis...), durante a combustão do carvão ou dos combustíveis. O objetivo desta apresentação será mostrar que existe uma reatividade e um mecanismo quase o mesmo em qualquer que seja a reação onde NO_2 tem o papel de reagente. As limitações termodinâmicas terão que ser levadas em consideração. A maior questão será ligada à determinação da etapa onde NO_2 reage. As seguinte aplicações serão apresentadas: as *"NO_x-traps"*, para limitação do efeito do CO_2 emitido pela combustão dos combustíveis; *a filtragem das partículas de carbono* emitidas pelos motores do tipo diesel, devido à combustão incompleta dos hidrocarbonetos; a *reação deNO_x*, ligada à combustão dos "gas oils" em motores "diesel" na presença de um excesso de oxigênio. Neste caso um novo modelo de catalisadores com três funções será apresentado. *A catálise deNO_x assistida por plasma* será o último exemplo a ser discutido. Será exposto o papel do plasma em relação ao mecanismo proposto no modelo de catalisadores com triplas funções.

Nitrogen dioxide is resulting from NO oxidation in all NO reduction processes conducted in lean conditions (combustion of coals or fuels in stationary and mobile sources). It plays an important role in deNO_x catalysis. It is more particularly recognised to be a good oxidizer for mild oxidation of hydrocarbons to oxygenate hydrocarbons "$C_xH_yO_z$". The aim of this paper is to bring evidence of the general behaviour of NO_2 in various industrial applications, -linked to environmental problems-, from its genesis to its storage as nitrate in *NO_x-traps*, and its role in *Diesel particulate matter filters* and *deNO_x* reactions. *Non-thermal plasma-assisted deNO_x catalysis* will be easily explained in term of our three-function model.

Introduction

Regulations of automotive Diesel exhaust emissions are more and more drastic. In 2005, according to Euro IV standards, productions of NO_x (NO + NO_2) and Diesel particulate matter are limited to 250 mg km^{-1} and 25 mg km^{-1} respectively, twice as low as for Euro III (1). The emission of CO_2 (green house effect) has also to be drastically lowered. To meet these emission levels, car manufacturers have to develop specific post-combustion treatment systems, such as NO_x-Trap (green house effect), Diesel Particulate Filters (DPF) for "soots" produced by the incomplete combustion of gas oils in the engine, and Selective Catalytic Reduction of NO_x (SCR) (2). The same kind of environmental problems exists for burner exhaust emissions with combustion of either coal or fuels.

In all these systems, NO_2 presents a key role, as it can be considered as a strong oxidizer for both hydrocarbons (HC) (3), and particulate matter (4). It is also an intermediate for NO_x storage and release in NO_x-Trap (5). In exhaust gases NO is generally the major part of NO_x and it therefore needs to be oxidized to NO_2 (6).

The aim of this paper is to demonstrate that after NO oxidation to NO_2, nitrogen dioxide can adsorb and desorb, and its strong oxidizer action is a general feature of both particulate matter (DPF), and HC (deNO_x) mild oxidations. Furthermore, a new deNO_x three-function catalysis model will be presented (7, 8), and non-thermal

plasma-assisted deNOx catalysis will be easily explained in term of this three-function model.

Experimental

Catalyst characterization

Chemical analysis was determined by the Centre de Microanalyse of CNRS (Vernaison, France). The energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis was performed using a JEOL-JEM 2010 high-resolution transmission electron microscope operating at 200 eV with a PGT IMIX-PC EDS device. The EDS analyses were carried out over large domains of sample (150 x 200 to 400 x 533 nm^2) for testing the metal distribution on the support. A Brucker Vector 22 spectrophotometer was used for recording infrared spectra at room temperature (RT). Temperature programmed desorption (TPD) experiments were carried out in N_2 (0.25 L min^{-1}) with a heating rate of 10°C min^{-1}, up to 500°C, over samples pre-calcined at 500°C for 2h, then cooled to room temperature and flushed with N_2 before gas mixture adsorption.

In the case of particulate matter, DRIFT experiments were carried out over fresh diesel soot and diesel soot after organic soluble fraction extraction to investigate the nature of the species formed during the reaction between NO_2 and particulates. Both soots were first pre-treated with (NO_2 + O_2 + He) mixtures at the following temperatures: 298, 373 or 523 K, until reaching the steady-state. Then, samples were outgased before *ex-situ* DRIFT. DRIFT spectra of both soots showed the formation of several R-NOx bonds. To complete DRIFT studies, py-GCMS was used on soot pre-treated with NO_2. The same RNOx compounds as those observed during DRIFT experiments were detected. Finally, TEM analysis of NO_2 pre-treated soot was carried out and the attack of the "onion like" soot structure by NO_2 molecules was observed.

Catalytic runs

The catalytic activity was measured at atmospheric pressure in a fixed-bed flow U-type quartz reactor. During Temperature Programmed Surface Reaction (TPSR) experiment, the total gas flow was 0.25 L min^{-1} NTP and the amount of catalyst was 200 mg, corresponding to a GHSV of 93,000 h^{-1}. The heating rate in TPSR experiments was 10 K min^{-1}. Steady-state runs were also conducted for a sake of comparison with TPSR experiments.

The reactor outflow was analyzed using a set of specific detectors. An Eco Physics CLD 700 AL NO_x Chemiluminescence analyzer (for NO and total NO_x (*i.e.* NO + NO_2) allowed the simultaneous detection of NO, NO_2 and NO_x. An Ultramat 6 IR analyzer was used to monitor N_2O and a FID detector was used to follow the total concentration of hydrocarbons (HC). GC-MS analyses were performed on-line using an AGILENT device (GC 6890-MS 5973 N) equipped with a CP-PoraBOND Q capillary column (Chrompack, 30 m long, 0.32 mm inner diameter, 0.5 µm film thickness) with temperature programming from 50 to 280°C. NIST spectral AGILENT data base was used to identify the detected products. Let us note that, in the experimental conditions, the reactor behaves like a CSTR one, due to the very high flow rate.

Results and Discussion

Catalytic oxidation of NO to NO_2

Thermodynamics of the global reaction:

$2NO + O_2 = 2NO_2$, has first to be described as a reference for all reactions where this system is present. Figure 1 reports this kind of plot for a total oxygen pressure of 7.7vol%.

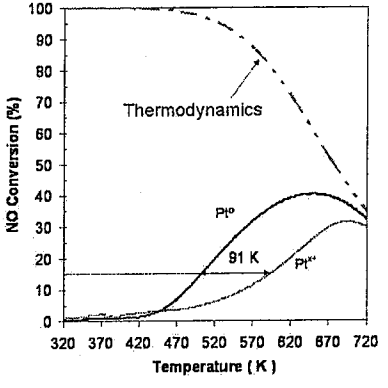


Figure 1. $[NO_2/(NO+NO_2)]x100$ vs T/K, for 7.7vol% O_2. Thermodynamics and oxidation of NO to NO_2 over two kinds of sites: supported Pt^0 over silica, and supported Pt^{x+} over $CeZrO_2$ (11).

Figure 1 shows the reaction is catalytic. The feed was: 500 ppm NO; 7.7 %O_2 in He; total flow rate = 500 $cm^3.min^{-1}$, 3°C min^{-1}. In this case the reaction is far equilibrium, and temperatures for 15% NO conversion are 490K and 518K for Pt/SiO_2, and $Pt/CeZrO_2$ respectively. The reverse case can occur: if NO_2 is produced by the catalytic system (for example: surface nitrate species decomposing with NO_2 emission) the reduction of NO_2 to NO will be also catalytic and will depend on the reducing/oxidizing activity of the catalyst to come back to equilibrium. This is an important point for reactions involving NO_2 in DPF and SCR catalysis.

Role of NO_2 in NOx-Trap

Figure 2 reports the storage and release process of NO_2 for a NOx-Trap system. The catalytic material can be considered as a three-way catalytic

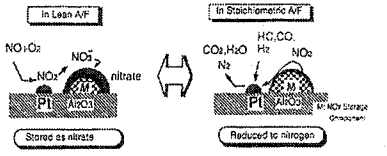


Figure 2. Mechanism of NOx-Trap [Myoshi *et al.* (9)]

function associated with a compound able to trap NO_2 (a carbonated barium oxide is one of the most efficient solid compound). The reaction mixture is generally modelled by a $CO/NO/O_2/CO_2$ mixture. The reaction occurs in two steps. Table 1 reports the reaction feed for each step.

In lean conditions (in excess of dioxygen), NO is oxidized to NO_2 over Pt, and NO_2 is subsequently and rapidly stored as a surface nitrate on the Ba compound.

Table 1. Composition of reaction mixtures for the two-step storage and release process of NO_x-Trap (10).

Gases	Lean mixture Vol %	Rich mixture Vol %
NO_x	340. 10^4	0
CO_2	10	10
O_2	8	0
CO	0	4
H_2O	5	5
N_2	complement	complement

Storage/release cycle of NO_x (66 s)

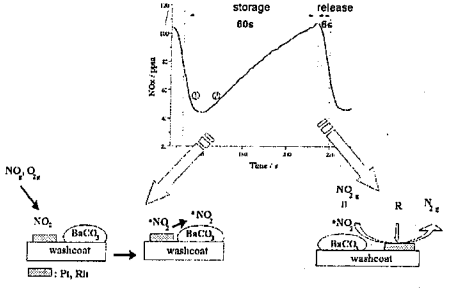


Figure 3. Experimental cycle in two steps (10)

In a second step, *in stoichiometric conditions* (i.e. not in excess of dioxygen), NO_2 desorbs quite rapidly from the "Ba"-trap, thermodynamics is obeyed owing to the presence of precious metals, NO is formed and immediately decomposed to give N_2, the ex-NO oxygen left on the Pt surface being scavenged by CO present in the exhaust gases. Figure 3 shows an experimental plot of the two steps. Let us note that the cycle duration is 66s.

As can be seen NO_2 is the main intermediate in the NOx-Trap. Thermodynamics is followed owing to a quite rapid kinetics of adsorption/desorption of NO_2.

Role of NO_2 in Diesel particulate matter catalytic filters

The use of Diesel Particulate Filters allows to reduce drastically these particulate emissions. However, the filter has to be cleaned periodically by burning the trapped soot over 873 K. This regeneration step is usually carried out by using a specific engine control strategy, which is very expensive in terms of fuel consumption. To reduce this over-consumption, the ability of NO_x to oxidize soot in the temperature conditions of diesel exhaust gases can be used (12).

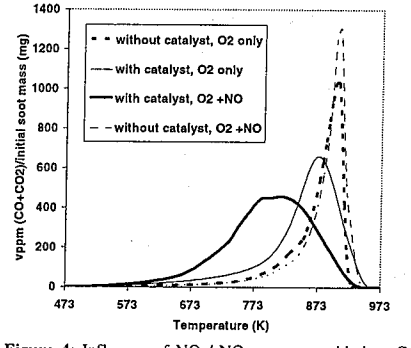


Figure 4: Influence of NO / NO_2 on soot oxidation. Catalyst: commercial supported Pt

To highlight the activity of NO_2 for the oxidation of soot (13), temperature programmed oxidations (TPO) were conducted in the presence of NO or NO_2, with concentrations ranging from 400 to 600 vppm in He, and with 10 % O_2 (v/v) in He, with a heating rate of 10°C/min, from room temperature (RT) to 600°C (873 K). Different gas mixtures (NO + He, NO + O_2 + He, NO_2 + He, NO_2 + O_2 + He) were used on various samples such as soot alone or soot + catalyst. NO_2 generated *in-situ*, by oxidation of NO, was found to be the reactive gas, whereas NO was not active in the oxidation of soot (Fig. 4). Moreover, no deNO$_x$ activity was observed in the absence of catalyst. TPO and TPD over soot samples pre-treated by NO_2 showed that NO_2 interacts with soot at RT in three different ways (Fig. 5): (i) NO_2 can leave

one oxygen atom on the soot surface (Fig. 5, "1"), which leads to the formation of gaseous NO and to the oxidation of soot; (ii) NO_2 can chemisorb on soot and form RNO_x species (Fig. 5, "2"), reacting at 393 K; (iii) NO_2 can physisorb (Fig. 5, "3"), and release from the surface between 50°C (323 K) and 100°C (373 K). Under flowing (NO_2 + He), CO and CO_2 production and NO_2 depletion above 220°C (493 K) were observed. TPO and TPD experiments were also carried out with dichloromethane and toluene-extracted soot, to evaluate the influence of soluble organic fraction (SOF) on the reactivity of soot with NO_2. SOF are release at low temperature and do not affect the mild oxidation of soot by NO_2.

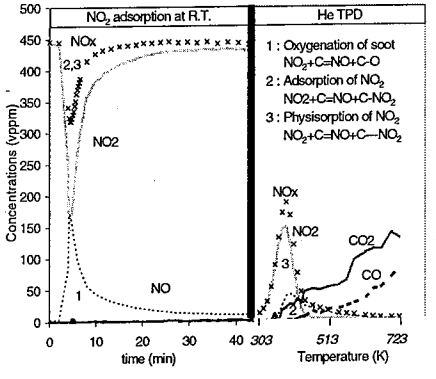


Figure 5: Interaction between NO_2 and soot from RT to 723 K, followed by specific detectors. Note NO formation at RT.

The main general feature to be emphasized here, is that NO_2 + C = CO + NO, C being a carbon atom of the particulate matter. The catalytic sequence of elementary steps is as follows:

[1] $C^* + NO_2 \rightarrow C^*O\text{-}NO$
[2] $C^*O\text{-}NO \rightarrow C^*O + NO$
[3] $C + C^*O \rightarrow C^* + CO$

Global reaction:
[4] $C + NO_2 = CO + \mathbf{NO}$

If NO_2 reacts with a pre-oxidized carbon species "C*O":

[5] $C^*O + NO_2 \rightarrow C^*O\text{-}NO_2$
[6] $C^*O\text{-}NO_2 \rightarrow C^*O_2 + NO$
[7] $C + C^*O_2 \rightarrow C^* + CO_2$

Steps [1] + [2] + [5 to 7] lead to the global reaction:
[8] $C + 2\,NO_2 = CO_2 + \mathbf{2NO}$

Where C is a carbon atom of particulate matter, and C* an active surface carbon atom exposed to the reactant (14) and adjacent to C. Figure 4 shows that it is easier for dioxygen to oxidize a pre-oxidized particulate matter. This is a quite general feature which can be found in $deNO_x$ catalysis, in lean conditions, substituting C by HC. This is the topic of next section.

Role of NO_2 in $deNO_x$ reaction: the three-function model and the key role of NO_2 in the mild activation of HC to $C_xH_yO_z$, the true active reductant of NO

A three-function model for deNOx reactions has been recently proposed where NO_2 plays again a crucial role (7, 8, 15). Figure 6 represents the model.

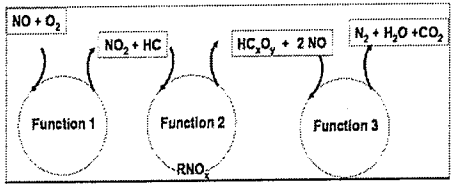


Figure 6: Concerted $deNO_x$ reactions between the three catalytic cycles in the three-function $deNO_x$ model (7, 8, 15). RNO_x is an intermediate in cycle 2.

Berger (15) has shown that the three functions are necessary for the $deNO_x$ process to turn over in lean conditions in the case of $deNO_x$ by methane: (*i*) oxidation of NO to NO_2, according to the above corresponding section; (*ii*) the mild oxidation of methane by NO_2, to alcohol (methanol) and aldehyde (formaldehyde), the final NO reductants $C_xH_yO_z$. Here is the comparison with the particulate matter-NO_2 interaction: note that NO is produced in this reaction, not N_2; (*iii*) the reduction of NO to N_2, assisted by the deep oxidation of the alcohol and aldehyde to CO_2 and H_2O. Simultaneously, the active site of function 3 is regenerated and the corresponding cycle 3 can turn over.

Fig. 6 shows the corresponding three catalytic cycles. They have to turn over simultaneously. Cycle 3 needs $C_xH_yO_z$ (oxygenates) to scavenge the oxygen species left by NO decomposition. These oxygenates have to be provided by cycle 2. Therefore cycle 2 has to turn over *at the same time* than cycle 3 and needs NO_2 for the mild oxidation of the HC. As a consequence, *at the same time and temperature*, the catalyst has to oxidize NO to NO_2, cycle 1. This simultaneity is one of the major challenges for the catalyst design.

The interaction between NO_2 and HC is clearly located in the second cycle. Baudin (16) detected the RNO_x and

showed the decomposition of RNO_x to $C_xH_yO_z$ over an $Ir/CeZrO_2$ catalyst. The dinitrogen is formed in the last cycle and is not linked to any organic-nitro compound.

Fig. 7 shows the decomposition of a RNO_x compound pre-synthesized over an $Ir/CeZrO_2$ catalyst, where iridium is cationic.

A first adsorption step was done at room temperature by flowing the following gas mixture: NO (150 ppm), C_3H_7OH (550 ppm C), O_2 (8vol%), complement: N_2. The RNO_x results in the interaction between adsorbed propan-2-ol and NO_2.formed and adsorbed. RNO_x are formed and stored on the catalyst surface. *A second step* concerns the TPSR in the presence of flowing NO (150 ppm), O_2 (8vol%), complement: N_2. C_3H_7OH has been selected for simulating the reaction of RNO_x decomposition, as it is one of the $C_xH_yO_z$ corresponding to the mild oxidation of propene by NO_2, as shown elsewhere (16).

During TPSR, it can be seen that the decomposition of the nitro compound is quite violent and leads to the formation of NO.

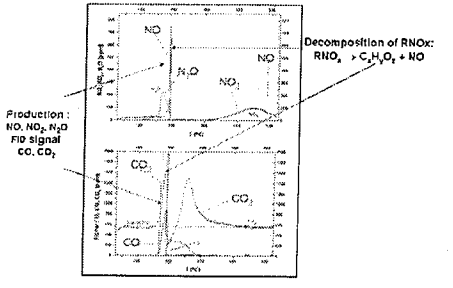


Figure 7: Concentration (ppm) vs T; pre-adsorbed RNO_x decomposition : $RNO_x = C_xH_yO_z + NO$; TPSR(10°C min^{-1}), NO (150 ppm), O_2 (8vol%), complement: N_2. First plot: N-containing species; second plot: FID signal including $C_xH_yO_z$ and CO, CO_2 species.

Let us note that the reaction: $RNO_x = C_xH_yO_z + NO$ is one of the step of cycle 2, when starting with the initial hydrocarbon HC of the feed. The two-step sequence is:

$$HC + NO_2 \rightarrow RNO_x$$
$$\underline{RNO_x \rightarrow C_xH_yO_z + NO}$$
Net reaction: $HC + \mathbf{NO_2} = C_xH_yO_z + \mathbf{NO}$

This reaction can occur without catalyst, in the gas phase (16). RNO_x is an intermediate of cycle 2 (not 3 !), leading to NO and not to N_2. *The simultaneity between cycles 2 and 3 can lead to the confusion that N_2 comes from the RNO_x decomposition, as often written in literature.*

A very nice confirmation of this mechanism is given by the "activation" of the reaction mixture by a non-thermal plasma. It will be shown, in next section, that plasma is a very efficient substitute of functions 1 and 2.

Non-thermal plasma-assisted $deNO_x$ catalysis

Plasma and function 1 (NO to NO_2)

Hoard and Balmer (17) for a NO, CO, H_2, Ar, O_2, C_3H_6, H_2O, N_2 mixture have shown that for an initial NO concentration of 267 ppm, they get 170 ppm NO_2 when plasma was ON.

Plasma and function 2 (mild oxidation of HC, RNO_x and $C_xH_yO_z$ formations)

Hoard and Balmer (17), for the same gas mixture as above, detected 16 ppm CH_3ONO_2, 3 ppm CH_3OH, 127 ppm HCHO.

Figure 8 nicely reports all the neutral and stabilized species at the outlet of a plasma reactor (DBD-type, 26 $J.L^{-1}$, pulsed technique). All species required for activating function 3 of a $deNO_x$ catalyst are detected, including RNO_x and $C_xH_yO_z$ [Baudin (16)].

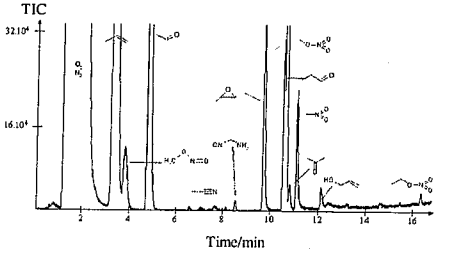


Figure 8: Chromatogram of the various species at the outlet of a non thermal plasma (36 $J.L^{-1}$) reactor in a flowing mixture: C_3H_6 (2000 ppmC) - NO (500 ppm) - O_2 (8 % vol.) - N_2 at T = 225°C. Species identification were made by GC/MS. TIC: Total Ionic Current [according to Baudin (16)].

As a consequence and according to the model, a plasma reactor in front of a catalyst presenting the third function can be expected to activate this material in $deNO_x$ reaction.

Plasma and function 3: deNOx

In 1998, Penetrante *et al.* (18) were one of the first to substitute NO by NO_2 to study the effect of NO_2 in the catalytic $deNO_x$ reaction. They showed that the activity of γ-Al_2O_3 was higher than 90% for a range of temperature between 300 and 350°C.

In 2002, Miessner *et al.* [19] studied the plasma-catalyst coupling, in the presence of propene as reducer (515 ppmV NO, 13 % O_2 et 1000 ppmV C_3H_6 for a VVH = 20 000 h^{-1} and a plasma energy of 13-15 Wh m^{-3}). With plasma OFF and without catalyst, they found, at the outlet of the plasma reactor: 76 ppmV NO, 439 ppmV NO_2. In the presence of γ-Al_2O_3, at 300°C, they get

72ppmV NO, 111 ppmV NO_2 and a deNOx conversion of 64%. Considering that γ-Al_2O_3 mainly presents the third function, it clearly appears that plasma plays the role of functions 1 and 2.

Conclusion

From Three-Way Catalysis to plasma-assisted deNOx catalysis, including NO_x-Trap, catalytic oxidation of particulate matter and normal deNOx (both stationary and mobile sources), there are specific and common behaviours of reactants and intermediates of reaction. In this presentation, I tried to show the general approach which can be defined, through the reactivity of NO_2, for some of these problems.

The oxidation of NO to NO_2, the interaction of NO_2 with either soot or HC, the RNO_x decomposition leading to NO *again* (not N_2) and oxygenates $C_xH_yO_z$, - which can be considered as the true scavengers of adsorbed oxygen species after NO decomposition (function 3)-, the thermodynamically possible reduction of NO_2 to NO at high temperature, the total oxidation of HC or $C_xH_yO_z$ in competition with their mild oxidation necessary to produce the $C_xH_yO_z$ species, all these events exist at different scales and levels in the various applications. They overlap and only a clear model can help to understand what happens, and to design the good catalyst according to the nature of the "reducer". As a general conclusion, there is never a direct interaction between NO and the reducer. NO dissociates to produce N_2 and scavengers are necessary to "clean" the active site from the adsorbed oxygen species ex-NO. The initial HC and oxygenates $C_xH_yO_z$ follow two competitive oxidation routes : mild one (with NO_2 and adsO ex-NO) and total one, leading more directly to CO_2/H_2O. The challenge is to favour the first one. Looking to the amount of NO versus the amount of HC, we have to realize that we do not need a lot of oxygenates $C_xH_yO_z$ to regenerate active sites of the third function.

Agradecimentos

I greatly acknowledge Professor Gilberto Marques and the organizers of the **13° Congresso Brasileiro de Catálise, 3° Congresso de Catálise do Mercosul** for inviting me to participate in this meeting.

The Staff of LRS working in my team, - *C. Potvin, J.M. Manoli, P. Da Costa, and C. Thomas*-, the PhD students, - *F. Fajardie* (now Rhodia), *L.Salin* (PSA Peugeot Citroën), *F. Rodrigues* (Rhodia), *M. Berger* (GdF), *I. Manuel* (PSA Peugeot Citroën), *S. Toppi* (GdF), *O. Gorce* (Renault), *P. Darcy* (Renault), *F. Baudin* (CEA), *J-W. Park* (post-doc)-, and *Rui Marques*, and all engineers from industry who contributed these last 10 years to our studies on TWC, NO_x-Trap, deNO_x, plasma-assisted catalysis, particulate matter filters are also greatly acknowledged for their precious contributions to all these results.

I also personally acknowledge Dr. José Augusto Rodrigues (INPE) for taking in charge my stay in Brasil, and Prof. M. Palazzo for correcting "meu resumo".

Bibliography

1. A.A.I. Barry; M.M. Van Setten; J.A. Moulijn *Catal. Rev.* **2001**, 43.
2. T.V. Johnson *SAE Technical Paper* **2002**, *Series SAE 2002-01*-0285.
3. R. Burch; T.C. Watling *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *116*, 199.
4. G. Mul; W. Zhu; F. Kapteijn; J.A. Moulijn *Appl. Catal. B* **1998**, 17.
5. L. Olsson; E. Fridell *J. Catal.* **2002**, *210*, 340.
6. W.A. Majewski; J.L. Ambs; K. Biscke*l SAE Technical Paper* **1995**, *Series SAE 95*-0374.
7. G. Djéga-Mariadassou; F. Fajardie; J-F. Tempère; J-M. Manoli; O. Touret; G. Blanchard *J. Mol. Cat. A. Chemical.* **2000**, *161*, 179.
8. G. Djéga-Mariadassou *Catal. Today* **2004**, *90*, 27.
9. N. Miyoshi; S. Matsumoto; K. Katoh; T. Tanaka; K. Harada; N. Takahashi; K. Yokota; M. Sugiura; K. Kasahara *SAE Technical Paper* 1995, *Series SAE 95*-0809.
10. F. Rodrigues; J-F. Tempère; C. Potvin; G. Djéga-Mariadassou *Catal. Letters* **2001**, *72*, 59.
11. R. Marques; P. Darcy; P. Da Costa; H. Mellottée; J-M. Trichard; G. Djéga-Mariadassou *J. Mol. Cat A: Chemical* **2004**, *223*, 127.
12. B.J. Cooper; H.J. Radnor; W. Jung; J.E. Thoss US Patent 4 902 487, 1990.
13. P. Darcy; P. Da Costa' H. Mellottée; J-M. Trichard; S. Calvo; G. Djéga-Mariadassou *Europacat* **2005**, oral communication.
14. M. Boudart; G. Djéga-Mariadassou in *Cinétique des réactions en catalyse hétérogène*, Masson Ed. ; Paris, **1982**, p. 10. M. Boudart; G. Djéga-Mariadassou in *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions*, Princeton University Press Ed., Princeton, N.Y., **1984**, p. 11.
15. M. Berger, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2000.
16. F. Baudin, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2004.
17. J. Hoard ; M.L. Balmer *SAE Technical Paper* **1998**, *Ser. No 982429*.
18. B.M. Penetrante; M.C. Kung; C.Z. Wan; K.E. *Voss SAE Technical Paper* **1998**, Ser. No 982508.
19. H. Miessner, K.P. Francke, R. Rudolph, T. Hammer *Catal. Today* **2002**, *75*, 325.

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

Nanotechnology and Heterogeneous Catalysis

Harold H. Kung
Department of Chemical and Biological Engineering, Northwestern University, Evanston, IL 60108-3120, USA
hkung@northwestern.edu

Abstract

The rapid advances in nanoscience and nanotechnology have impacted catalysis significantly. Today, there is much better control in the preparation of catalytic active sites and active phases, as well as in designing the environment of the active sites than ever possible. At the same time, catalysts are used to prepare nanostructures and materials. This presentation provides a brief account using selected examples in the literature to illustrate ways that these recent developments have advanced heterogeneous catalysis, both in terms of better control of heterogeneous catalytic processes and of applying catalysis to developments in nanotechnology.

Noble metal particles commonly found in catalysts are in the nm size range. Because the catalytic properties of these particles may depend on their sizes and the detailed surface structure, it is desirable to control these variables. One recently developed method to prepare particles of a narrow size distribution is the dendrimer-assisted method. Because dendrimers can be prepared with high molecular-size purity, and there is strong binding of metal ions to the amine groups such that there is only a small variation in the metal/amine ratio, the metal particle formed within each dendrimer is quite uniform in size. Since dendrimers can be prepared with different numbers of metal binding sites (e.g. different generations of dendrimer), this method offers the possibility to prepare rather uniform-size metal particles over a wide range of sizes. While this method is quite successful in preparing single metal particles, it is less so in making bimetallic particles because it is not obvious that it could generate uniform composition particles. Thus, new methods or variations to the existing method have to be discovered.

Uniform nano-size metal oxide particles have been prepared using the reverse micelle method. A reverse micelle is an aggregate of surfactant molecules that possess polar head group and hydrophobic tail, and is formed in a nonpolar solvent. The polar head group core can be used to trap an alcoholic solution of an oxide precursor, such as a metal alkoxide, which upon controlled hydrolysis by mixing in a small amount of water would generate a small particle of oxyhydroxymetal gel in the reverse micelle. After drying and calcination, small particles of metal oxide are obtained.

In addition to making controlled size particles of catalytically active phases, the ability to controllably synthesize supports of uniform pore sizes offers the opportunity to exercise steric effect in catalysis. An example is the hydrogenation of an unsaturated acid over a Rh or Pd complex supported in a MCM-41 material. The concave surface of the channels in MCM-41 generates large steric hindrance for approach to the Rh center, resulting in higher enantioselectivity in the hydrogenation of

E-α-phenylcinnamic acid than in the homogeneous solution. Since it is possible to tune the diameter of a MCM-41 material, these results suggest that it is possible to control the reaction selectivity using the environment provided by the channel walls.

Another concept to orient a reactant molecule is to make use of attractive interaction between the molecule and the catalyst structure. An example of this is the selective terminal activation of hexane by Co-AlPO. The attractive interaction of hexane with the cage wall of AlPO orients the molecule in such a way that the two terminal carbons are in close proximity of two Co ions. Consequently, high selectivity in terminal oxidation of hexane to 1,6-hexanediacid over a Co-AlPO (Co/Al = 0.1) catalyst was achieved.

Nanotechnology also enables construction of nano-size reactors. One example is vesicle made with lipid bilayer. In order to make the structure robust, lipid molecules containing conjugated carbon double bonds can be used that can cross-link by photolymerization. It is also possible to enclose smaller vesicles by a larger vesicle, opening up the possibility of conducting different reactions in different compartments in a predetermined order. Tubular nanoreactor made with carbon nanotube is another example. There are methods developed to control access into the nanotubes, such as by anchoring streptavidan at the tube inlet to block transport into and out of the tube.

Catalysis has impacted preparation of nanostructures. The most important example to date is in the production of carbon nanotubes. For many applications, it is important to obtain uniform carbon nanotubes. The properties of a carbon nanotube depend on the diameter and chirality of the tube, as well as whether it is single-walled or multi-walled. Catalytic hydrogenolysis of hydrocarbons was found to be an efficient preparation method. Since the diameter of the nanotube is closely related to the particle size of the metal catalyst, the ability to generate rather uniform-size metal particles has enabled production of rather uniform diameter nanotubes. By changing the composition of the catalyst particle, it is also possible to produce either single-walled or multi-walled nanotubes.

Another application of catalysis is to use catalytic reactions to provide driving force for motions in nano-structures. This concept was demonstrated in a recent publication which reports using the hydrogen peroxide decomposition reaction for the motion. In this example, tiny Au rods were coated on one end with Pt. When the tiny rods were submerged in a solution containing hydrogen peroxide, the platinum catalyzed the decomposition of the peroxide, thereby changing the surface tension at one end of the rods and propelling the rod to move in the solution. One can imagine that catalytic reactions can be used to effect motions in parts or components of nano-machines.

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

Deactivation of Fe Fischer-Tropsch Catalysts and Implications for Design

Calvin H. Bartholomew
BYU Catalysis Laboratory, Department of Chemical Engineering, Provo, Utah 84602, USA

Abstract

Deactivation of Co and Fe catalysts is a serious concern in Fischer-Tropsch synthesis (FTS). Primary catalyst deactivation problems in FTS include (1) poisoning of catalysts by sulfur and/or nitrogen compounds, (2) fouling by hard waxes and carbon, (3) formation of inactive catalytic phases such as oxides, inactive carbides and metal-support compounds, (4) hydrothermal sintering, and (5) catalyst attrition. Two general types of deactivation are observed for Co and Fe FT catalysts: (i) a short-term, easily-reversible deactivation with a typical half-life of 20–40 days due to reversible oxidation and accumulation of hard waxes, organic acids, and reversible poisons and (ii) a long-term, difficult-to-reverse deactivation with a typical half-life of 100–200 days resulting from irreversible metal-support compound, inactive carbide formation and accumulation of surface carbons and poisons. Specific causes of Fe catalyst deactivation problems and their prevention and/or treatment are summarized in Table 1.

Table 1. Fe Catalyst Deactivation in FTS: Causes and Prevention and/or Treatment

Deactivation Problem	Mechanisms / Conditions	Prevention / Treatment
Poisoning by organic S in syngas feed	Strong chemisorption of S atoms at > 10 ppb	Desulfurize syngas and follow with ZnO guard bed.
Fouling by hard waxes, acidic products and inactive carbons	Hard, high-MW waxes build up in pores and block reactant adsorption and product removal; acids poison catalyst. C_α polymerizes to inactive C_x on catalyst surface and blocks pores/active sites.	Operate at □ < 0.94 and ↑ pore size to slow hard wax buildup. Remove hard waxes and acids by in situ treatment in H_2 at temperature of about 10–20°C higher than T_{rxn}. Promoters, control of H_2/CO ratio, & low T_{rxn} prevent carbon build-up.
Formation of inactive oxides and carbides; Hydrothermal sintering	Fe carbides are oxidized/sintered by steam to metal oxides and spinels such as aluminates and silicates; active Fe carbides transform to inactive carbides, and loss of BET SA occurs	Avoid forming oxides & spinels and sintering by keeping P_{H_2O} < 5–6 atm by operating at CO con-versions < 50–60% and using multiple reactors with removal of H_2O between reactors; stabilize supports with Ba, La, Zr, etc. Lower T_{rxn} to reduce formation of inactive Fe carbides.
Attrition	Breakdown of catalyst due to abrasion & erosion in a fluidized or slurry reactor	Advanced prepn. methods, e.g. sol-gel granu-lation; add binders; stabilize supports with La, Zr

Sulfur poisoning is readily addressed by purification of the syngas; fouling by hard waxes and acidic production are easily reversed with in situ H_2 treatment. Deactivation by formation of inactive carbons and carbides is not easily reversed and may require replacement or regeneration of the catalyst; nevertheless, this problem can be mitigated through catalyst design, e.g., choice of promoters. Rapid breakdown of unsupported, precipitated Fe catalysts has been observed in slurry reactors. A promising solution to this problem is development of supported Fe catalysts, although historically supported Fe catalyst prepared by conventional precipitation or impregna-tion methods suffered from low activity and low liquid/wax hydrocarbon selectivity. New approaches to preparation of supported Fe catalysts are being pursued in a number of laboratories, some of which show promise.

Towards Rational Ligand Design for Catalysis: Experimental and Theoretical Studies

Peter Hofmann

Organisch-Chemisches Institut, University of Heidelberg, INF 270, D-69120 Heidelberg, Germany
E-Mail: ph@uni-hd.de

Abstract

Hydroformylation of olefins (the "Oxo-reaction"), discovered by O. Roelen already 67 years ago, still represents the most important application of homogeneous transition metal catalysis in industrial chemistry, and basic research in the field is far away from its retirement age. For rhodium-catalyzed, low-pressure hydroformylation, phosphane based ligands and their congeners, both monodentate and chelating, play a dominant role. Contrasting the impression from common textbooks, many mechanistic details of the catalytic cycle of hydroformylation have remained unresolved until today. Transferable relationships between ligand molecular structures and predictable catalyst activities (TON, TOF) or selectivities, and clearcut guidelines that would allow rational ligand design and the prediction of catalytic performance before synthesis, are being intensely sought.

The lecture describes the development of a new type of chelating, modular phosphorus based ligands (phosphanes, phosphonites, phosphites) with outstanding perspectives for rhodium catalyzed, highly *n*-selective, low-pressure hydroformylation of α-olefins [1]. The synthesis and structural chemistry of the new ligand family and of various metal complexes related to catalysis is reported. Mechanistic information, structures and catalytic behavior of various newly established ligand systems, along with organometallic model chemistry and quantum chemical calculations can be employed to shape the novel ligand systems for efficient catalysis. Within the new class of compounds, chelating bisphosphanes and tailor-made phosphates combine very high activities and extremely high *n*-selectivities in hydroformylation reactions of e.g. 1-octene. The potential of experimental (robot system) and theoretical (DFT) High-Throughput-Screening approaches to optimize structures and function will be addressed.

[1] a) W. Ahlers, M. Röper, P. Hofmann, D. C. M. Warth, R. Paciello, *WO 2001058589 A1 200110816*, **2001**. b) D. C. M. Warth, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **2004.** c) P. Hofmann, D. Warth, T. Kaiser, F. Rominger, in preparation.

Fine Chemical Transformation Using Heterogeneous Catalysis : on the Examples of Fragrances and Flavours

Wolfgang F. Hoelderich

Department of Chemical Technology and Heterogeneous Catalysis, University of Technology, RWTH Aachen, Worringerweg 1, 52074 Aachen, Germany.
Tel:+49-241-8026560; Fax:+49-241-8022 291; e-mail: hoelderich@rwth-aachen.de

Abstract

In the development of new chemical processes the market requires two objectives to be fulfilled. One is the highest possible efficiency with respect to the raw materials including feed stock and energy. This leads to processes with high conversion and selectivities which refrain from expensive separation procedures downstream. The key to high yields is an active and selective catalyst. The second objective for a new process is concerned with the vast number of environmental regulations. Any by-product that cannot be used as a feedstock in another process becomes immediately expensive waste which has to be disposed off. This has formed the public opinion that ecology and economy are contradictory objectives. But heterogeneous catalysis has proven for bulk chemicals that it can combine both claims. Recently , those considerations and concerns are applied for processes in the field of fine chemicals and intermediate chemicals .

The use of homogeneous Brønsted and Lewis- acids and bases was one of the main reasons for the production of high amounts of inorganic salts as by-products in industrial syntheses. For example, in the fine chemical industry and for the production of pharmaceuticals sometimes 50 – 150 kg by-products per kg desired product are formed. Therefore new processes in the production of fine chemicals in order to reduce the high numbers of by-product formation are needed. In this respect heterogeneous catalysts can be of great use.

In this overview new heterogeneously catalyzed processes for the synthesis of industrially relevant fine chemicals on the example of fragrances and flavours will be presented. Such substances have been playing a dominating role stimulating the human senses. Starting as substances used for cultic and religious purposes, they found their way to the individual contribution to the improvement of the personal comfort. Among the oldest fragrances incense, myrrh as well as sandalwood and cedarwood are counted. Of the more than 5000 available fragrances nowadays, only 5 % are gained from natural sources. In most cases the demand can not be provided anymore by natural sources. In most cases the demand can not be provided anymore by natural sources. Therefore, a lot of fragrances, flavours and aromas are based on chemical compounds in the fragrance industry.

As an example an important class/category of compounds in this field are aldehydes and ketones. A very valuable method for the introduction of an aldehyde or ketone group in organic fine chemicals is the epoxidation of olefins and the following rearrangement of the oxiranes in the presence of acidic catalysts. Homogeneous catalysts such as phosphoric acid, BF_3, $FeCl_3$, $ZnBr_2$ and $SnCl_4$ as well as heterogeneous catalysts such as SiO_2, Al_2O_3, ZnO,WO_3, supported metals and various precipitated phosphates have been applied. The heterogeneous catalysts used in the past had some drawbacks such as incomplete conversion in most cases, low selectivity because of consecutive aldol condensation to form preferably trimers and low service time. Therefore, the fragrance industry still applies homogeneous catalysts in the manufacturing plants. Furthermore, in respect to the regioselectivity of the ring opening reaction of oxiranes electronic as well as steric factors can play a role. These general considerations stimulate to use zeolites and "non zeolitic" molecular sieves as heterogeneous catalysts for such rearrangement reactions in the liquid or in the gas phase in a slurry reactor and in a continuous fixed bed reactor, respectively.

Further examples for the syntheses of fragrances, flavours and aromas in the presence of heterogeneous catalyst will be given including the synthesis of p–cymene from renewable feedstocks , campholenic aldehyde (a precursor of sandalwood fragrances), synthesis of indols and grapefruit aroma.

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

Hydrogen production for fuel Cells

Martin Schmal

COPPE/PEQ/NUCAT, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68542, 21940-900, Rio de Janeiro, Brasil
Schmal@peq.coppe.ufrj.br

Abstract

Energy is a key factor for economic development, and short or long terms uncertainties with regards to supply, demand and prices of oil are enough to define as strategic and urgent efforts to develop alternative sources and solutions for the frequent shortages.

In addition to oil and hydropower, recent energy balances in Brazil indicate a growing role for derivatives such as LPG, natural gas and biomass (including ethanol). Large industries as well as the tertiary sector, such as transportation, hospitals, airports scattered around the country need alternative fuels. Among other examples actually under scrutiny, one could mention reform and combustion equipment run on natural gas, hydrogen fuel cells, diesel oil and other fuels obtained from syngas, ethanol and other biomass.

To ensure a supply of energy with a minimum of environmental impact is one of the greatest world scale challenge. Hydrogen has long been proposed as a "clean" solution, as long as one will be able to generate a contaminant-free fuel, which can be used in direct combustion processes as well as in fuel cells. Much progress has been achieved, however some serious problems remain.

The main problem in generating hydrogen and syngas is related to the catalysts. Among other requirements, they should be efficient, stable over a reasonably large period of time, resistant to contaminants and to temperature. They should not occupy much space volume in equipments and devices, such as the reforming units or the fuel cells. Upon scaling up, new problems arise related with mass transfer and diffusion, flow dynamics, and other factors that need a proper design and monitoring to maintain high selectivity and efficiencies.

As a matter of fact, thermochemical processes are already currently used by different industries, using natural gas, petroleum derivatives and conventionally well-established catalysts. Concurrently, new processes are being conceived to develop fuel. Therefore, the volume of hydrogen necessary to supply the energy demand is very high. This fact strengthens the need for the search of alternative energy sources such as the renewable energy ones. Natural gas and renewable sources such as ethanol are on the list of the most sought raw materials to obtain hydrogen and thereafter use it as clean energy source. It is exactly in this context that the goals of this paper are focused.

Introduction

Natural gas is one of the best alternatives for energy supply in Brazil. The Brazilian reserves of NG increased in the last decade 10% per year, from 26 billions m^3 in 1975 to 154 billions m^3 in 1995.

Besides, NG from Bolivia provides 15 millions m^3/day and may increase to 30 millions m^3/day. Report from the Ministry of Energy foresees 12% of NG in the energy demand in 2010. In the present time 80% of NG is used for industrial combustion, 7% for domestic usage and 4% for automotive. Petrochemical plants use 7% for hydrogen production in hydrocracking and hydrogenation processes. Besides, Brazil has one of the most riches sources of sugar cane in the world, which is actually used for fuel combustion. Reforming of NG and ethanol in gas synthesis and hydrogen are obtained with water vapor, partial oxidation or reforming with carbon dioxide. Combined processes for autothermal processes are recommended for efficient conversion of NG to synthesis gas.

Recent Symposia in Natural Gas in Alaska (2001- USA) and Dailan (2004 – China) pointed out the importance of industrial plants for natural gas conversion in the future [1]. The main goal is to produce fuel from natural gas to diesel, which reduces the prices, compared to oil production. New developments in reforming and Fischer-Tropsch processes and catalysts are tasks for new industrial plants. Very little information is available for reforming of ethanol and hydrocarbons aiming the production of hydrogen for fuel cells.

Catalysts for reforming

The main goal is to find out catalysts that present high performance in activity and stability for the hydrogen production, resistant to carbon deposition. There are several papers and patents concerning these objectives. All metals of group VIII, with exception of osmium, on different supports were tested for reforming. It shows that carbon deposition is less on noble metals than on nickel [2,3,4], and Rh, Ru and Pt are tenfold more active than Co, Ni and Pd [2,5].

The support and promoters exert an important role, changing the mechanism and kinetics of the reactions [6,7]. On the other hand, different secondary reactions may occur, depending of different factors linked to the metallic phase, the nature of the support and the temperature. Recently, different metallic catalysts [8], bimetallic [9] with different promoters, such as ceria [10] and zirconia [11,12] have shown special properties. Wang et al [11] showed by FTIR "in situ" the reaction mechanisms including the O- of the lattice. We have shown [12] through XPS and ISS that zirconia as ion Zr^{n+} promotes the interaction with platinum, which explains our proposed reaction mechanism. We also observed by FTIR the formation of intermediate species prevailing in the reforming reaction. In one of our reports we [13] showed that the mixed Pt-Zr-Ce catalyst is very stable and using XPS e XRD techniques we observed the formation of mixed compounds in the structure. Finally, Aguiar et al [14] showed that the Ce-Gd-O system is promising for hydrogen generation in fuel cells.

Alternatives for clean energy using fuel cells and hydrogen are of great interest in world scenery; with better advantages then the existing processes, such as, efficiency, clean environment, compact units, etc [15]. However, there are great technical challenges for hydrogen use in the future [16].

Reforming or partial oxidation generate hydrogen, which contains 20-25% CO_2, 0,5-2% CO, [17-19]. Unfortunately, CO amounts of the order of 10 ppm poison the anodes, reducing the efficiency and lifetime of fuel cells. [16]. Removal o CO is also an important challenge and there are different methods allowing the elimination of CO. The catalytic way is promising and has been reported in the literature [15], using different catalysts, such as metals, Au, Pt, Rh, Ru, Pd, Cu, Fe e Co and different supports, TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2, CeO_2, MnO_x e a-Fe_2O_3 [17-26].

Reforming of ethanol can be conducted at moderated temperatures reducing the energy demand and the carbon formation. Besides ethanol is a renewable source, potentially less pollutant [27].

The reforming or oxidation of ethanol for hydrogen generation involves a complex sequence of reaction and the final product purity is affected by secondary reactions. The hydrogen yield depends of many process variables, such as pressure, temperature, reactants ratio and catalyst [28-31]. They investigated a catalyst based on Pd supported on a carbon material exhibiting high porosity for ethanol reforming in a temperature range of 320-360°C. It was observed high activity and stability, as well as the absence of metal sintering and support degradation, even after 100h of reaction.

We investigated the platinum supported catalysts by temperature-programmed desorption of ethanol (TPD) and temperature-programmed surface reaction (TPSR), using He and 5% O_2/He on Pt/Al_2O_3 and Pt/ZrO_2 catalysts. Through a semi-quantitative TPD analysis, we observed that the acidic sites of alumina favored the dehydration of ethanol. Despite little formation of acetaldehyde on both catalysts, ethanol dissociates upon adsorption on platinum, which the formation of surface ethoxy species reacting with the surface, which lead to formation of acetaldehyde. The Pt/alumina supported catalyst yielded a higher amount of hydrogen, where part of hydrogen desorbed is attributed the dehydrogenation of ethanol on the particles platinum. The presence of platinum results in the formation of CO at low temperature (90-100 ^oC). Concerning the results of TPSR in 5% O_2/He, it was observed that the ethanol oxidation on the Pt/ZrO_2 catalyst lead to more formation of acetaldehyde. The hydrogen atoms adsorbed on the metallic particle combine with the acetate species adsorbed on ZrO_2 oxide sites resulting in the formation of acetaldehyde and water. The ethanol decomposition is more favored on the Pt/Al_2O_3 catalyst, because the products of this decomposition (methane, H_2 and CO) are more significant. The formation of CO_2 on the Pt/ZrO_2 catalyst is due to the methane oxidation and the favored reaction on the catalyst supported on alumina is the CO oxidation [28-33].

Propane oxidation was investigated over Pd/Al_2O_3 and $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ catalysts. In fuel rich conditions, the results pointed us two discrete domains of reaction: oxidation in low temperatures (< 20% of propane conversion) and steam reforming of propane after oxygen has totally disappeared. In regard to $Pd/CeO_2/Al_2O_3$, the selective steam reforming reaction has showed the strong attendance of ceria. Large quantities of hydrogen have been evidenced where specific reactions were unchained. Our results also exhibited the influence of initial state of palladium on these reactions. Oxidative atmospheres inhibited propane oxidation besides increasing steam reforming temperatures. Moreover, these results showed a great ratio Pd^0/PdO, which maximizes catalytic activity for hydrocarbon oxidation [34].

TPSR results showed the influence of reaction conditions employed (R and S), water addition into reaction mixture, the initial oxidation state of palladium and the promoting effects of cerium on propane steam reforming. The cerium attendance conducted the catalysts to a cyclic mechanism of reaction, evidenced by very unlike H_2/CO and H_2/CO_2 ratios, in relation to that required for steam reforming reactions. That was probably attributed due to a back spillover effect on Ce/Pd sites. Therefore, these results demonstrated the essential effects of these parameters on post combustion catalysts performance. Stable catalyst performance was achieved on experiments after 20 h with TOS, in order to get reliable data for further interpretation. This observation is true for all reaction conditions, under reducing, stoichiometric or excess oxygen content in the reaction feed.

The $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ catalyst is less active for oxidation's at low temperatures, but suddenly becomes very active, however at high temperature a huge amount of H_2 was released, which suggests a drastic change in the selectivity. TPSR results evidenced that the presence of CeO_2 affected the oxidation, inhibiting the reaction as well as the reforming in the first domain. But the combination of both was beneficial in terms of higher H_2 production.

XPS results showed that catalysts containing CeO_2, indicate the formation of palladium species in the highest oxidation state, probably PdO_2 (338 eV) after the oxidation of propane. From the results, it was suggested that besides the Pd^0/PdO interface, which are the active sites for the oxidation of propane, the Pd^0/PdO_2 favors the selective oxidation toward reforming [34-50].

Catalysts for CO purification

Low temperature oxidation of carbon monoxide is very important nowadays, and the goal is to reach catalysts for CO combustion at low as possible the light off temperature. There are many studies searching for a catalyst and an explanation for the reaction mechanism. Fundamental studies on platinum foils and mono crystallites as well as on supported catalysts were published in the last ten years. Margifalvi et al [51] presented one catalyst by using anchoring type controlled surface reactions

for this model reaction showing that beside high activity, stabilization of tin-platinum alloy was attained.

Oh and Sionkevitch [52] studied the CO oxidation with different noble metal catalyst supported on alumina and sílica, with Ru, Rh and Pt the best performances. Since 1990 several authors reported gold nanoparticles for this reaction, exhibiting high potential for this reaction bellow 1000 ^oC. Nowadays, new catalysts based on transition metals supported on oxides with high oxygen mobility, such as CeO_2, ZrO_2, TiO_2 e Nb_2O_5, were reported in the literature [53-60].

We presented in a previous paper that by anchoring TiO_2 on alumina a high platinum dispersion was obtained, with the formation of a well dispersed TiO_x monolayer. The CO oxidation on these catalysts and comparison with Pt/TiO_2 and Pt/Al_2O_3 is presented here [61].

Grahan e Linch [62,63] presented models, describing transition effects between low and high conversions for specific reaction conditions, involving a general LH model, oxidation reduction phenomena. Besides they proposed models like CO islands at the surface and auto exclusion of CO. However, the classical LH kinetic model based on weak adsorption of molecular oxygen competing with strong adsorption of carbon monoxide described by Engel et al [64] is widely used.

Racine and Herz[65,66] showed that the heterogeneous distribution of active sites is responsible for the relative variation of activity on Pt/Al_2O_3 catalyst. However, at elevated temperature all sites exhibited similar behavior, which indicates structure insensibility. Under certain conditions the adsorbed molecules are probably heterogeneous. Several studies trying to understand this phenomena, followed the CO adsorption during the oxidation [67-69], by using FTIR. This technique is a powerful tool for elucidating the surface adsorption-reaction phenomena.

This work focus the CO oxidation on a $Pt/xTiO_2$ /Al_2O_3 catalyst, an anchored TiO_2 on Al_2O_3 support with a well dispersed Pt under reaction conditions and FTIR reaction in situ. Moreover, with these results and using a kinetic model we discuss the redox-mechanism observed in this system, aiming to explain the low light off temperature [61].

Kinetic data for CO oxidation on supported platinum catalysts were analyzed in light of FTIR results obtained in static conditions. Pure and alumina-grafted titanium dioxide were compared as supports. Reaction rates for CO oxidation over these solids showed that current kinetic assumptions are not fulfilled: a saturation effect has been observed in relation to the pressure ratio $pO_2 1/2/ pCO$. FTIR analyses suggested that Pt surface, preferentially covered with CO, is markedly oxidized in presence of oxygen when the alumina support is covered with titanium oxide monolayer, and more particularly when titanium dioxide is used as a support. The results suggested that the higher catalytic activity of titania-supported platinum in comparison to the other catalysts at low temperature could be due to an oxygen spillover mechanism at the interface between titanium dioxide and platinum.

The parallelism observed between the oxygen effects and the existence of SMSI in this system at higher temperature suggests that the preparation of multilayers of transition metal oxides on the alumina support should be a relevant goal for lowering the light off temperature in CO oxidation.

Different $Au/g\text{-}Al_2O_3$, Au/TiO_2, Au/ZrO_2 catalysts and in particular $Au/a\text{-}Fe_2O_3$ were studied, prepared using different methods of coprecipitation, deposition-precipitation for the CO oxidation [70]. Haruta [71] observed the effect of particle size on the activity (TOF, which increased with smaller particles sizes. They observed that the interface particle support plays an important role during the adsorption of CO and the reaction with oxygen from the lattice. [71-81].

The precursor $HAuCl_4$ is more adequate in the precipitation than for impregnation. Pretreatment is also very important and the combination of metallic and ionic gold provide good activation. Hydrogen is not efficient, while a mixture of H_2 and H_2O enhances the activation process [72].

Catalytic membranes process for hydrogen production

The oil substitution for renewable or less pollutant sources is an immediate scientific challenge. The development of competitive processes needs innovative technologies that include process optimization and cost reduction. The reactors using catalytic membranes represent an efficient route to coupling reaction and separation in a single step leading to better process performance and low energetic demand [82,83].

This association, reaction and separation, can be applied in ethanol conversion to hydrogen by reaction of reform with vapor or CO_2, partial oxidation or by a combination of these reactions [84,82]. In this situation, the membrane acts as a reaction site and, simultaneously, removes the hydrogen shifting the thermodynamic equilibrium. Higher ethanol conversion to hydrogen and the possibility of temperature reduction make evident the advantages the coupled process [85-90].

On the other hand, the reactions involved in hydrogen generation from ethanol takes place at high temperatures, normally higher than 300°C, and the membranes to be used in this condition have to be thermically resistant and stable, which makes impossible the use of membranes prepared from organic materials. An alternative that has been intensively investigates is the use of inorganic membranes [91]. However, the preparation processes of such membranes, normally, lead to pinholes and surface defects, which reduce the selectivity. The deposition of dense metallic films, such as palladium and its alloys, also has been studied, but the high transport resistance for permeation has hindrance its utilization.

The development of a catalytic membrane for generation of hydrogen consisting of a thin metallic film upon a selective membrane has many scientific and technological challenges. The membranes have to be thermically, chemically and mechanically resistant at the reaction conditions, which takes place at temperatures higher than 300°C and in an oxidizing environment. The membrane, besides to be preferentially permeable to hydrogen, has to have groups in its surface exhibiting a good interaction with the metal. Since only the external surface should be covered by the metal, the conventional techniques used to prepare catalyst are not adequate. Inorganic, metallic and carbon membranes present most of those characteristics [92,93].

In comparison with metallic membranes, Carbon membranes present some advantages, such as:

- The pyrolisis of organic polymers has lower cost;
- The membranes can be prepared as hollow fibers allowing high packing density (membrane area/reactor volume) and compact systems;
- Simple preparation method;
- Chemically inert and not much sensible to poisoning;
- High mechanical resistance, low density and low thermal expansion;
- Flexibility in its physical-chemical properties to be adjusted for metal support.

For metal deposition upon the membrane, conventional techniques are not adequate. Therefore, the sputtering technique with involves cold plasma allows the deposition of a very thin metallic film only in the surface of the membrane. Other advantages are the control of the thickness by the exposition time and reduction of the steps for catalyst preparation [93].

We have developed carbon membranes from polymers, using thin film deposition techniques for hydrogen production of natural gas in membranes reactors. Polyetherimide membranes with polyvinylpyrrolidone and glycerol were investigated, allowing the selection of the appropriate conditions for the production of a high carbon yield hollow fibers with excellent temperature resistance. The time in the oxidation atmosphere and the maximum oxidation temperature were decisive in the morphology and mechanical properties of the final membranes.

Catalytic membranes were prepared by deposition of a metallic layer over carbon membrane using a thin film deposition by sputtering. The Pt/Al_2O_3 catalyst also prepared using this technique showing high metallic dispersion, conversions and selectivity close to those obtained by incipient wetness method in the combined process of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane.

Tests with membrane reactor and catalytic membrane reactor, for both combined process, showed that there was minimal membrane degradation. This effect is associated with the presence of the catalytic bed, due to a preferential reaction of the oxygen with methane catalyzed by platinum. However, the hydrogen removal from the reaction medium by the membrane caused intense deactivation [92,93].

References:

1. The 7th Natural Gas Conversion Symposium, Studies in Surface Science and Catalysis, Special Issue, V. 143, Elsevier, 2004.
2. Richardson, J.T.; Paripatyadar, S.A.; Applied Catalysis, V. 61 (1990), pp. 293-309.
3. Ashcroft, A.T.; Cheetham, A.K.; Green, M.L.H.; Vernon, P.D.F.; Nature, V. 352 (1991), pp. 225-226.
4. Rostrup-Nielsen, J.R.; Studies in Surface Science and Catalysis, V. 81 (1994), pp. 25-41.
5. Guerrero-Ruiz, A.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodriguez-Ramos, I.; Catalysis Today, V. 21 (1994), pp. 545-550.
6. Ferreira-Aparicio, P.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodriguez-Ramos, I.; Applied Catalysis A: General, V. 170 (1998), pp. 177-187.
7. Bradford, M.C.J.; Vannice, M.A.; Applied Catalysis A: General, V. 142 (1996), pp. 97-122.
8. F. Monnet, Y. Schuurman, F.J. Cadete Santos Aires, C. Mirodatos, Studies in Surface Science and Catalysis series, V. 136, pp., 2001.
9. E. J. Klein, S. Tummala, and L. D. Schmidt, Studies in Surface Science and Catalysis series, V. 136, 2001.
10. J.C. Jalibert, M. Fathi, O.A. Rokstad and A. Holmen, Studies in Surface Science and Catalysis series, V. 136, 2001.
11. Wei Zheng Weng, Qian Gu Yan, Chun Rong Lou, Yuan Yan Liao, Ming Shu Chen and Hui Lin Wan, Studies in Surface Science and Catalysis series, V. 136, 2001.
12. M.Schmal, M.M.V.M.Souza, D.ªG.Aranda and C. A.C.Perez, Studies in Surface Science and Catalysis, 132, 695-700, 2001.
13. F.B.Noronha, E. C.Fendley, R.R.Soares, W.E.Alvarez, D.E.Resasco, Chem.Eng.Journal 82,p.21-31, 2001.
14. Aguiar A. L. - Studies in Surface Science and Catalysis, Special Issue, Volume 136, Elsevier, 2001.
15. C. Song., "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century", Catalysis Today, Vol. 77, pp. 17–49, 2002.
16. L. J. Pettersson e R. Westerholm, "State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 26, pp. 243-264, 2001.
17. G. Avgouropoulos e T. Ioannides, "Selective CO oxidation over CuO-CeO2 catalysts prepared via the urea–nitrate combustion method", Applied Catalysis A: General, vol. 244, pp.155–167, 2003.
18. P.V. Snytnikov, V.A. Sobyanin, V.D. Belyaev, P.G. Tsyrulnikov , N.B. Shitova e D.A. Shlyapin, "Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysts", Applied Catalysis A: General, vol. 239 pp. 149–156, 2003.
19. O. Goerke., P. Pfeifer e K. Schubert, "Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors", Applied Catalysis A: General, vol. 263 pp.11–18, 2004.
20. R. J. H. Grisel e B. E. Nieuwenhuys, "Selective Oxidation of CO, over supported Au Catalysts", Journal of Catalysis, vol. 199, pp. 48–59, 2001.
21. S. H. Oh e R. M. Sinkevitch, "Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by selective Catalytic Oxidation", Journal of Catalysis, vol. 142, pp. 254-262, 1993.

22. M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger e R. J. Behm, "Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H2-Rich Gas over Au/a-Fe2O3" Jounal of Catalysis, vol. 182, pp. 430-440, 1999.
23. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, C. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar e H. K. Matralis, "A comparative study of Pt/a-Al2O3, Au/a-Fe2O3 and CuO–CeO2 catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen", Catalysis Today, vol. 75 pp. 157–167, 2002.
24. M. Haruta e M. Date, "Advances in the catalysis of Au nanoparticles" , Applied Catalysis A: General, vol. 222 pp. 427–437, 2001.
25. E. J. Klein, S. Tummala, and L. D. Schmidt, Catalytic partial oxidation of methane to syngas: staged and stratified reactors with steam addition - Studies in Surface Science and Catalysis 138, p.40, 2001.
26. T. Richardson, M. Shafiei, T. Cantu, D. Machiraju, S. Telleen, Studies in Surface Science and Catalysis 147, p. 457, 2001.
27. Yetis, M. et al., (2000), Int. J. of Hydrogen Energy, 25, 1035
28. Auprêtre, F., Descorme, C., Duprez, D. (2002). Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. Catalysis Communications, v. 3, p. 263-267.
29. Breen, J. P., Burch, R., Coleman, H. M. (2002). Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. Applied Catalysis B: Environmental, v. 39, p. 65-74.
30. Freni, S., Cavallaro, S., Mondello, N., Spadaro, L., Frusteri, F. (2003). Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts. Catalysis Communications, v. 4, p. 259-268.
31. Lieske, H., Lietz, G., Spindler, H., Völter, J. (1983). Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt/ -Al2O3 catalysts : I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum. Journal of Catalysis, v. 81, p. 8-16.
32. Rachmady, W., Vannice, M. A. (2002). Acetic Acid Reduction by H2 over Supported Pt Catalysts: A DRIFTS and TPD/TPR Study. Journal of Catalysis, v. 207, p. 317-330.
33. Yee, A., Morrison, S. J., Idriss, H. (1999). A Study of the Reactions of Ethanol on CéO2 and Pd/CeO2 by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption, and In Situ FT-IR. Journal of Catalysis, v.186, p. 279-295.
34. Guimarães A L., Dieguez L.C. and Schmal M. 2003. Surface Sites of Pd/CeO2/Al2O3 Catalysts in the Parcial Oxidation of Propane. J Phys Chem B 107: 4311-4319.
35. M. Aryafar and F. Zaera, Cat. Letters, 48 (1997) 173-183.
36. T. Maillet, J. Barbier and D. Duprez, Appl. Cat. B : Environ., 9 (1996) 251-266;
37. T. Bunluesin, R.J. Gorte and G.W. Graham, Appl. Cat. B : Environ., 15 (1998) 107-114;
38. G.P. Ansell, S.E. Golunski, H.A. Hatcher and R.R. Rajaram, Cat. Letters, 11 (1991) 183.
39. J. Barbier and D. Duprez, Appl. Cat. A : General, 85(1992) 89-100;
40. T. Maillet, C. Solleau, J. Barbier and D. Duprez, Appl. Cat. B : Environ., 14 (1997) 85-95.
41. M.F. Luo, Z.Y. Hou, X.X. Yuan and X.M. Zheng, Cat. Letters, 50 (1998) 205-209.
42. J.M. Bart, A. Pantenero and M. Prigent, Catalytic Control of Air Pollution, 495 (1992) 42;
43. H.S. So, O.B. Yang, D.H. Kin and S.I. Woo, Stud. Surf. Sci. Cat., 130 (2000) 1379-1384.
44. C.H. Lee and Y.W. Chen, Appl. Cat. B : Environ., 17 (1998) 279-291.
45. Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S. Komai, A. Satsuma and T. Hattori, Appl. Cat. B : Environ., 19 (1998) 261-266.
46. G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella and Pìo Forzatti, Cat. Today, 50 (1999) 399-412.
47. J. Kaspar, P. Fornasiero and M. Graziani, Cat. Today, 50 (1999) 285-298.
48. R.W. Mc Cabe, H.W. Jen, W. Chun, G.W. Grahan, L.P. Haack, A. Straccia and D. Benson, Appl. Cat. A : General, 184 (1999) 265-272.
49. M. Ozawa and C.K. Loong, Cat. Today, 50 (1999) 329-342.
50. R. Burch and T.C. Watling, J. Catal., 169 (1997) 45-54.

51. Margitfalvi, J.L., Borbáth, I., Hegedús, M., Tfirst, E., Góbölös, S., and Lázár, K., J. Catal. 196 (2000) 200.
52. S. H. Oh e R. M. Sinkevitch, "Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by selective Catalytic Oxidation", Jounal of Catalysis, vol. 142, pp. 254-262, 1993.
53. W. S. Epling, P. K. Cheekatamarla, A. M. Lane, "Reaction and surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H2-containing streams", Chemical Engineering Journal, vol. 93, pp. 61-68, 2003.
54. K. Omata, T. Takada, S. Kasahara, M. Yamada, "Active site of substituted cobalt spinel oxide for selective oxidation of CO/H2. Part II", Applied Catalysis A: General, vol. 146, pp. 255-267, 1966.
55. D. H. Kim, J. E. Cha, "A CuO–CeO2 mixed-oxide catalyst for CO clean-up by selective oxidation in hydrogen-rich mixtures", Catalysis Letters, vol. 86, Nos. 1–3, pp. 107-112, 2003.
56. W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, "Transition metal-promoted oxidation catalysis by fluorite oxides: A study of CO oxidation over Cu-CeO2", The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, vol. 64, pp. 293-294, 1996.
57. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. K. Matralis, J. Batista, S. Hocevar, "CuO-CeO2 mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen", Catalysis Letter, vol. 73, No. 1, pp. 33-40, 2001.
58. P. Ratnasamy, D. Srinivas, C. V. V. Satyanarayana, P. Manikandan, R. S. S. Kumaram, M. Sachin, V. Shetti, "Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformats over the CuO-CeO2-ZrO2 sytem", Journal of Catalysis, vol. 221, pp. 455-466, 2004.
59. J. W. Park, J. H. Jeong, W. L. Yoon, Y. W. Rhee, "Selective oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich stream over Cu-Ce/g-Al2O3 catalysts promoted with cobalt in a fuel processor for proton exchange membrane fuel cells", Journal of Power Sources, vol. 132, pp. 18-28, 2004.
60. G. Sedmak, S. Hočevar, J. Levec, "Kinetics of selective CO oxidation in excess of H2 over the nanostructured Cu0.1Ce0.9O2−y catalyst", Journal of Catalysis, vol. 213, pp. 135-150, 2003.
61. Resende, N.S., Eon, J.-G., and Schmal, M., J. Catal. 183 (1999) 6.
62. Graham, W.C., and Linch, D., AIChE J. 36, (1990) 1796.
63. Graham, W.C., and Linch, D., AIChE J. 33 (1987) 792.
64. Engel, T., and Ertl, G., Adv. Catal. 28 (1979) 1.
65. Racine, B.N., and Herz, R.K., J. Catal. 137 (1992) 158.
66. Herz, R.K. and Marin, S.P., J. Catal. 65 (1980) 281.
67. Chang, C.C. and Hegedus, L.L., J. Catal. 57 (1979) 361.
68. Liu, H., Koslov, A. I., Koslov, A. P., Shido, T., Asakura, K., and Iwasawa, Y., J. Catal. 185 (1999) 252.
69. Manzoli, M., Chiorino, A. and Boccuzzi, F., Applied Catalysis B: Environmental 52 (2004) 259.
70. R. J. H. Grisel e B. E. Nieuwenhuys, "Selective Oxidation of CO, over supported Au Catalysts", Journal of Catalysis, vol. 199, pp. 48–59, 2001.
71. M. Haruta, "Size and support-dependency in the catalysis of gold", Catalysis Today, vol. 36, pp. 153-166, 1997.
72. M. Haruta e M. Date, "Advances in the catalysis of Au nanoparticles", Applied Catalysis A: General, vol. 222 pp. 427–437, 2001.
73. H.H. Kung,. M.C. Kung, C.K. Costello, "Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation", Journal of Catalysis, vol. 216 pp. 425–432, 2003.
74. M. M. Schubert, V. Plzak, J. Garche, R. J. Behm, "Activity, selectivity, and long-term stability of different metal oxide supported gold catalysts for the preferential CO oxidation in H2-rich gas", Catalysis Letters, vol. 76, Nos. 3–4, pp. 143-150, 2001.
75. G. K. Bethke, H.H. Kung, "Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Au/g-Al2O3 catalysts", Applied Catalysis A: General, vol. 194–195, pp. 43–53, 2000.

76. R.J.H. Grisel , C.J. Weststrate, A. Goossens, M.W.J. Crajé, A.M. van der Kraan, B.E. Nieuwenhuys, "Oxidation of CO over Au/MOx/Al2O3 multi-component catalysts in a hydrogen-rich environment", Catalysis Today, vol. 72, pp. 123–132, 2002.
77. G. Panzera, V. Modafferi, S. Candamano, A. Donato, F. Frusteri, P. L. Antonucci, "CO selective oxidation on ceria-supported Au catalysts for fuel cell application", Journal of Power Sources, vol. 135, pp.177-183, 2004.
78. T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. K. Datye, J. P. Fackler, Jr. D. W. Goodman, "CO Oxidation on Supported Nano-Au Catalysts Synthesized from a [Au6(PPh3)6](BF4)2 Complex", Journal of Catalysis, vol. 207, pp. 247-255, 2002.
79. M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plzak, R. J. Behm, "Influence of H2O and CO2 on the selective CO oxidation in H2-rich gases over Au/a-Fe2O3", Journal of Catalysis, vol. 222, pp. 32-40, 2004.
80. M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, "Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H2-Rich Gas over Au/a-Fe2O3", Journal of Catalysis, vol. 182, pp. 430-440, 1999.
81. G. G. Xia, Y. G. Yin, W. S. Willis, J. Y. Wang, S. L. Suib, "Efficient Stable Catalysts for Low Temperature Carbon Monoxide Oxidation", Journal of Catalysis, vol. 185 pp. 91-105, 1999.
82. Armor, J. N., "Applications of catalytic inorganic membrane reactors to refinery products", Journal of Membrane Science v. 147, pp. 217-233, 1998.
83. Gryaznov, V.; "Membrane catalysis"; Catalysis Today; 51; 391-395; 1999.
84. Aasberg-Petersen, K.; Nielsen, C. S.; Jorgensen, S.L.; "Membrane Reforming for Hydrogen"; Catalysis Today; 46; 193-201; 1998.
85. Ioannides, T., "Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuell cell applications", Journal of Power Sources v. 92, pp. 17-25, 2001.
86. Itoh, N., Haraya, K., "A carbon membrane reactor", Catalysis Today v. 56, pp. 103-111, 2000.
87. Jones, C.W.; Koros, W.J., "Carbon Molecular sieve gas separation membranes I-Preparation and Characterization based on polyimide precursors", Carbon, n. 32, pp. 1419-1425, 1994.
88. Kikuchi, E., "Membrane reactor application to hydrogen production", Catalysis Today v. 26, 97-101, 2000.
89. Moreira, G. F., "Catalisadores de platina suportados em membrana de carbono para a geração de hidrogênio", Tese M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
90. Sanderson, R. D., Sadiku, E. R., "Synthesis and morphology of platinum-coated hollow-fiber carbon membranes", J. Applied. Polymer Sci., 87, 1051-1058, 2003.
91. Burggraaf, A.J. And Cot, L., "Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology", Elsevier, Amsterdam, 1996.
92. Barbosa-Coutinho, E., Borges, C. P., Salim, V. M. M., "Preparo de suporte para membrana catalítica a partir da pirólise de membranas anisotópicas". In: Anais do 11° Congresso Brasileiro de Catálise, v. 1, pp. 74-79, Bento Gonçalves, Set. 2001.
93. Barbosa-Coutinho, E., Salim, V. M. M., Borges, C. P., "Preparation of carbon hollow fiber membranes by pyrolysis of polyetherimide", Carbon v. 41, pp. 1707-1714, 2003.

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

Catálisis básica por óxidos - Caracterización y aplicaciones

J. Isabel Di Cosimo.

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:
dicosimo@fiqus.unl.edu.ar

Resumen-Abstract

Los sólidos básicos presentan potencial aplicabilidad en la promoción de reacciones diversas que involucran la formación de carbaniones, tales como condensación aldólica, alquilación, isomerización, adición, hidrogenación, aminación, etc. Mediante este tipo de reacciones es posible sintetizar compuestos utilizados como intermediarios o productos finales de química fina o en la fabricación de compuestos de alto tonelaje. Por este motivo, los procesos catalizados por bases sólidas y los propios catalizadores sólidos básicos han recibido amplia atención en los últimos años. Además, las nuevas leyes de protección ambiental exigen el reemplazo de las tecnologías tradicionales que emplean bases líquidas por otras eco-compatibles. El empleo de bases sólidas en lugar de sus homólogas líquidas tiene como ventajas adicionales el hecho de que son menos agresivas para las plantas químicas y son de fácil manipulación, separación y reutilización.
Sin embargo, el empleo industrial de catalizadores sólidos ácidos presenta un mayor desarrollo tecnológico y un mayor número de aplicaciones comerciales comparado con el de las bases sólidas, como lo demuestran relevamientos recientes realizados por Tanabe y Holderich [1] y por Hattori [2] que revelan una proporción de casi 10:1 a favor de los procesos industriales promovidos por sólidos ácidos. No obstante, en la medida en que nuevos materiales con propiedades básicas hacen aparición en la literatura y nuevos procesos industriales resultan técnicamente viables y económicamente rentables, se hace más necesaria la profundización en el estudio de estos materiales a efectos de alcanzar en un futuro el nivel de desarrollo de los sólidos ácidos. Por lo tanto, es imprescindible ampliar el estudio de estos materiales a nivel molecular, de modo de poder predecir eficientemente relaciones estructura-función catalítica o propiedades básicas superficiales-camino de reacción. Del mismo modo, es escaso el conocimiento disponible sobre las causas y mecanismos de desactivación de los sólidos básicos, por lo que también en este campo se abren oportunidades de investigación tendientes a mejorar el desempeño de los catalizadores básicos en procesos industriales.
En nuestro laboratorio se vienen estudiando desde hace más de una década las relaciones entre las propiedades estructurales, superficiales y catalíticas de una serie de materiales básicos, tales como los óxidos simples y mixtos de metales alcalinos y alcalinos térreos, óxidos mixtos de Mg-Al preparados a partir de arcillas aniónicas, etc. En particular, hemos profundizado el conocimiento de las propiedades ácido-básicas superficiales por quimisorción de moléculas sonda, por el uso de moléculas marcadas o por aplicación de reacciones test y hemos correlacionado dichas propiedades con el desempeño catalítico en una serie de aplicaciones que involucran la activación de enlaces tan diversos como C-H, C-C, C-O, O-H y H-H, en reacciones tales como condensación aldólica tanto en fase gas como en fase líquida de alcoholes, aldehídos o cetonas; reacciones de deshidratación y deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios y reacciones de reducción quimioselectiva de cetonas insaturadas. También hemos postulado los mecanismos de desactivación en varias de estas reacciones y hemos estudiados los efectos cooperativos entre los distintos sitios activos en reacciones promovidas por catalizadores multifuncionales ácido-base-metal.

Las propiedades estructurales y básicas superficiales de un óxido pueden variarse modificando su composición química o las condiciones de preparación. Por ejemplo, en óxidos mixtos de Mg-Al preparados a partir de hidrotalcitas, que por XRD presentan una única fase cristalina de MgO, la relación entre los cationes Al^{3+} octahédricamente y tetrahédricamente coordinados en la estructura (Al_{Oh}/Al_{Td}), determinada por NMR de ^{27}Al presenta un mínimo para contenidos de Al del 20% en peso, revelando la existencia de dos zonas de composición, una a bajos contenidos de Al y otra por encima del 20 % en

peso de Al. Se produce un cambio estructural por incorporación de los Al^{3+} en la red del MgO hasta esa composición y la segregación de fases amorfas tipo AlO_x a mayores contenidos de Al. La proporción en que se encuentran las diferentes fases también puede ser modificada por efecto de la temperatura de calcinación, que aumenta la relación Al_{Oh}/Al_{Td}. La incorporación de cantidades crecientes del catión más electronegativo (Al^{3+}) redunda en una disminución de tanto la densidad de sitios básicos superficiales como de la fuerza promedio de los mismos, a consecuencia de un cambio gradual en la naturaleza química de dichos sitios, determinada por combinación de FTIR y TPD de CO_2 [3].

La reactividad de los sitios básicos de los óxidos de Mg-Al puede ser determinada por intercambio isotópico $^{13}CO_2/^{12}CO_2$, el cual sondea los sitios básicos cinéticamente disponibles para quimisorber CO_2 reversiblemente a temperaturas de reacción típicas (473-573 K). Los resultados muestran una amplia distribución de constantes cinéticas de la reacción de intercambio, lo que indica la existencia de superficies que contienen sitios con muy diferentes reactividades en concordancia con los resultados de FTIR [4]. La capacidad de estos óxidos de activar el enlace H-H se puede determinar por equilibración isotópica en estado estacionario de H_2-D_2, la cual muestra que los óxidos Mg-Al ricos en magnesio, son muy activos en esta reacción y por lo tanto disocian heterolíticamente H_2, siendo capaces de formar H^- y H^+ a bajas temperaturas mientras que los óxidos con contenido de Al superior al 20 % en peso, presentan constantes cinéticas 200-350 veces menores. La Al_2O_3 por otro lado resultó 700 veces menos activa que el MgO [5]. La reactividad de los óxidos Mg-Al para promover la ruptura de enlaces C-H y O-H se puede analizar mediante la reacción de descomposición de 2-propanol hacia acetona y propileno. Los resultados muestran una vez más, la existencia de dos zonas de reactividad muy diferente a bajos y altos contenidos de Al. Los óxidos ricos en Mg preferentemente deshidrogenan el alcohol a acetona mientras que los ricos en Al lo deshidratan a propileno. La existencia de un efecto compensación en ambas zonas indica que las transformaciones superficiales y estructurales a medida que cambia la composición, son graduales en cada grupo y que el mecanismo por el que procede cada reacción se conserva dentro de cada grupo [3]. El desempeño de los óxidos Mg-Al en la formación de enlaces C-C puede analizarse en base a su comportamiento en reacciones de autocondensación o condensación aldólica cruzada de alcoholes primarios, utilizando etanol o mezclas de metanol/propanol, respectivamente. Los resultados muestran que la formación de un nuevo enlace C-C por autocondensación de etanol es más factible sobre estos óxidos que por condensación cruzada. Además, a mayor contenido de Al los óxidos mixtos no son selectivos en este tipo de reacciones, predominando en todos los casos, la deshidratación-acoplamiento del alcohol con formación del éter [5]. Por otro lado, los óxidos de Mg-Al son muy activos en la síntesis de cetonas α,β-insaturadas por autocondensación de acetona, formando fundamentalmente óxido de mesitilo sobre los óxidos ricos en Mg e isoforona sobre los ricos en Al [6].

Los óxidos simples y mixtos de metales de los grupos IA o IIA presentan reconocidas propiedades básicas. La basicidad de un óxido se relaciona generalmente con las propiedades electrodonantes del anión oxígeno combinado, de modo que cuando más alta sea la carga parcial negativa sobre el oxígeno ($-q_O$), mayor será la basicidad del óxido. El MgO presenta una $-q_O = 0.5$ mientras que los metales alcalinos tales como Li, Na, K y Cs y los alcalinos térreos como Ca, Sr y Ba presentan valores mayores. Por lo tanto, sólidos del tipo A/MgO (A = Li, K, Cs, Ca, Ba o Sr) presentarán propiedades básicas superiores a las del MgO. Estas propiedades pueden manipularse variando la concentración del promotor alcalino y las condiciones de activación. Por ejemplo, contenidos de Li < 0.5% en peso incrementan sensiblemente la densidad y fuerza de los sitos básicos con respecto al MgO [7], mientras que un aumento en la temperatura de calcinación del MgO disminuye la relación de carbonatos superficiales unidentado/bidentado, determinado por FTIR de CO_2, lo que sugiere la pérdida de sitios fuertemente básicos tales como los aniones oxígeno de baja coordinación [8].

Los óxidos A/MgO activan más eficientemente que el MgO el enlace C-H y OH del 2-propanol deshidrogenándolo a acetona por un mecanismo E_{1cB} [8]. También son muy activos en la autocondensación de acetona en fase gas, dando óxido de mesitilo como producto principal y en menor proporción, isoforona [9] y promueven la síntesis en fase líquida de intermediarios de química fina tales como las pseudoiononas por condensación aldólica cruzada de citral y acetona [7].

La adecuada elección de la formulación química adecuada, de la composición y de las condiciones de activación de los óxidos básicos permite obtener catalizadores "a medida" para promover una reacción en particular que transcurra por intermediarios carbaniónicos. Deben tenerse en cuenta a tal efecto las características ácido-base tanto del reactivo como del producto en cuestión. La desactivación catalítica está siempre presente y depende en gran medida de las variables operativas tales como tiempo de contacto y temperatura de reacción.

Referencias

[1] K. Tanabe and W.F. Holderich, Appl. Catal. A:General 181 (1999) 399.
[2] H. Hattori, Appl. Catal. A:General 222 (2001) 247.
[3] V.K. Díez, C.R. Apesteguía and J.I. Di Cosimo, J. Catal. 215 (2003) 220.
[4] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia and C.R. Apesteguía, J. Cata. 178 (1998) 499.
[5] J.I. Di Cosimo, C.R. Apesteguía, M.J.L. Ginés and E. Iglesia, J. Catal. 190 (2000) 261.
[6] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez and C.R. Apesteguía, Appl. Clay Sc. 13 (1998) 433.
[7] V.K. Díez, C.R. Apesteguía and J.I. Di Cosimo, en preparación.
[8] V.K. Díez, C.R. Apesteguía and J.I. Di Cosimo, Catal. Today, 63 (2000) 53.
[9] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez and C.R. Apesteguía, Appl. Catal. 137 (1996) 149.

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

Structural Characterization of the M1 and M2 Phases in the Mo-V-Nb-Te-O Propane (Amm)Oxidation System - Unraveling the Role of Nb

D. J. Buttrey[1], P. DeSanto Jr.[1,2], R. K. Grasselli[1], C. G. Lugmair[3], A. F. Volpe Jr.[3], B. H. Toby[4], Y. Lee[5] and T. Vogt[5]

[1]Dept. of Chem. Eng., Univ. of Delaware, Newark, DE 19716 USA
[2]Chemistry Dept., Bloomsburg Univ., Bloomsburg PA USA
[3] Symyx Technologies Inc., Santa Clara, CA 95051 USA
[4]Center for Neutron Research, NIST, Gaithersburg, MD 20899 USA
[5]Physics Dept., Brookhaven National Lab, Upton, NY 11973 USA

Abstract

The structures of the orthorhombic and "pseudo-hexagonal" phases in the MoVNbTeO propane ammoxidation catalyst system have been investigated using a combination of HRTEM, SEM, synchrotron XRD, NPD, and XPS. Both phases were individually isolated using high-throughput methods and the structures were solved by simultaneous Rietveld refinement of X-ray and neutron data sets. The orthorhombic phase (*M1*) crystallizes in the space group *Pba2* with a = 21.134(2) Å, b = 26.658(2) Å, c = 4.0146(3) Å. The "pseudo-hexagonal" (*M2*) phase was found to be an orthorhombically-distorted HTB variant, belonging to space group *Pmm2* with a = 12.6305(7) Å, b = 7.2920(3) Å, c = 4.0206(1) Å and Z = 4. Site occupancies and valences are evaluated and discussed in terms of catalytic behavior. Since Nb(V) and Mo(VI) are isoelectronic and have similar coherent neutron scattering cross-sections, difficulties remain with distinguishing these in Rietveld refinements. Approaches to evaluating the distribution of Mo and Nb will be discussed. Resonant X-ray scattering using the Mo and Nb K-edges provides one approach. Another involves replacement of Nb with Ta to provide possible insights into the site preferences. These two structures are examined in the context of the remarkable proficiency for propane ammoxidation exhibited by their biphasic mixtures. The *M1* structure in particular exhibits the chemical complexity, multifunctionality and site isolation consistent with requirements for efficient propane (amm)oxidation. Increased surface acidity associated with the presence of Nb in *M1* seems to be crucial to performance and results of the Ta substitution study may shed light on the reasons for this. The secondary role of *M2* will also be discussed.

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

Uso de Co/Soportes Mesoporosos para la Transformación de Gas de Síntesis a Combustible Diesel

M.Josefina Pérez-Zurita[1], Juan Alvarez[1], M. Bartolini, Humberto Rodríguez[1], Carmen. M. López[1], Ma. Luisa. Cubeiro[1], Mireya R. Goldwasser*

Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Escuela de Química, FAC. Ciencias, UCV, Apartado Postal 47102, Los Chaguaramos, Caracas, Venezuela.

e-mail: mgoldwas@reacciun.ve

Resumen

Se sintetizaron sólidos mesoporosos hexagonales denominados HMS y AlHMS preparados con diversas relaciones Si/Al. Los sólidos se caracterizaron mediante técnicas tales como área superficial y distribución de poros, DRX y TGA. El área superficial BET se encuentra en el orden de 1050 m^2g^{-1} con una distribución unimodal de poros con diámetros en el orden de los mesoporosos. Se observó que la incorporación de Al por síntesis directa en la estructura del HMS, origina acidez suficiente para llevar a cabo la isomerización esqueletal de 1-buteno. Los sólidos mesoporosos impregnados con Co al 10% se evaluaron en la Síntesis Fischer-Tropsch. La acidez del soporte parece tener efecto en la actividad de los catalizadores, observándose una conversión ligeramente mayor con la disminución de la relación Si/Al; sin embargo, no se detectaron diferencias apreciables en la distribución de productos. Como referencia se utilizaron dos sólidos, un catalizador de Co soportado sobre sílice comercial denominada Gomasil-200 impregnados con la misma cantidad de cobalto y un catalizador comercial. Se observa una diferencia considerable entre la conversión obtenida con los sólidos mesoporosos y la obtenida para el catalizador Co/SiO_2.

Abstract

Hexagonal mesostructured HMS and AlHMS materials with different Si/Al ratios were synthesized. Techniques such as BET surface area and pore distribution, XRD and TGA were used to characterize the solids. Large BET surface areas of up to 1050 m^2g^{-1} with unimodal narrow pore size distributions in the mesopores range were obtained. The incorporation of Al in the HMS structure by direct synthesis produces acidity capable of catalyzing the esqueletal isomerization of 1-butene. The mesoporous solids impregnated with 10% Co were evaluated in the Fischer-Tropsch Synthesis. The support acidity seems to influence the catalysts activity with a slightly increase in conversion as the Si/Al ratio decreases; however, no significant differences were observed in the product distribution. Two solids were used as reference Gomasil-200 commercial silica impregnated with the same amount of Co and a commercial catalyst. A considerable difference in conversion was observed on the mesoporous materials compare to the Co/SiO_2 catalyst.

Introducción

El uso adecuado de recursos naturales aprovechables como el gas natural para la obtención de productos de mayor valor agregado genera un interés creciente en la investigación de reacciones como la Síntesis Fischer-Tropsch (SFT), con la cual se pueden sintetizar combustibles tipo diesel y convencionales así como compuestos oxigenados tales como alcoholes y éteres. La eficiencia de esta reacción puede ser mejorada por medio del diseño de nuevos catalizadores que incrementen el rendimiento en productos C5+ y disminuyan la formación de metano.

El efecto del soporte y su porosidad en la conversión y la selectividad hacia la formación de hidrocarburos en la SFT es aún materia de discusión. Limitaciones en el transporte de masa para el monóxido de carbono e hidrocarburos, así como diferentes propiedades adsortivas de las partículas metálicas en poros de diferentes diámetros, son argumentos empleados a menudo para explicar las diferencias en conversiones y selectividades en la reacción [1-4]. Iglesia y col. [5,6] atribuyen la actividad observada en la SFT a la dispersión del metal y la consideran prácticamente independiente del soporte (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 modificado por SiO_2 y TiO_2). El ligero incremento observado en la fracción C5+ es atribuido por estos autores al efecto del transporte de masa debido a reacciones secundarias como la re-adsorción de α-olefinas.

Los óxidos microporosos y mesoporosos son soportes comunes para catalizadores metálicos, los materiales mesoporosos tradicionales están espaciados irregularmente y sus tamaños de poros están ampliamente distribuidos. En este sentido, es difícil determinar en qué poros se lleva a cabo la SFT. Adicionalmente, en las condiciones de la reacción, ceras y depósitos de carbón pueden bloquear fácilmente parte de los poros del catalizador, haciéndolos inaccesibles para la hidrogenación de moléculas de CO.

Las sílices mesoporosas ordenadas (SMO) pueden considerarse como soportes modelo que permiten estudiar el efecto del tamaño de poro en el comportamiento catalítico. Khodakov y col. [7] utilizaron SMO como soporte para estudiar el efecto del tamaño de poro en la SFT con catalizadores de Co. Un mayor diámetro de poro condujo a selectividades a la fracción C_5^+ significativamente mayores. Los autores atribuyen este comportamiento a la diferencia de reductibilidad de las partículas de Co en poros grandes y pequeños. Aún cuando el sólido HMS es neutro, lo que en cierta manera limita sus aplicaciones en catálisis, la incorporación de cationes trivalentes como el Al^{3+} crea deficiencias de cargas las cuales pueden ser compensadas por protones, haciéndolas aplicables a reacciones de catálisis ácida. El uso de estos sólidos como soportes de catalizadores en la Síntesis Fischer-Tropsch tiene como atractivo tanto su gran área superficial en donde el metal puede ser altamente dispersado dando lugar a altas actividades, como por su posible influencia en la selectividad mediante efectos del tamaño de poros y por su alta conductividad térmica. Alta actividad y mejoras en la estabilidad mostradas por catalizadores Co/SiO_2 se relacionan con el alto grado de reducción y dispersión del cobalto [8,9].

En el presente trabajo se discuten los resultados obtenidos en la caracterización y evaluación catalítica de sólidos HMS y AlHMS, variando en estos últimos el contenido de aluminio, su impregnación con Co y su comportamiento como catalizadores para la obtención de diesel a partir de gas de síntesis.

Experimental

Preparación y caracterización de catalizadores

Las sílices mesoporosas se prepararon mediante el método sol gel [10]. Para la preparación de los sólidos conteniendo aluminio, AlHMS, se partió de una mezcla con la siguiente composición:

0.05 TEOS: [0.05/(Si/Al)] AlEth; 0.3 EtOH; 0.05 iPrOH; 0.015 $C_{16}NH_2$; 1.8 H_2O

Donde Si/Al es la relación Si /Al fijada, TEOS es la fuente de silicio tetraetilortosilicato, AlEth es la fuente de aluminio etóxido de aluminio, EtOH es etanol e iPrOH isopropanol. Para la preparación se partió de dos mezclas. Una mezcla A formada por la fuente de silicio (TEOS), la fuente de aluminio (AlEth) en una cierta cantidad de alcoholes etílico e isopropílico. Por otra parte se prepara la mezcla B, que contiene hexadecilamina ($C_{16}NH_2$), agua y el resto de alcohol etílico calculado de acuerdo a la composición de la mezcla. Se agitó hasta observar una mezcla homogénea. Bajo agitación continua se agregó la solución A a la mezcla B. Al finalizar el agregado de esta solución se dejó agitando por 12 h., a temperatura ambiente.

Al finalizar este período el sólido obtenido se recuperó por centrifugación, se lavó con etanol bajo reflujo por 2 horas y luego fue calcinado en corriente de aire a 530ºC por 6 horas. Todos los catalizadores se prepararon utilizando 10 % de Co y como sal de partida nitrato de cobalto II el cual ha sido reportado como el mejor precursor para obtener altas actividades y formación de hidrocarburos de cadena larga [11,12]. Para tal fin se empleó el método de humedad incipiente.

Los análisis de DRX se realizaron en un equipo AXS Bruker con fuente de Cu modelo D8 Advance. Para los análisis de área se empleó un equipo ASAP 2010. Las muestras fueron pretratadas a 300ºC por 16 h. Para los análisis térmicos se empleó un equipo TA Instruments SDT 2960. Las muestras fueron calentadas hasta 800ºC a una velocidad de 10°C/min y un flujo de aire de 100 mL/min.

Pruebas catalíticas

Los ensayos catalíticos se realizaron en un sistema de flujo continuo con un reactor de acero 316 de lecho fijo de 33 cm. de largo, 0.94 cm. de diámetro interno. Previo al ensayo catalítico se realizó la reducción del catalizador (400 °C 12h., H_2 50 mL/min). El sistema es alimentado con una mezcla de los gases reactivos H_2 y CO en proporción de 2:1 con un 5% de N_2 como estándar interno. La presión de operación en el sistema se mantuvo constante en 300 Psi. Los productos condensables (agua e hidrocarburos líquidos) se acumulan en un sistema de separación mediante dos separadores en serie: un primer separador donde se colectan los hidrocarburos pesados a 150°C y un segundo separador donde se colecta el agua e hidrocarburos livianos enfriado a 0 °C, recolectándose tres muestras en intervalos de 24 a 45 h. dependiendo de la actividad del catalizador. Los productos gaseosos y los reactivos sin reaccionar se analizan por cromatografía de gases en línea, mediante un cromatógrafo marca Perkin Elmer con dos columnas, una columna capilar RT alúmina de 50 m de largo por 0.53 mm de diámetro para análisis de hidrocarburos empleando detector FID y una

columna empacada carbosieve con un detector TCD para análisis de gases permanentes. El análisis de las fracciones líquidas de hidrocarburos se realiza en un cromatógrafo Varian serie 3300 con detector FID y columna capilar Superco de 30 m de largo y 0.32 mm de diámetro. Las fracciones líquidas acuosas se analizaron en dos cromatógrafos, un cromatógrafo marca Chrompack modelo CP 9100 provisto de una columna capilar Quadrex Corp de metilsilicona para análisis de alcoholes e hidrocarburos y un cromatógrafo Varian serie 3300 con columna Porapack Q y detector TCD.

En resumen las condiciones de reacción son las siguientes: Peso del catalizador: 0.3000g, 230°C, 300 Psi, Flujo de gas de síntesis: 30 mL/min $H_2/CO = 2$ (5% de N_2), WHSV= 5000 mL/h g cat.

Resultados y Discusión

Caracterización de los sólidos

Los valores experimentales encontrados para el porcentaje de cobalto coinciden bastante bien con los valores teóricos, corroborando la eficiencia del método empleado para impregnar los sólidos. De igual forma la relación Si/Al se corresponde bien para los sólidos AlHMS-15 y AlHMS-50, no así para el sólido AlHMS-25 (Tabla 1).

Tabla 1. Análisis químico

Sólido Co/	Si/Al (N)*	Si/Al (E)*	Co(N)* % (p/p)	Co (E)* % (p/p)
HMS	∞	∞	10	8.9 ± 0.4
AlHMS-50	50	50.5	10	8.5 ± 0.5
AlHMS-25	25	34.5	--	--
AlHMS-15	15	14.5	10	8.5 ± 0.3
Gomasil-200	--	--	10	10.8± 0.4

*: (N) = valor nominal, (E) = valor experimental

Para todos los sólidos HMS y AlHMS las isotermas de adsorción-desorción de N_2 observadas son del tipo IV muy similares entre sí, con patrón de histéresis típicos de materiales mesoporosos con poros de sección transversal constante [13]. La distribución de tamaños de poro determinada por el método BJH a partir de las isotermas mostró una distribución unimodal para todos los sólidos sintetizados.

Los valores del área superficial específica de los sólidos mesoporosos (Tabla 2) mostraron una reducción entre 21 y 27% al impregnarlos con cobalto, mientras que la reducción es de alrededor de 45% para la sílice Gomasil-200. El volumen poroso observado es característico de sólidos mesoporosos.

En cuanto a la relación Si/Al, no se observa una tendencia definida. Así, por ejemplo el sólido silícico HMS y el de mayor contenido de Al (AlHMS-15) muestran mayores valores de diámetro de poro, mientras que los sólidos con relaciones Si/Al 50 y 25 presentan los menores valores de este parámetro.

Tabla 2. Area superficial específica BET y volumen de poro

Sólido	Area (m^2/g)	Area (m^2/g) 10% Co	Vol. Poro (cm^3/g)	Dp (Å)
HMS	929	774	0.87	34
AlHMS-50	1014	738	0.58	26
AlHMS-25	1050	--	0.86	28
AlHMS-15	956	754	1.073	34
Gomasil-200	222	121	--	---

La estructura de los sólidos se determinó por difracción de rayos X (DRX), los patrones obtenidos se muestran en la figura 1. Se observa una línea de difracción ancha y de mayor intensidad en $2\theta = 2$ que corresponde al plano de difracción (100). En $2\theta = 4$ se aprecia otra línea ancha de menor intensidad no observada por Yue y col. [14].

Este resultado pudiera sugerir un posible arreglo lamelar ya que este pico aparece al doble del ángulo del primero [15]. Sin embargo, el fuerte tratamiento térmico efectuado durante el lavado de los sólidos y su posterior calcinación dificultaría la obtención de esta fase que se caracteriza por ser inestable [16].

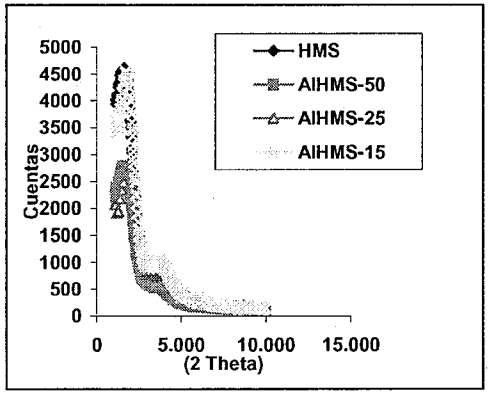


Figura 1. Patrones de DRX de los sólidos HMS, AlHMS-50, AlHMS-25 y AlHMS-15 calcinados.

Considerando arreglo hexagonal para estos sólidos es posible calcular los valores de parámetro de celda y grosor de pared (Tw) obteniéndose los valores mostrados en la tabla 3.

Tabla 3. Espaciamiento $d_{(100)}$ (Å), parámetro de celda ao y grosor de pared Tw

Sólido	$d_{(100)}$ (Å)	Dp (BJH) (Å)	ao	Tw (Å)
HMS	55.5	36	64	28
AlHMS-50	53.03	32	61	30
AlHMS-25	45.03	37	52	15
AlHMS-15	50.31	39	58	19

Se puede observar que el espesor de pared tiende a disminuir al aumentar el contenido de aluminio en el sólido (menor relación Si/Al), por lo que se esperaría una menor estabilidad térmica e hidrotérmica en estos casos.

El análisis termogravimétrico efectuado a los sólidos HMS y Al-HMS mostró una caída de peso entre 105 y 176°C atribuible a la desorción de agua retenida por los sólidos. No se observaron caídas de peso adicionales indicando que la amina usada en la preparación de los sólidos fue removida completamente durante la calcinación de los mismos. El sólido Gomasil-200 presentó la menor pérdida de peso indicando una menor retención de agua debida posiblemente a su menor área superficial específica, además debe poseer una superficie más hidrofóbica, en comparación con los otros sólidos ya que la desorción de agua ocurre a menor temperatura. Para los sólidos AlHMS se observó una mayor pérdida de peso, lo que sugiere un mayor carácter higroscópico para estos sólidos. No se observó una tendencia definida de adsorción de agua en función de la relación Si/Al.

Reacción de Hidrogenacion de CO

En la figura 2 se muestran los perfiles de conversión en función del tiempo para los catalizadores en base a HMS y para la referencia Co/SiO_2. Se observa una diferencia considerable entre la conversión obtenida con los sólidos mesoporosos y la obtenida para el catalizador Co/SiO_2. En cuanto a los catalizadores mesoporosos, la acidez del soporte parece tener un cierto efecto en la actividad, observándose una conversión ligeramente mayor con el aumento de la relación Si/Al.

La diferencia en conversión observada entre los sólidos mesoporosos y el Co/SiO_2 probablemente se deba a la gran diferencia en el área superficial ofrecida por estos soportes. No sólo resulta mucho mayor el área superficial de los sólidos mesoporosos, en donde el cobalto puede ser dispersado, sino que también su impregnación produce una notable disminución en el área de la sílice Gomasil-200 que sugiere un bloqueo de los poros de este soporte. De esta manera, los catalizadores preparados con los sólidos mesoporosos deben ofrecer una mayor cantidad de sitios activos disponibles para la formación de la cadena hidrocarbonada.

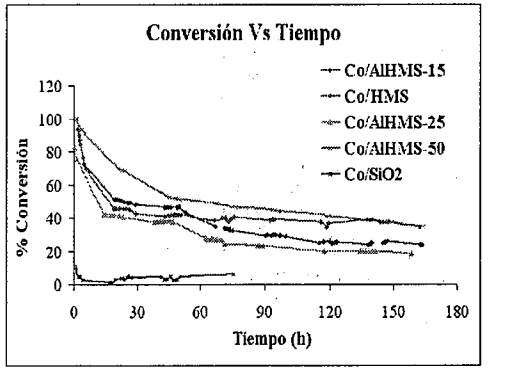


Figura 2. Perfiles de conversión para los sólidos Co/AlHMS-15, Co/AlHMS-50, Co/HMS y Co/SiO_2. $T_r = 230°C$, Flujo de gas de síntesis: 30 mL/min, $H_2/CO = 2$; (5% de N_2), Wcat. = 0..3000g, WHSV= 5000 mL/h g cat, P= 300 Psi

Adicionalmente, la dispersión debe ser lo suficientemente efectiva para evitar la formación de especies de cobalto, difíciles de reducir, sobre la superficie del soporte.

En la tabla 4 y las figuras 3 y 4 se muestra la distribución de productos y de olefinas C4 y C5 obtenidas en la síntesis FT. La selectividad hacia hidrocarburos C5+ se calcula por la diferencia a 100% de la suma de las selectividades a CO_2 e hidrocarburos C1-C4.

Tabla 4. Distribución de productos obtenida en la fracción orgánica recolectada

Sólido Co/	X_{CO} (%)	SCO_2 (%)	SCH_4 (%)	SC2-C4 (%)	SC5+ (%)	Sox. (%)
*AlHMS-15	25	3.8	16.3	12.8	65.2	1.8
*AlHMS-25	20	0.31	24.9	16.1	56.9	1.8
*AlHMS-50	43.6	1.4	17.0	12.6	67.9	1.2
**HMS	41	0.6	15.8	11.7	69.7	2.2
$^{+}SiO_2$	5	2.7	12	8.0	78	--

*tiempo = 159 h; **tiempo =114; $^{+}$tiempo = 68 h ; $T_r = 230°C$, Flujo de gas de síntesis = 30 mL/min, $H_2/CO = 2$; (5% de N_2), Wcat. = 0.3000g, WHSV= 5000 mL/h g cat, P= 300 Psi

Dentro del error experimental no se observan grandes diferencias en la distribución de productos entre los catalizadores mesoporosos y el catalizador Co/SiO_2.

El análisis de los hidrocarburos líquidos recolectados como capa líquida orgánica con los catalizadores de cobalto sobre los soportes HMS y AlHMS mostró valores

semejantes de las proporciones de las fracciones de gasolina, diesel y ceras (Tabla 5).

Tabla 5. Distribución de productos obtenida en la fracción orgánica

Sólido	C_4-C_{10}	C_{11}-C_{18}	C_{19+}
**Co/HMS	50.7	44.3	5.0
*Co/AlHMS-50	43.1	50.2	6.7
*C0/AlHMS-25	51.8	41.9	6.3

**tiempo = 114 h; * tiempo = 159 h; T_r = 230°C, Flujo de gas de síntesis = 30 mL/min, H_2/CO = 2; (5% de N_2), Wcat. = 0.3000g, WHSV= 5000 mL/h g cat, P= 300 Psi

Para el caso del catalizador Co/SiO_2, debido a su baja actividad no fueron recolectados productos líquidos en el período de tiempo de la reacción. Aún cuando la selectividad a compuestos oxigenados fue menor que 2%, el análisis de la capa acuosa mostró la presencia de etanol, metanol y 1-propanol. Sin embargo, No se observaron diferencias importantes entre los catalizadores mesoporosos.

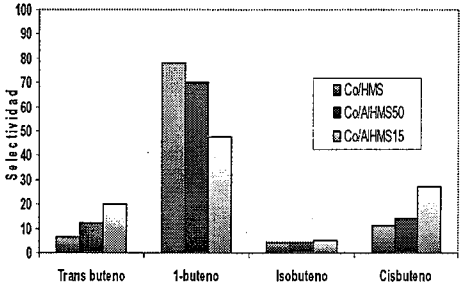


Figura 3. Distribución de olefinas C4 obtenidas en la síntesis FT

En la síntesis FT las olefinas internas son productos primarios, que pueden sufrir reacciones secundarias como lo serían la isomerización del doble enlace y la isomerización esqueletal. Tal como se puede observar en las Figuras 3 y 4, los porcentajes de 1-buteno y de 1-penteno disminuyen principalmente a expensas del aumento en los porcentajes de las respectivas olefinas lineales internas, en el siguiente orden:

Co/HMS>Co/AlHMS-50>Co/AlHMS-15

El incremento en la proporción de las olefinas internas a expensas de las de las terminales en las fracciones C4 y C5 al aumentar el contenido de Al de los soportes es consistente con el orden de acidez encontrado al aumentar el contenido de aluminio.

Sin embargo, la acidez inducida por el Al no pareciera tener un efecto contundente en la distribución de las diferentes fracciones de hidrocarburos obtenidas en la síntesis FT a las condiciones de presión y temperatura empleadas. Sin embargo, la conversión se vio ligeramente incrementada al aumentar el contenido de Al del soporte.

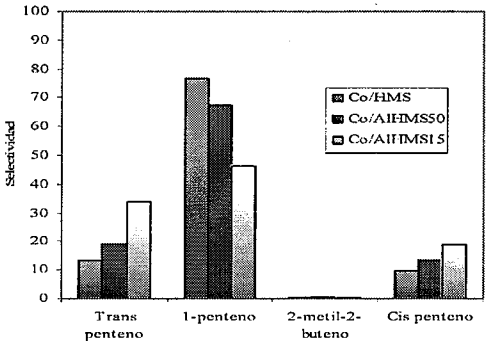


Figura 4. Distribución de olefinas C5 obtenidas en la SFT

Con la finalidad de comparar el comportamiento de los catalizadores mesoporosos con un catalizador comercial, se procedió a hacer una corrida a tiempos mas largos para el catalizador Co/Al-HMS15 y un catalizador comercial bajo las mismas condiciones de reacción.
La tabla 5 muestra la distribución de productos para estos catalizadores y la figura 5 muestra la evolución de la conversión de ambos catalizadores.

Tabla 5. Distribución de productos del catalizador Co/AlHMS15 y un catalizador comercial.

Catalizador	XCO (%)	SCO_2 (%)	SCH_4 (%)	SC_2-C_4 (%)	SC_5^+ (%)	SOx (%)
Co/AlHMS15	27	3	16	13	66	2
Comercial	21	1	11	12	75	1

tiempo= 140 h, T_r = 230°C, Flujo de gas de síntesis: 30 mL/min, H_2/CO = 2; (5% de N_2), Wcat. = 0..3000g, WHSV= 5000 mL/h g cat, P= 300 Psi

La distribución de productos es bastante similar para ambos sólidos, siendo la fracción de interés C_5^+ en el catalizador comercial mayor que la obtenida para el catalizador mesoporoso. Sin embargo, esta fracción contiene un componente importante de hidrocarburos sólidos (ceras).

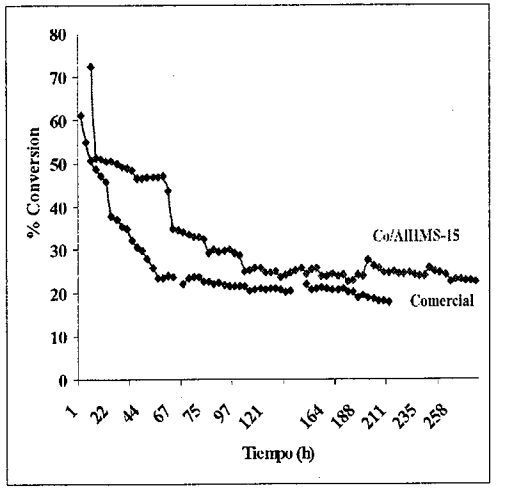


Figura 5. Evolución de la conversión con el tiempo de reacción para el catalizador Co/AlHMS-15 y el catalizador comercial. Flujo de gas de síntesis: 30 mL/min, H_2/CO = 2; (5% de N_2), Wcat. = 0..3000g, WHSV= 5000 mL/h g cat, P= 300 Psi

Conclusiones

Es posible mediante el método sol-gel preparar sólidos mesoporosos de alta área superficial y distribución unimodal de poros. La incorporación de un catión trivalente como el Al^{3+} en la estructura induce acidez en el sólido, haciendo posible reacciones como la isomerización del 1-buteno. La impregnación de los sólidos con Co conduce a catalizadores de síntesis FT mas activos que el obtenido utilizando la sílice comercial Gomasil-200. La acidez inducida por el Al no pareciera tener un efecto marcado en la distribución de las diferentes fracciones de hidrocarburos obtenidas en la síntesis FT a las condiciones de presión y temperatura empleadas. Sin embargo, la conversión se vio ligeramente incrementada al aumentar el contenido de Al del soporte.
El objetivo fundamental y la novedad de este trabajo radica precisamente en tratar de restringir, mediante el uso de soportes mesoporosos, el crecimiento de cadena que se espera en la Síntesis Fischer Tropsh. De esta forma se estaría obteniendo combustible diesel por una via que evita el tercer paso de un proceso GTL (Hidrocraqueo e Hidroisomerizacion de ceras).

Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONACIT) Proyecto S1-2000000530 por el financiamiento otorgado

Referencias Bibliográficas

1. Anderson, R.B., Hall, W.K., Krieg, A., and Seligman, B., J. Am. Chem.,Soc., **1949,** 71 183
2. Lapszewicz, J.A., Loeh, H.J., and Chipperfield, J. R.,J. Chem. Soc. Chem. Comm., **1993,** 913
3. Vanhove, D., Zhuyong, Z., Makambo, L. and Blanchard, M., Appl. Catal. **1984,**9, 327
4. Reuel, R. C. and Bartholomew, C.H., J. Catal. **1984,**85,78
5. Iglesia, E., Reyes, S. C., Madon, R.J., and Soled, S.L Adv. Catal. 39 **1993** 221.
6. Iglesia, E.,Soled, S.L., and Fiato, R. A., J. Catal. 137 **1992** 212
7. Andrei Y. Khodakov, Anne Griboval-Constant, Rafch Bechara, Vladimir L. Zholobenko. J. Catal. **2002,** 206, 230.
8. N. Tsubaki, S. Sun and K. Fujimoto, J. Catal. **2001,** 199 236.
9. K. Okabe, X. Li, M. Wei, H. Arakawa Catal. Today **2004,** 89 431
10. R.D. González., T. López., R. Gómez, Catal. Today **1997,**35, 293
11. Bian G., M. Takehisa, F. Norimasa, N. Hiderou and Y. Muneyoshi, Fuel Chem. Div., **2002,** 47, 494
12. Y. Ohtsuka, A. Takashi, S. Takasaki., and N. Tsubouchi, Fuel Chem. Div., **2002,** 47, 492
13. A.Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo y F. Fajula. Langmuir, **2001,** 17, 8328.
14. Y. Yue, Yu Sun, Q. Xu, Z. Gao, Appl. Catal. A: General **1998,**175, 131
15. D. Zhao, L. Nie, Y. Zhou, Sh. Xia, L. Huang, Q. Li. Catal. Today, **2001,** 68, 11
16. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W. J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C. T-W. Chun, D. H.Olson, E. W. Sheppard, S.B McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker. J. Am. Chem. Soc. **1992,**114,10834

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

Influência dos aditivos titânio e lantanídeos na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de rutênio

Adler Gomes Moura e Antonio José Gomez Cobo*

Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Caixa Postal 6066, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brasil.
**Correspondências para: acobo@desq.feq.unicamp.br*

Resumo-Abstract

A obtenção de cicloexeno, a partir da hidrogenação parcial do benzeno, é um processo de interesse industrial. Os catalisadores à base de rutênio têm sido reportados como sendo os mais seletivos para essa reação, especialmente quando empregados em meio reacional trifásico, contendo água e sais aditivos. Nesse contexto, o principal objetivo do presente trabalho é o de estudar a influência dos aditivos titânio e lantanídeos sobre o desempenho de tais catalisadores. Para tanto, catalisadores de Ru/Al_2O_3 e Ru/CeO_2, aditivados com Eu, Sm, Yb ou Ti, foram preparados através de impregnações sucessivas incipientes, a partir dos respectivos sais precursores clorados. Os catalisadores obtidos foram caracterizados e avaliados na hidrogenação parcial do benzeno num reator do tipo "slurry", com a presença de água e do aditivo $TiCl_3$ no meio reacional. Os resultados obtidos revelam que a presença dos aditivos nos catalisadores aumenta o rendimento de cicloexeno, quando associada ao emprego de $TiCl_3$ no meio reacional, notadamente no caso do catalisador $Ru.Ti/CeO_2$.

The production of cyclohexene, from partial hydrogenation of the benzene, represents a process of industrial interest. Ruthenium based catalysts has been reported as the more selective to this reaction, especially when employed in a triphasic reactional medium containing water and additives salts. In this context, the main objective of the present work is to study the influence of titanium and lanthanides additives on the performance of such catalysts. Therefore, Ru/Al_2O_3 and Ru/CeO_2 catalysts, containing Eu, Sm, Yb or Ti additives, were prepared by means of successives incipient impregnations from the respectively chlorinated precursors salts. The catalysts obtained were characterized and evaluated in the partial hydrogenation of the benzene in a slurry reactor, with the presence of water and $TiCl_3$ in the reaction medium. Results achieved reveals that the presence of additives on the catalysts increases the yield of cyclohexene, when associated to the use of $TiCl_3$ in the reaction medium, notedly to the $Ru.Ti/CeO_2$ catalyst.

Introdução

A obtenção de cicloexeno, a partir da reação de hidrogenação parcial do benzeno, é um processo químico de interesse industrial. Tal reação representa a base do processo empregado pela companhia Asahi para a obtenção de cicloexanol, intermediário utilizado na produção do Nylon (1). A hidrogenação parcial do benzeno representa também uma rota ecologicamente importante ("green route to adipic acid") para a produção do Nylon (2). Além disso, outros derivados do cicloexeno são peças chave nas sínteses de diversos produtos da química fina. De um modo mais amplo, a hidrogenação parcial de aromáticos, presentes nos combustíveis líquidos derivados do petróleo, vem despertando também o interesse desse setor produtivo, devido às restrições ambientais para esses compostos.

A hidrogenação do benzeno é uma reação consecutiva (benzeno → cicloexeno → cicloexano), na qual a formação de cicloexano é termodinamicamente favorecida. Portanto, estratégias cinéticas têm sido empregadas, visando à obtenção de uma maior seletividade no produto intermediário. Para tal reação, os catalisadores à base de rutênio conduzem aos maiores rendimentos de cicloexeno. Alguns estudos ressaltaram o melhor desempenho dos catalisadores de Ru mássicos (3, 4). Contudo, pesquisas continuam a ser realizadas para o desenvolvimento de catalisadores suportados, visando principalmente diminuir o seu custo e explorar as potencialidades de possíveis interações metal - suporte (5, 6).

Em meio reacional líquido, água e catalisadores de Ru com caráter hidrofílico têm sido largamente utilizados para inibir a hidrogenação do cicloexeno formado (7, 8, 9). O principal papel da água é considerado como sendo o de afastar o cicloexeno da superfície do catalisador hidrofílico, diminuindo-se, assim, a sua indesejada hidrogenação.

Por outro lado, diversos sais têm sido utilizados como aditivos, tanto no catalisador, como no meio reacional, com o intuito de aumentar a seletividade de cicloexeno (8, 10). Estudando a reação de hidrogenação do tolueno, com catalisadores preparados a partir de colóides bimetálicos à base de Ru, Richard et al (11) observaram que os aditivos com menor afinidade eletrônica conduziram aos catalisadores mais seletivos para a obtenção do produto de hidrogenação parcial (metilcicloexeno).

Nesse contexto, o principal objetivo do presente trabalho é o de estudar os efeitos dos aditivos lantanídeos Eu, Sm e Yb, bem como do Ti, sobre o desempenho de catalisadores de Ru/Al_2O_3 e Ru/CeO_2 para a hidrogenação parcial do benzeno. Os lantanídeos são elementos que apresentam baixa afinidade eletrônica, assim como o Ti (9,1 kJ/mol), e constituem um grupo com propriedades físicas e químicas similares. Por sua vez, a céria é um óxido do tipo redutível, capaz de estocar hidrogênio durante a redução de sua superfície pelo H_2 (12). Diferentemente da céria, a alumina é um óxido do tipo não redutível, considerado de caráter hidrofílico, servindo como referência para os propósitos deste estudo.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Os suportes utilizados para a preparação dos catalisadores foram uma alumina da Alcoa, de fase alfa e com área específica nominal de 74 m^2/g, assim como uma céria, de fase fluorita e com área específica nominal de 10 m^2/g. Esses suportes foram classificados de forma a obter partículas de tamanho compreendido entre 300 e 400 mesh. No caso da alumina, o sólido foi submetido a um tratamento térmico a 1.300 °C, com o intuito de diminuir sua área específica para um valor mais próximo ao da céria.

Os catalisadores de Ru/Al_2O_3 e Ru/CeO_2 foram preparados por meio da técnica de impregnação incipiente, empregando-se uma solução aquosa de $RuCl_3.xH_2O$ da Aldrich Chem Co., de modo a obter uma fração mássica de metal igual a 5% em ambos os catalisadores. Os sólidos obtidos foram deixados em repouso por cerca de 8 horas, à temperatura ambiente, antes de serem secados em estufa a 60 °C, por cerca de 24 horas. A seguir, os sólidos foram calcinados a 300 °C, sob fluxo de ar sintético, sendo então reduzidos a 300 °C, sob fluxo de uma mistura $H_2(2\%)/N_2(98\%)$. Ambos os tratamentos térmicos a 300 °C foram realizados por um período de cerca de 3 horas.

Os catalisadores de Ru/Al_2O_3 e Ru/CeO_2 calcinados serviram de ponto de partida para a preparação dos catalisadores aditivados. Os aditivos foram incorporados aos catalisadores através de soluções aquosas dos precursores $EuCl_3.6H_2O$, $SmCl_3.6H_2O$ e $YbCl_3.6H_2O$, enquanto que o Ti foi adicionado na forma de uma solução contendo 15% de $TiCl_3$ em HCl. Esses precursores, da Aldrich Chem Co., foram adicionados aos sólidos de modo a obter razões molares Ru/aditivo iguais a 12 em todos os catalisadores.

Caracterização dos Catalisadores

As técnicas de termogravimetria (TGA), adsorção de N_2, difração de raios-X, titulação de cloreto solúvel, redução à temperatura programada (TPR) e quimissorção de H_2 foram empregadas para a caracterização dos sólidos estudados.

A TGA dos precursores e dos suportes empregados foi realizada numa termobalança Perkin Elmer, modelo TGA7, com sensibilidade igual a 1 µg. Dessa forma, determinou-se a quantidade de água presente nesses sólidos, para os cálculos relativos à preparação dos catalisadores.

A adsorção de N_2 foi realizada à sua temperatura normal de ebulição (-196 °C), empregando-se um equipamento dinâmico de marca CG-2000 e o modelo clássico de BET.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando-se um equipamento da Phillips Co., que emprega um anticátodo de Cu (K_α = 1,5418 Å).

Com o objetivo de avaliar a quantidade de cloro residual em alguns catalisadores, remanescente após as etapas de calcinação e redução, realizou-se a titulação do cloreto solúvel, utilizando-se o método de Mohr (5).

Os perfis de TPR foram obtidos utilizando-se 100 mg de sólido, aquecido desde 25 °C até 900 °C, sob fluxo de 30 mL/min de uma mistura contendo $H_2(2\%)/N_2$ (98%), empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A quimissorção de hidrogênio nos catalisadores foi realizada num equipamento Micromeretics ASAP 2010C, numa faixa de pressão de H_2 de 15 a 400 Torr e à temperatura de 35 °C, após pré-tratamento *in situ* dos sólidos à temperatura de 300 °C, sob fluxo de H_2.

Testes Catalíticos

As reações de hidrogenação do benzeno foram conduzidas num reator Parr, com capacidade total de 300 mL. Uma massa de 200 mg de catalisador foi introduzida no reator, juntamente com 30 mL de água e 5 mL do padrão interno n-heptano. No caso das reações conduzidas com $TiCl_3$ no meio reacional, uma quantidade igual 0,3 mmol desse aditivo foi também adicionada ao reator. Então, a ativação do catalisador foi realizada *in situ,* à temperatura de 100 °C, sob fluxo de H_2 e por um período de 1 hora. A seguir, o reator foi carregado com H_2 à pressão de trabalho de 5 MPa, e 25 mL de benzeno foram introduzidos no meio reacional. Um tanque pulmão e válvulas reguladoras permitiram

manter constante a pressão de hidrogênio dentro do reator ao longo da reação. Uma velocidade de agitação de 1.500 rpm, estimada suficiente para evitar limitações de transporte de massa, foi adotada e a reação conduzida à temperatura constante de 100 °C. Durante a reação, alíquotas da fase orgânica foram tomadas (cerca de 6 amostragens por teste), para a determinação da composição da mesma através de cromatografia em fase gasosa. Para as análises cromatográficas, empregou-se uma coluna capilar CG-151-40, com 25m de comprimento e fase FI-53 de polidimetilsiloxano, acoplada a um cromatógrafo com detector de ionização de chama modelo CG 3537.

A taxa inicial de reação foi determinada a partir do consumo de H_2. A conversão de benzeno (X) foi calculada segundo sua definição clássica, enquanto que o rendimento de cicloexeno (R) foi calculado tendo em conta a definição seguinte:

$$R = \frac{\text{nº de moles de cicloexeno formado}}{\text{nº de moles iniciais de benzeno}}$$

Assim, a seletividade de cicloexeno (S) foi obtida pela relação S = R/X.

Resultados e Discussão

Morfologia dos Suportes e Catalisadores

O valor da área específica obtida para o suporte Al_2O_3 foi de 36 m^2/g, indicando que o tratamento térmico realizado a 1.300 °C permitiu uma redução de cerca de 50% na área específica desse sólido. Por sua vez, o valor da área específica obtido para o suporte CeO_2 foi igual a 8 m^2/g, muito próximo ao seu valor comercial. O volume total de poros obtido para os suportes foi igual a 0,81 mL/g de alumina e de 0,28 mL/g de céria.

A adição de Ru aos suportes não levou a uma alteração significativa com relação aos respectivos valores de área específica dos sólidos Al_2O_3 e CeO_2, tendo-se obtido 35 m^2/g para o sistema Ru/Al_2O_3 e 9 m^2/g para Ru/CeO_2. Tais resultados se devem, muito provavelmente, à quantidade relativamente pequena de metal adicionado ao suporte. Com base nesses resultados, os valores das áreas específicas dos catalisadores aditivados não foram determinados, tendo em vista que as quantidades de aditivo nesses catalisadores são ainda menores com relação àquela de Ru.

Os difratogramas de raios-X obtidos para os suportes Al_2O_3 e CeO_2 são, respectivamente, característicos das fases α-alumina e fluorita, a qual corresponde a uma estrutura estável, do tipo cubica de face centrada, sendo, portanto, predominante na céria. Além das intensas raias de difração dos respectivos suportes, os difratogramas de raios-X obtidos para os catalisadores Ru/Al_2O_3 e Ru/CeO_2, calcinados e reduzidos, apresentam uma raia pouco intensa em torno de 45 graus, característica do Ru metálico. Por outro lado, raias de difração relativas a fases de óxido de rutênio não foram detectadas com essa técnica. Tais resultados podem ser devidos a um elevado grau de redução do Ru nos catalisadores, obtido através do tratamento de ativação, enquanto que a oxidação do metal, quando da exposição dos catalisadores ao ar, seria pouco intensa e limitada às primeiras camadas superficiais das partículas do metal.

Quantificação do Cloro Residual nos Catalisadores

A quantificação do cloro residual nos catalisadores Ru/Al_2O_3 e Ru/CeO_2, calcinados e reduzidos, revelou que apenas cerca de 65% do cloro adicionado a esses catalisadores, por meio do precursor clorado $RuCl_3$, foi removido através dos tratamentos térmicos empregados. Da mesma forma, no caso da adição dos precursores clorados de Eu, Sm, Yb e Ti ao catalisador Ru/Al_2O_3, também se obteve um grau de descloração de cerca de 65%, tendo-se uma fração mássica de cloro residual em torno de 1,8% para todos os sólidos analisados. Tais resultados são relevantes, à medida que permitem considerar que os eventuais efeitos observados na reação de hidrogenação do benzeno com esses catalisadores, provavelmente não estarão relacionados a diferenças significativas do teor de cloro nos mesmos.

Estudo da Formação das Fases Ativas

A Figura 1 reúne os perfis de TPR para os catalisadores Ru/Al_2O_3 no estado calcinado, mas não reduzido, ou seja, antes dos sólidos terem sido submetidos ao tratamento de redução.

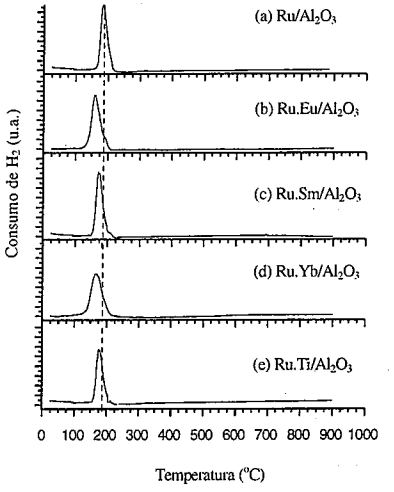


Figura 1 - Perfis de TPR dos catalisadores Ru/Al_2O_3 calcinados.

Cabe observar que os perfis de TPR obtidos para os suportes utilizados revelaram que não há qualquer pico de consumo de H_2 no caso da alumina, conforme esperado. Já no caso da céria, o perfil de redução apresentou um pico largo de consumo de H_2, que se inicia por volta de 450 °C, característico da redução desse sólido (12).

Para todos os perfis da Figura 1, observa-se a presença de um pico único de consumo de hidrogênio, atribuído à redução do óxido de rutênio (5). Com efeito, os valores determinados para as áreas do pico único presente nas Figuras 1a-e são muito próximos, estando em torno de 2,2 mL (CNTP), o que corresponde à estequiometria da reação $RuO_2 + 2H_2 \rightarrow Ru^0 + 2\ H_2O$. O pico único no perfil do catalisador Ru/Al_2O_3 (Figura 1a) apresenta seu máximo em torno de 180 °C, enquanto que nos casos da presença de aditivo (Figuras 1b-d), verifica-se um deslocamento desse máximo do pico único para temperaturas mais baixas. Esses resultados revelam que os aditivos empregados facilitam a redução do rutênio no sistema Ru/Al_2O_3. Tal efeito promotor do aditivo sobre a redutibilidade do Ru provavelmente não é devido a um fenômeno catalítico de ativação do H_2 pelo aditivo No entanto, esse efeito pode estar associado a uma menor interação a fase RuO_2 com o suporte, induzida pela presença do aditivo.

Por sua vez, os perfis de TPR para os catalisadores Ru/CeO_2 no estado calcinado, mas não reduzido, levaram a resultados muito similares aos obtidos para os catalisadores de Ru/Al_2O_3 calcinados. Em todos os perfis, observa-se a presença de um pico de consumo de hidrogênio, atribuído à redução da fase RuO_2. No perfil do catalisador Ru/CeO_2, esse pico apresenta seu máximo em torno de 170 °C, enquanto que para os casos da presença de aditivo, verifica-se um deslocamento desse máximo no sentido de temperaturas mais baixas. Neste caso, contudo, além do pico atribuído à redução do oxido de rutênio, os perfis de TPR apresentam os pico de consumo de H_2 característicos da redução da céria.

Os perfis de TPR dos catalisadores Ru/Al_2O_3 calcinados e reduzidos são apresentados na Figura 2. Nestes casos convém destacar que, pelo fato de terem sido reduzidos antes da análise de TPR, os catalisadores são susceptíveis à oxidação quando foram expostos à atmosfera ambiente, antes do experimento. Desta forma, picos de consumo de H_2 podem resultar da redução de uma fração de Ru oxidado pela exposição do catalisador ao ar.

Em todos os perfis de TPR (Figuras 2a-e), verifica-se a existência de um pico único e pouco intenso, cujo máximo está em torno de 100 °C, evidenciando a ocorrência de uma oxidação parcial do Ru nesses catalisadores. O consumo de hidrogênio para a redução do catalisador Ru/Al_2O_3 (Figura 2a) foi estimado da ordem de 0,8 mL (CNTP). Já para os perfis dos catalisadores aditivados com lantanídeos (Figuras 2b-d), os picos são ainda menores, representando um consumo de H_2 da ordem de 0,3 mL (CNTP). No caso do perfil do catalisador $Ru.Ti/Al_2O_3$ (Figura 2e), este consumo de H_2 corresponde a um volume de aproximadamente 0,6 mL (CNTP). Tais resultados indicam uma estabilização do rutênio metálico na presença dos lantanídeos Eu, Sm e Yb, e também do Ti, inibindo a oxidação do Ru quando da exposição do catalisador ao ar. Tal efeito pode estar relacionado à baixa afinidade eletrônica desses elementos.

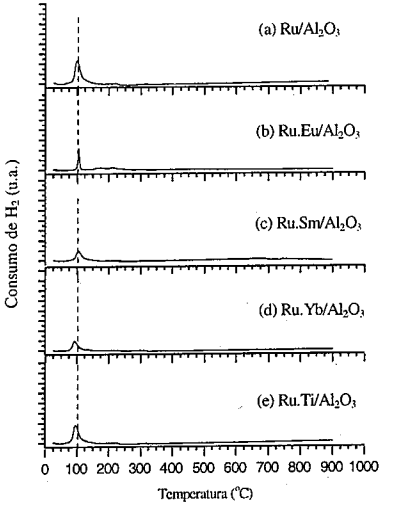


Figura 2 - Perfis de TPR dos catalisadores de Ru/Al_2O_3 calcinados e reduzidos.

A Figura 3 reúne os perfis de TPR dos catalisadores Ru/CeO_2 calcinados e reduzidos. O perfil de TPR do catalisador Ru/CeO_2 (Figura 3a) apresenta dois picos de consumo de H_2 a baixa temperatura, o que pode estar relacionado à existência de duas formas de rutênio oxidado, que teriam diferentes intensidades de interação com a céria. A exemplo do obtido para o catalisador Ru/Al_2O_3 (Figura 2a), o volume correspondente a esse consumo de H_2 é de cerca de 0,8 mL (CNTP). Já os perfis de TPR dos sistemas Ru/CeO_2 aditivados com os lantanídeos (Figuras 3b-d) apresentam um pico único de consumo de H_2 a baixa temperatura. Por sua vez, o perfil do sistema $Ru.Ti/CeO_2$ (Figura 4e) apresenta um pico duplo de consumo de H_2, cujos máximos se encontram em torno de 100 °C e 130 °C. Desta forma, assim como o sistema Ru/CeO_2, o catalisador $Ru.Ti/CeO_2$ pode apresentar mais de uma forma de rutênio oxidado. Tal como para os catalisadores Ru/Al_2O_3, a presença dos aditivos no sistema Ru/CeO_2 diminuiu o volume de H_2 associado à redução do oxido de rutênio presente no catalisador, sugerindo uma maior estabilidade da fase ativa.

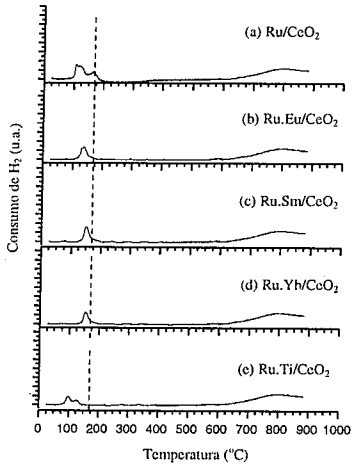


Figura 3 - Perfis de TPR dos catalisadores de Ru/CeO_2 calcinados e reduzidos.

Os resultados obtidos através dos ensaios de quimissorção de H_2, realizados com os catalisadores calcinados e reduzidos, revelaram que o catalisador Ru/CeO_2 apresenta uma capacidade quimissortiva igual a 0,48 mL de H_2 (CNTP)/g de catalisador, a qual é cerca do dobro da obtida para o catalisador Ru/Al_2O_3 (0,21mL de H_2 (CNTP)/g de catalisador). Para explicar este resultado, poderia-se propor uma maior dispersão do Ru no sistema Ru/CeO_2, devida uma maior interação Ru-Ce, quando da impregnação do suporte com o precursor $RuCl_3$. Pose-se propor ainda um efeito de retenção do cloro residual pela céria, evitando que este se ligue quimicamente à fase metálica. Contudo, também é possível que a maior quantidade de H_2 quimisorvido se deva à capacidade de estocagem de hidrogênio pela céria, através da formação de espécies hidreto $(Ce\text{-}H)^{3+}$.

Desempenhos na Hidrogenação Parcial do Benzeno

A Tabela 1 reúne os resultados obtidos para a reação de hidrogenação parcial do benzeno com os catalisadores à base de Ru suportado em Al_2O_3. Conforme se pode observar, para a ausência de $TiCl_3$ no meio reacional, a presença de aditivo no catalisador Ru/Al_2O_3 pouco influencia a atividade catalítica. Nesse caso, o catalisador de $Ru.Ti/Al_2O_3$ leva aos maiores valores de rendimento máximo (7,1%) e de seletividade inicial (37%), os quais diminuem quando da adição dos lantanídeos ao catalisador Ru/Al_2O_3. Tal influência promotora do Ti pode ser devida a uma modificação eletrônica do Ru pelo aditivo, mas não se deve desconsiderar um possível efeito de aumento da hidrofilicidade do catalisador, induzido pela presença do Ti.

Tabela 1 – Desempenho dos catalisadores à base de Ru/Al_2O_3 na hidrogenação parcial do benzeno.

Meio reacional	Catalisador	V_o	R_m	X_m	S_o
sem $TiCl_3$	Ru/Al_2O_3	135	4,7	50	25
	$Ru.Sm/Al_2O_3$	129	2,7	40	20
	$Ru.Yb/Al_2O_3$	163	3,6	45	22
	$Ru.Eu/Al_2O_3$	170	3,8	45	20
	$Ru.Ti/Al_2O_3$	140	7,1	45	37
com $TiCl_3$	Ru/Al_2O_3	26	7,6	62	26
	$Ru.Sm/Al_2O_3$	25	11	65	33
	$Ru.Yb/Al_2O_3$	27	10	65	36
	$Ru.Eu/Al_2O_3$	25	9,7	63	33
	$Ru.Ti/Al_2O_3$	27	11	60	36

V_o = taxa inicial de reação (mmol de benzeno.L^{-1}.min^{-1}.g cat^{-1}), R_m = rendimento máximo de cicloexeno, X_m = conversão de benzeno no rendimento máximo e S_o = seletividade inicial de cicloexeno (%)

Já para a presença de $TiCl_3$ no meio reacional, verifica-se uma queda marcante na atividade catalítica para todos os sistemas Ru/Al_2O_3, que provavelmente está relacionada a uma diminuição da taxa de transferência de massa dos reagentes benzeno e H_2 para a superfície catalítica, induzida pelo $TiCl_3$ (diminuição da solubilidade dos reagentes na água ou bloqueio de sítios ativos do catalisador). Porém, tal perda de atividade, causada presença de $TiCl_3$ no meio, é acompanhada de um significativo aumento do rendimento máximo, e da respectiva conversão, para todos os catalisadores. Nesse caso, os aditivos lantanídeos, bem como o Ti, levam a um aumento do rendimento máximo com o catalisador Ru/Al_2O_3. Tais resultados sugerem que também pode haver um efeito modificador do $TiCl_3$ sobre os sítios ativos desses catalisadores Ru/Al_2O_3, diminuindo a taxa de hidrogenação do cicloexeno formado.

Os resultados obtidos para a reação de hidrogenação parcial do benzeno com os catalisadores à base de Ru suportado em CeO_2 estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Desempenho dos catalisadores à base de Ru/CeO_2 na hidrogenação parcial do benzeno.

Meio reacional	Catalisador	V_o	R_m	X_m	S_o
sem $TiCl_3$	Ru/CeO_2	339	1,1	40	7,4
	$Ru.Sm/CeO_2$	160	1,5	40	11
	$Ru.Yb/CeO_2$	191	1,5	40	10
	$Ru.Eu/CeO_2$	166	1,4	40	10
	$Ru.Ti/CeO_2$	15	1,5	25	20
com $TiCl_3$	Ru/CeO_2	34	15	57	53
	$Ru.Sm/CeO_2$	79	16	65	50
	$Ru.Yb/CeO_2$	74	14	68	50
	$Ru.Eu/CeO_2$	72	14	69	50
	$Ru.Ti/CeO_2$	6	20	47	85

V_o = taxa inicial de reação (mmol de benzeno.L^{-1}.min^{-1}.g cat^{-1}), R_m = rendimento máximo de cicloexeno, X_m = conversão de benzeno no rendimento máximo e S_o = seletividade inicial de cicloexeno (%)

Contrariamente ao observado com os catalisadores de Ru/Al_2O_3, para a ausência de $TiCl_3$ no meio reacional, a presença de aditivo no catalisador Ru/CeO_2 diminui a atividade catalítica, em particular para o aditivo Ti. Tal efeito pode ser devido a um efeito de decoração (bloqueio) do metal pelo aditivo, associado às propriedades oxidorredutoras da céria. Nesse caso, contudo, os aditivos lantanídeos e Ti praticamente não influenciam os valores obtidos para o rendimento máximo de cicloexeno.

Assim como observado com os catalisadores de Ru/Al_2O_3, para a presença de $TiCl_3$ no meio reacional, verifica-se neste caso uma queda marcante na atividade catalítica para todos os sistemas Ru/CeO_2, principalmente com o catalisador sem aditivo. Contudo, com os catalisadores à base de Ru/CeO_2, a adição de $TiCl_3$ ao meio reacional levou a um expressivo aumento do rendimento máximo e da seletividade inicial de cicloexeno, bem como dos respectivos valores de conversão no rendimento máximo. Apesar da baixa atividade inicial, destaca-se o desempenho do catalisador $Ru.Ti/CeO_2$, que levou a um rendimento máximo de 20%, para uma conversão de benzeno de cerca de 50%, com seletividade inicial de 85%.

Na Figura 4, apresenta-se a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação de hidrogenação parcial do benzeno, para os catalisadores de Ru/CeO_2, na presença $TiCl_3$ no meio reacional.

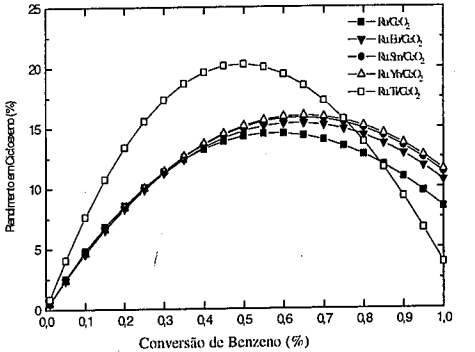


Figura 4 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores Ru/CeO_2 e $TiCl_3$ no meio reacional.

Como se pode notar, o catalisador $Ru.Ti/CeO_2$ apresenta os maiores rendimentos de cicloexeno até conversões de cerca de 75%. Por sua vez, os rendimentos para os catalisadores aditivados com os lantanídeos são muito próximos aos do sistema Ru/CeO_2 sem aditivo.

De uma forma geral, o conjunto dos resultados obtidos através deste estudo revela os sólidos de Ru/CeO_2 como sendo catalisadores promissores para a hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida, particularmente quando aditivados com Ti e no caso do emprego de água e de $TiCl_3$ no meio reacional.

Conclusões

Os resultados obtidos revelam que os aditivos lantanídeos Eu, Sm e Yb, bem como o Ti, influenciam, de maneira diversificada e complexa, as propriedades de catalisadores de Ru/Al_2O_3 e Ru/CeO_2, destinados à hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida.

Os tratamentos térmicos de calcinação e redução a 300°C permitiram eliminar cerca de 65% do cloro adicionado aos catalisadores durante a sua preparação.

O catalisador de Ru/CeO_2 apresenta uma maior capacidade de quimissorção de hidrogênio, com relação ao catalisador Ru/Al_2O_3.

A presença dos aditivos nos sistemas Ru/Al_2O_3 e Ru/CeO_2 facilitam a redução do Ru e inibem a oxidação do Ru, quando da exposição do catalisador ao ar.

A presença dos aditivos nos catalisadores aumenta o rendimento de cicloexeno, quando associada ao emprego de $TiCl_3$ no meio reacional, notadamente no caso do catalisador $Ru.Ti/CeO_2$.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Dr. Dominique Richard (LGPC/CNRS - França) pela valiosa colaboração, e à CAPES pelo importante apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. O. Mitsui; Y. Fukuoka; Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, Osaka, Japan, U.S. Patent 4678861, **1987**.
2. K. Sato; M. Aoki; R. A. Noyori; *Science*, **1998**, 281, 1646.
3. H. Nagahara, M. Konishi, European Patent Application, 0220525, **1986**.
4. M. Soede; M. Makkee; J. J. F. Scholten; J. A. Moulijn, in DGMK Conference, Kassel, Germany, 1993, 103.
5. A. G. Moura, Tese de Doutorado, UNICAMP, 2004.
6. A. B. Gaspar; D. P. de Castro; M. Schmal; M. A. P. da Silva; in XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Mérida, 2004, 1743.
7. J. W. da Silva; A. J. G. Cobo, *App. Catal. A*, **2003**, 9, 252.
8. J.Struijk; M. d'Angremond, W. J. M. L.-d. Regt; J. J. F. Scholten; *Appl. Catal. A*, **1992**, *89*, 263.
9. M. Soede, Tese de Doutorado, Technische Universiteit Delft, Holanda, 1996.
10. B. Z. Zhanabaev; P. P. Zanozina; B. T. Utelbaev; *Kinet. Catal.* (Engl. Transl.), **1991**, *32*, 191.
11. D. Richard; N. Tanchoux; P. Gallezot; in XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Córdoba, 1996, *2*, 1311.
12. F.M.Z. Zotin; L. Tournayan; J. Varloud, V. Perrichon, R. Fréty; *App. Catal.*, A, **1993**, *98*, 99.

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

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

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 $Ph_2C(Flu)(Cp)ZrCl_2$ 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 10μm, 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 Ph2C(Flu)(Cp)ZrCl2 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 10μm 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 $Ph_2C(Flu)(Cp)ZrCl_2$ in the presence of TIBA and organoborato co-activator under temperature of 150°C and ethylene pressure of 20 bar. The activity obtained surpassed the homogeneous system.

Introdução

Metalocenos 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 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 metalocenos 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 $R_2Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ heterogeneizado sobre os materiais mesoporosos MCM-41 ou Al-MCM-41, cocatalisador TIBA (tri-isobutilalumínio) e co-ativador $Me_2PhNH.B(C_6F_5)_4$, 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 cetiltrimetrilamônio 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 $96SiO_2$: $1{,}97Al_2O_3$: 13,75CTMABr : $13{,}32Na_2O$: $1585H_2O$: 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 cetiltrimetrilamônio (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 $Ph_2C(Flu)(Cp)ZrCl_2$ (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 Cu Kα.

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 (Tm) 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)da 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/$Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ ou Al-MCM-41/$Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ e 0,056 g do co-ativador $[PhNHMe_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$(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

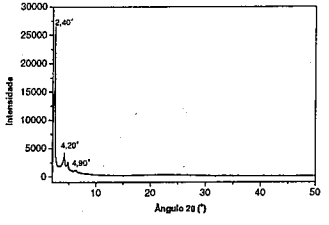
desejada. A polimerização foi encerrada com a adição de etanol. Em seguida os polímeros foram separados por filtração a vácuo em um kitassato, lavados com excesso de etanol e secos em estufa à vácuo à 50°C

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.

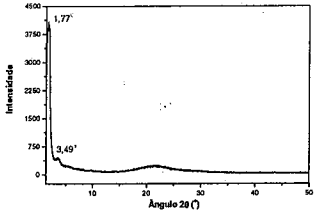
Resultados e Discussão

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 I (a e b), confirmam a presença de 3 picos característicos em ângulos 2θ: 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)

Espectrofotometria na região do infravermelho

Pode-se observar na Figura 2 que após a calcinação, as bandas relativas ao estiramento do grupo CH_3 desaparecem, confirmando que o suporte foi corretamente calcinado.

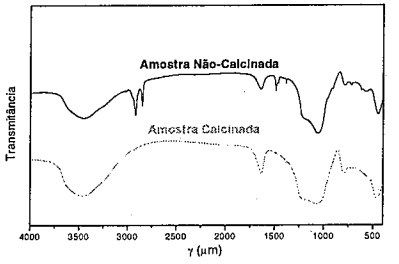
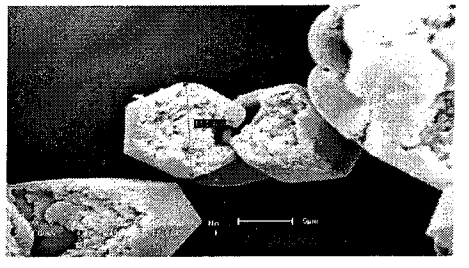


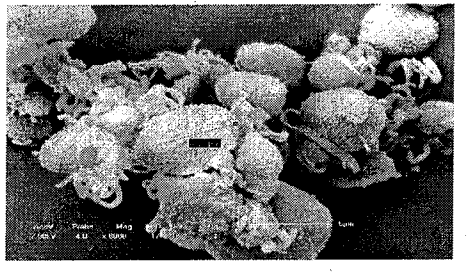
Figura 2. Espectrofotometria de infravermelho do suporte MCM-41

Microscopia Eletrônica de varredura

Para a MCM-41 observa-se partículas hexagonais com tamanho médio de 10μm 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 (ºC)	X (%)
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.

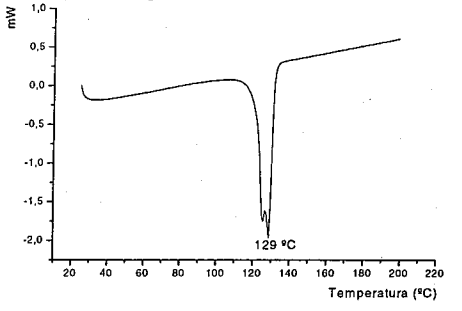


Figura 4. Curva de DSC para o polietileno

Avaliação catalítica

De acordo com a Tabela 2, verificam-se os valores de atividade ($Kg_{polímero}/mol_{catalisador}.h.atm$) para a formação do polietileno e relação com a presença do co-ativador $Me_2PhNH.B(C_6F_5)_4$, 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.h^{-1}
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 $Ph_2C(Flu)(Cp)ZrCl_2$ 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 polimerizações 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.

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
Becrra, A.M. 399
Belandría, 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
Benvenutti, 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
Breysse, 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. 522, 559, 563
Carvalho, M.E.M.D. 648, 1630
Carvalho, M.W.N. 583, 1830
Carvalho, N.M.F. 284
Carvalho, W.A. 592
Casagrande, A.C.A. 592, 598, 692,
Casagrande, O.L.

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
Christofoletti, 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
Lónyl, 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
Lucrédio, 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
Moglioni, A. 254
Moltrasio, G.Y. 1572
Monteeiro, 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
Rodriguez, M.G.F. 1828
Roma, M.N.S.C. 335
Romanelli, G. 1130
Romanelli, G.P. 1536, 1741
Roncolatto, 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
Sauer, C. 483
Scelza, O. 65
Scelza, O.A. 184
Scheeren, C.W. 312
Schiavon, M.A. 835
Schmal, M. 1, 18, 24, 55, 71, 88, 178, 357, 393, 936, 948, 1069, 1075, 1357, 1462, 1468, 1547, 1578, 1796, 1902
Scholten, J.D. 435
Schönbrod, B. 1363
Schreiner, W.H. 1158
Schuchardt, U. 614, 769, 966, 983, 1221, 1504, 1514
Schultz, E.L. 1158
Seferin, M. 518
Segato, T.P. 1053
Serra, A.M. 368
Sharratt, D.P. 456
Shul'pin, G.B. 588
Silva, A.C. 36
Silva, A.C.B. 1180
Silva, A.L.M. 345, 1841
Silva, A.M. 112, 1351
Silva, A.O.S. 207, 410, 416, 1444, 1647, 1670, 1735
Silva, C.L.Q. 1630
Silva, C.N. 1099
Silva, C.R. 1757
Silva, D.C. 522, 559, 563
Silva, D.L. 1822
Silva, F.G. 522
Silva, G.F. 559, 563
Silva, G.M. 1843
Silva, I.C. 1316
Silva, J. 1868
Silva, J.A.D. 633
Silva, J.C. 1808
Silva, J.G. 537
Silva, J.W. 1025
Silva, L.C.C. 1710
Silva, L.P. 478
Silva, M.A. 117
Silva, M.A.P. 100, 266, 776, 1541
Silva, M.E. 1846
Silva, M.I.P 278, 788
Silva, M.J. 552
Silva, M.K. 915
Silva, P.R.J. 60
Silva, P.R.N. 977
Silva, R.A.B. 1412
Silva, R.F. 30, 1659
Silva, R.R.C.M. 306, 1798
Silva, V.T. 381, 1239, 1351, 1373
Silva. M.A. 123
Silveira, D.M. 1103
Silveira, E.T. 435
Silveira, J.L. 1846
Sily, P.D. 142
Simplício, L.M.T. 870, 727, 1031
Sirtori, C. 927, 1020
Skrobot, F.C.C. 488
Soares, A.B. 977
Soares, E.T. 921
Soares, F.R.R. 36
Soares, R.R. 1636
Soares, T.G. 368
Sobrinho, N.A.S. 718
Solar, C. 806
Sousa, B.V. 493, 1828
Sousa, C.D.C. 1868
Sousa, E.M.B. 236, 1612
Souza, C.D.D. 55
Souza, C.L. 921
Souza, D.P.B. 1812
Souza, D.R. 123
Souza, H.P. 165
Souza, K.R. 810, 841
Souza, M.J.B. 106, 207, 410, 416, 1245, 1439, 1444, 1647, 1670, 1735
Souza, M.M.V.M. 1, 24, 71, 88, 723
Souza, M.O. 473, 1843
Souza, M.O.G. 1340
Souza, M.V.M. 178
Souza, R.C. 1808
Souza, R.F. 473, 498
Spencer, J. 456
Speziali, M.G. 236, 579
Spinacé, E.V. 753
Stedile, F.C. 483
Steffen, R. 966

Stracke, M.P. 456
Stumbo, A.M. 800, 1725
Suarez, P.A.Z. 1368
Suárez, R.P. 1832
Superti, G.B. 1380, 1602
Swarnakar, R. 1630

T

Taârit, Y.B. 1769
Tabak, D. 1822
Tanabe, E.Y. 1141
Tapanes, N.C. 638, 1863
Tavares, A.P. 548, 1368
Tebaldi, L. 1680
Technologies, V. 1886
Teixeira, S. 1504
Tellez, C.A. 788
Thiele, D. 498
Thomaz, H.J. 1536
Thomazelli, B.M.O. 306
Tiburtius, E.R.L. 1004
Ticianelli, E.A. 1175, 1810
Toby, B.H. 1913
Tokumoto, M.S. 1636
Tonetto, G. 243, 653
Toniazzo, G. 698
Toniolo, F.S. 230
Tôrres, A.R. 670
Tôrres, E.F. 670, 1008
Torviso, M.R. 1572
Trasart, A.F. 429
Trigueiro, F.E. 954
Tristão, J.C. 1184
Tuel, A. 1769
Tundo, P. 1130

U

Ulla, M.A. 988, 999, 1189
Ulla, M.A.H. 888
Uzcátegui, A. 1590

V

Vaconcelos, N. 1798
Valença, G.P. 682
Valentini, A. 295, 1257
Valyon, J. 999
Vasconcelos, L.G.S. 1828
Vasconcelos, T.R.R. 753
Vaz, J.M. 815
Vázquez, P. 1130, 1572, 1741
Veloso, C.O. 18, 1541, 1680, 1775
Veloso, D.P. 552
Vera, C.R. 48, 136, 272, 1287
Verkade, J.G. 628
Vetere, V. 254, 623
Vianna, V.B. 1008
Vicentini, V.P. 1852
Victorino, T.R. 1169
Vidal, M.A. 1136
Vieira, A.C.F.R. 563
Vieira, A.P.A. 776
Vieira, R. 748
Vilella, I.M.J. 184
Villabrille, P. 1130
Virgens, C.F. 1806
Vogt, T. 1913
Volpe, F. 1913
Volpe, M.A. 249
Volta, J.C. 954
Vople, M.A. 865

W

Wallau, M. 1416, 1596, 1618, 1692, 1757, 1763
Watanabe, N. 148
Wauke, F.T. 196
Williams, R.J.J. 467

Y

Yamakawa, C.K. 1456
Yori, J.C. 136, 1287, 1422
Yoshida, I.V.P. 835
Yoshioba, C.M.N. 284, 493

Z

Zacharias, M.A. 368, 1227, 1328, 1345
Zamaro, J.M. 1189
Zamian, J.R. 225
Zamora, P.P. 927, 1004, 1020
Zara, L.F. 1368
Zotin, F.M.Z. 993, 1088
Zotin, J.L. 214, 1203, 1251
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.editoracompacta.com.br