

6º SEMINÁRIO

BRASILEIRO

DE CATÁLISE

11 a 13 de setembro de 1991
Salvador - BA



6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

COMISSÃO EXECUTIVA

- Maria Isabel Pais da Silva (*Coordenadora*) - COPENE
- Ana Maria Guedes - IBP
- Axel Mário Otto Reinhardt - CIQUINE
- Heloísa Martins de Carvalho - IQ/UFBa
- Jorge Paulo Delmonte - IBP
- José Luiz Fontes Monteiro - COPPE/UFRJ
- Mabel Rodrigues - INST. FÍS. QUÍMICA SÃO CARLOS/USP
- Roberto Fernando de Souza - IQ/UFRGS

COMISSÃO CIENTÍFICA

- José Luiz Fontes Monteiro (*Coordenador*) - COPPE/UFRJ
- Arnaldo da Costa Faro Jr. - PETROBRÁS/CENPES
- Elisabeth Roditi Lachter - UFRJ
- Jean-Guillaume Eon - Técnico Colaborador
- Jorge Gusmão da Silva - FCC

SEMINÁRIO Brasileiro de Catálise, 6. Salvador, 1991.

Trabalho técnicos; conferências; trabalhos convidados.
Rio de Janeiro, IBP/CAT, 1991.

637 p. ilust.

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

C.D.D 541.395



6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

COMISSÃO DE CATÁLISE

COORDENAÇÃO:

- Leonardo Nogueira (*Coordenador*) - Técnico Colaborador
- Kenji Takemoto (*Vice-Coordenador*) - DEGUSSA

MEMBROS:

- Arnaldo da Costa Faro Jr. - PETROBRÁS/CENPES
- Axel Mário Otto Reinhardt - CIQUINE
- Caetano Moraes - EQ/UFRJ
- Eduardo Falabella Souza-Aguiar - PETROBRÁS/CENPES
- Elisabeth Roditi Lachter - UFRJ
- Isabel B. Kromek - RHODIA
- Jean-Guillaume Eon - Técnico Colaborador
- Jorge Paulo Delmonte - IBP
- José Luiz Fontes Monteiro - COPPE/UFRJ
- Mabel Rodrigues - INST. FÍS. QUÍMICA SÃO CARLOS/USP
- Maria Isabel Pais da Silva - COPENE
- Paulo Gustavo Pries de Oliveira - INT
- Paulo Luiz de Andrade Coutinho - PETROFLEX
- Peter Rudolf Seidl - IME
- Roberto Fernando de Souza - IQ/UFRGS
- Roger Frety - COPPE/UFRJ
- Ronaldo da Silva Muniz - DEGUSSA
- Ulf Friedrich Schuchardt - UNICAMP
- Vitor Mallmann - PETROQUISA
- Walter Antonio Gomes - IPT
- Wilma de Araujo Gonzales - IME
- Yiu Lau Lam - PETROBRÁS/CENPES



6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

ÍNDICE

TRABALHOS TÉCNICOS	PÁG.
● CATÁLISE EM ZEÓLITAS	
TT-43 Aromatização de N-Hexano sobre Zeólitas Y Impregnadas com Níquel, Paládio e Platina Sônia Ribeiro Guerra, Eduardo Falabella Souza-Aguiar e Cecília Cipriano	001
TT-77 Avaliação Prévia de Zeólitas Y Ultraestáveis Contendo Zinco Pedro Augusto Arroyo, José Luiz Fontes Monteiro e Eduardo Falabella Souza-Aguiar	009
TT-67 Estudo das Condições de Ativação de Catalisadores de Pt/Zeólita L para a Reação de Aromatização de N-Hexano Jaildes Marques Britto e Maria Isabel Pais da Silva	017
TT-70 Transformação do n-Hexano sobre Zeólitos Ultra-Estáveis. Influência do Método de Desaluminização na Atividade e Seletividade Claudio José A. Mota e Chang L. Fong	027
TT-51 Cinética de Cristalização de Faujasitas José M. M. Ferreira, Jorge Gusmão, Luiz F. Álvaro, Marcelo S. Barboza, Yiu Lau Lam, Oscar Chamberlain, Eduardo Falabella Souza-Aguiar e Mauri J. B. Cardoso	038
TT-58 Estudo de Regeneração da Zeólita H-Y Coqueada Via Cinética Termogravimétrica Integral por Múltiplas Taxas de Aquecimento Valter José Fernandes Júnior e Antonio Souza Araújo	050
TT-81 Isomerização do Para-Xileno sobre HZSM-5 Modificada Stella Regina Reis da Costa, Martin Schmal, José Luiz Fontes Monteiro, Paul Meriaudeau e Claude Naccache	060
TT-78 Isomerização de Xilenos sobre Mordenitas Estudo Cinético: Modelagem Heterogênea Cristiane Assumpção Henriques e José Luiz Fontes Monteiro	070

TT-50	Efeito do Gradiente de Desaluminização sobre a Atividade Catalítica da Mordenita Peter Endruschat Bartl, Jorge Gusmão da Silva, José Luiz Fontes Monteiro, Maria Alice Ibañez Duarte e Mauri José Baldini Cardoso	081
TT-69	Hidroxilas Estruturais de Zeólitos Y: Frequência de Absorção e Reatividade em Função dos Números de Na e Al da Rede Cristalina Vera L. D. Camorim e Ruth Leibsohn Martins	090
TT-64	Zeólitas Y Trocadas Com $\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$: Troca Reversa com Na^+ e NH_4^+ Ieda Lucia Viana Rosa, Osvaldo Antonio Serra e Eduardo Falabella Souza-Aguiar	099
TT-57	Investigação da Microssimetria do Ion Europio Ancorado na Zeolita Ca/NaY por Espectroscopia Eletrônica de Emissão Léa Barbieri Zinner, Geraldo Vicentini, Klaus Zinner e Antonio Souza de Araújo	109
TT-68	Zeólitos Ultraestabilizados Hidrotermicamente: Lixiviação das Espécies de Alumínio Fora da Rede Cristalina por $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ Ruth L. Martins, Vera L. D. Camorim, Mauri Cardoso, Maria Alice I. Duarte e Sonia Maria C. de Menezes	119
TT-97	Influência do Teor de Alumínio na Zeolita ZSM-5 sobre a Dismutação do Etilbenzeno Ernesto A. Urquieta e Dilson Cardoso	131
● CATÁLISE EM METAIS		
TT-06	Coadsorção Induzindo Ordenamento de Oxigênio com Etilidino sobre Pd (111) Pedro A. P. Nascente, Michel A. Van Hove e Gabor A. Somorjai	141
TT-08	Estudo da Interação Metal-Suporte em Catalisadores à Base de Paládio Mário de Jesus Mendes, Elizabete Jordão e Paulo Roberto Britto Guimaraes	152
TT-83	Catalisadores Ir/Nb ₂ O ₆ , Influência da Origem do Suporte sobre as Propriedades de Desidrogenantes Wilma de Araujo Gonzalez, Yiu Lau Lam, Regina Bufon e Roger Frety	160

TT-54	Hidrogenação do Benzeno sobre Ir/Al ₂ O ₃ - Aparente Sensibilidade ao Tamanho das Partículas Metálicas Gilberto M. da Cruz, David dos Santos Cunha e Carlos O. B. Falcão	169
TT-49	Influência do Cloro Residual sobre o Comportamento de Catalisadores Ir/Al ₂ O ₃ e Rh/Al ₂ O ₃ Gilberto M. da Cruz, David dos Santos Cunha, Turibio Gomes Soares Neto e Carlos Oscar B. Falcão	179
TT-46	Redução por Temperatura Programada. Efeito nos Parâmetros Cinéticos em Função do Teor de Cério no Catalisador Pt, Ce/Al ₂ O ₃ Renata Ghiringhello Sakamoto, Wagner Aldeia, João Guilherme Rocha Poço, Solange Lassandro Fahmy e Walter Antonio Gomes	186
TT-32	Estudo das Propriedades do Catalisador Pt-Sn/Al ₂ O ₃ Donato Alexandre Gomes Aranda, Fabio Barboza Passos, Roger Frety e Martin Schmal	196
TT-45	Cinética e Mecanismo da Desidrogenação do N-Dodecano em Catalisadores do Tipo Pt/Al ₂ O ₃ Gian Carlo Gangemi, Maria Tereza M. Rodrigues e Mario de Jesus Mendes	207
TT-23	Caracterização de Catalisadores Ni-Cr/SiO ₂ , Efeitos da Temperatura de Calcinação e da Porosidade Carla Eponina Hori, Lidia Chaloub Dieguez e Martin Schmal	217
TT-25	Caracterização de Catalisadores de Pd/CeO ₂ Suportados em Al ₂ O ₃ Robson de Souza Monteiro, Fábio Bellot Noronha, Lídia Chaloub Dieguez e Martin Schmal	230
● CATÁLISE HOMOGÊNEA		
TT-62	Teste de Catalisadores para a Oxidação de Cicloexano e Decomposição de Cicloexil-Hidroperóxido Edilberto Augusto de C. Neto e Willibaldo Anéas Franco Jr.	241
TT-12	Oxidação de Cicloexano em Condições Ambientais: Influência do Ligante Estevam Vítório Spinacé e Ulf F. Schuchardt	249

TT-13	Oxidação de Cicloexano com Peróxido de Hidrogênio em Condições Ambientais Wagner A. Carvalho, Carlos E. Z. Krahembuhl, Carol H. Collins e Ulf F. Schuchardt	260
TT-88	Oligomerização de Alfa-Olefinas Catalisadas por Complexos de Níquel Roberto Fernando de Souza, Mich'ele Oberson de Souza e Ricardo Gomes da Rosa	269
TT-89	Complexos Di-Catiônicos de Níquel em Catálise de Oligomerização de Olefinas: Efeito dos Co-Catalisadores do Tipo Alquil-Alumínio Mich'ele Oberson de Souza, Roberto Fernando de Souza, Adriano Lisboa Monteiro, Lucette Almeida e Marcus Serefin	281
TT-100	Utilização de Complexos Estáveis de Níquel e de Paládio em Substituição a Catalisador de Paládio Sensível ao Ar em Reações de Sínteses Orgânicas Roberto Santos Barbiéri e Carla Verônica Rodarte	288
TT-36	Telomerização do Butadieno com Metanol por Complexos de η^3 -Metallpaládio (II): Efeito do Contra-Ion em Fase Homogênea e Heterogeneização em Resinas de Troca Catiônica Eduardo N. dos Santos, Sônia C. do Nascimento e Ulf. F. Schuchardt	296
TT-56	Ancoramento de Complexos de Rutênio (II) em Sílica Gel e Polímeros Orgânicos Douglas Wagner Franco, Maria Regina Martins, Maria Teresa Hoffmann e Sonia Maria Carvalho Neiva	305
● CATÁLISE EM ÓXIDOS		
TT-20	A Influência de Níbio em Catalisadores de Mo/V/Nb na Desidrogenação do Etano Robert Burch e Ramdayal Swarnakar	313
TT-38	Estrutura Local de Vanádio em Catalisadores $VO_x/AlNbO_4$ /Oxidação Desidrogenante do Propano Paulo Gustavo Pries de Oliveira, Jean Guillaume Eon e Jean Claude Volta	323
TT-82	Propriedades Catalíticas de VO_x/Al_2O_3 , Oxidação do Furano Evelyn de Freitas Goes e Jean-Guillaume Eon	331

TT-92	Estudo da Preparação e Caracterização dos Catalisadores de Cu:ZnO:Al ₂ O ₃ na Transformação do Etanol Amauri Bueno e José Maria Corrêa Bueno	338
TT-93	Preparação de Catalisadores Óxidos Mistos de Cu-Zn-Al, Via Complexação (Processo Citrato), para a Transformação Direta do Etanol a Acetato de Etila Rubem da Cunha Reis e José Maria Corrêa Bueno	348
TT-15	Cinética da Adsorção de Ácidos de Bronsted em Anatase Jaime S. Boaventura	359
TT-84	Caracterização e Medida de Atividade de Nb ₂ O ₅ Preparado por Diferentes Métodos Wilma de Araujo Gonzalez, Lúcia Maria Pires do Carmo, Michele Guenin e Yiu Lau Lam	371
TT-90	Preparação e Caracterização do Oxifosfato de Níbio (V) e Avaliação de seu Comportamento Catalítico na Desidratação do Etanol Aldair Pazini, Augusto Celso Antunes, Sérvulo Folgueras-Domínguez e Luiz Fernando de Moura	379
● HIDROTRATAMENTO		
TT-21	Comportamento de Compostos Nitrogenados em Condições Severas de Hidrotratamento Julio C. Afonso, Jari N. Cardoso e Martin Schmal	390
TT-28	Estudo da Regeneração de um Catalisador Co-Mo/AL ₂ O ₃ Comercial Desativado em uma Planta de HDS de Gás Natural Maria Auxiliadora S. Baldanza, Martin Schmal e Roger Frety	400
TT-29	Estudo das Condições de Sulfetação de Catalisadores NiMo/AL ₂ O ₃ Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, Roger Frety e Martin Schmal	412
TT-33	Caracterização da Forma Sulfetada de Catalisadores de Ni, W e Ni-W/Al ₂ O ₃ por Quimissorção de Oxigênio Alexandre M. Stumbo, Martin Schmal, Guilherme L. M. de Souza e Arnaldo C. Faro Jr.	424



TT-101	Influência do Método de Preparação de Catalisadores Mo/KY na Atividade de HDS e HDN	434
	J. L. Zotin, M. Cattenot, J. L. Portefaix e M. Breyse	

● QUÍMICA DO C1

TT-07	Decomposição do Metanol em Catalisadores Cobre-Zinco	445
	Mário de Jesus Mendes, Elizabete Jordão e Sussumo Kinoshita	

TT-41	Implicações da Ativação do Catalisador de LTS	452
	Renan T. Figueiredo e Heloysa M. C. Andrade	

TT-102	Caracterização e Atividade Catalítica na Reação de CO-H ₂ de Catalisadores Baseados em Molibdênio	462
	Celso Camilo Moro, Alfredo Juan e Daniel Eduardo Damiani	

● POLIMERIZAÇÃO

TT-01	Catalisadores Ziegler-Natta Suportados para Polimerização de Etileno e Propileno I	472
	Denise S. S. N. T. Magalhães, Odyr do Coutto Filho e Fernanda M. B. Coutinho	

TT-02	Catalisadores Ziegler-Natta Suportados para Polimerização de Etileno e Propileno II	482
	Denise S. S. N. T. Magalhães, Odyr do Coutto Filho e Fernanda M. B. Coutinho	

TT-03	Influência de Doadores de Elétrons Internos e Externos na Atividade e Estereoespecificidade de Catalisadores do Tipo Ziegler-Natta	492
	Luiz C. Santa Maria e Fernanda M. B. Coutinho	

● SUPORTE, RESINA E CRAQUEAMENTO

TT-73	Estudo sobre a Origem da Porosidade em Gama Aluminas Derivadas de Pseudoboemitas	498
	Gustavo Torres Moure e Anilza de Almeida Lyra Corrêa	



TT-96	Benzilação de Tolueno e Anisol com Álcool Benzílico Catalisada por Resinas Trocadoras de Cátion	510
	Claudia Lucas da Costa, Maria Sol Marques da Silva, Rosane A. S. San Gil e Elizabeth Roditi Lachter	

TT-68	Utilização de Argila Desaluminizada em Catalisadores de Craqueamento	519
	José Carlos Duarte Macedo	

CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS

CO Oxidation Over Alumina-Supported Pd, Cu and Pd-Cu Catalysts	529
M. Albert Vannice	

Prepolymerization and Copolymerization of Ethylene and α -Olefins	540
Peter J. T. Tait, Ian G. Berry e Abdulaziz I. Abozeid	

Titanium Silicalites: A Multitechnique Study of the Titanium Environment	557
Aziz Bittar, Abdelhamid Sayari, Do Trong On, Laurent Bonneviot e Serge Kaliaguine	

Selective Oxidation Catalysts: Some Examples About the Factors That Control the Selectivity	568
Fabrizio Cavani e Ferreccio Trifirò	

TRABALHOS CONVIDADOS

Seletividade de Forma em Zeolitas	582
Dilson Cardoso	

Estudio Mecanístico de la Aromatización de Parafinas Ligeras sobre Catalizadores Zeolíticos Ácidos y promovidos con Galio	595
Giuseppe Giannetto	



6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

AROMATIZAÇÃO DE N-HEXANO SOBRE ZEÓLITAS Y IMPREGNADAS COM NÍQUEL,
PALÁDIO E PLATINA

. Sônia Ribeiro Guerra¹
. Eduardo Falabella Souza-Aguiar²
. Cecília Cipriano³

RESUMO

Foi desenvolvido um catalisador que aumenta a concentração de aromáticos nos produtos de craqueamento do n-hexano. Zeólitas Y contendo níquel, paládio ou platina foram preparadas para posterior avaliação catalítica face à reação de craqueamento do n-hexano. Os resultados revelaram a participação do metal na primeira e na última etapas do mecanismo de aromatização.

ABSTRACT

It was developed a catalyst which increases the concentration of aromatics compounds in the cracking products of n-hexane. Ni, Pd or Pt containing Y zeolites were prepared and were evaluated in the n-hexane cracking reaction. The results revealed that metals take part in the first and in the last step of n-hexane aromatization mechanism.

1. INTRODUÇÃO

É de grande importância a obtenção de um catalisador de craqueamento que confira aos componentes da gasolina uma maior concentração de compostos aromáticos, visto que a presença destes aumenta sua octanagem motor.

O presente estudo objetiva aliar seletividade à atividade catalítica da zeólita Y, impregnando-a com metais de transição do grupo VIII, tais como Ni, Pd e Pt, que já são utilizados em reforma catalítica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Foram sintetizados os complexos cloretos de hexaamin níquel II, cloreto de tetraaminpaládio II e cloreto de tetraaminplatina II. Estas sínteses foram realizadas a temperatura ambiente em soluções aquosas e envolvem, basicamente, a substituição do Cl⁻ pela amônia na esfera de coordenação ao metal.

1 Engenheiro Químico, MSc. pelo IQ/UFRJ
2 Engenheiro Químico, DSc.; Químico de Petróleo, CENPES/PB
3 Químico, DSc., Professor Adjunto, IQ/UFRJ

Os complexos metálicos sintetizados e caracterizados foram utilizados na troca iônica para obtenção dos catalisadores contendo metais.

A zeólita na forma sódica teve, primeiramente, o Na^+ trocado por íons amônio a uma temperatura de 80°C e pH em torno de 4,5. A seguir, foi feita a troca iônica com o íon metálico a pH 7,5 e 80°C . Foram obtidas zeólitas com diferentes metais (Ni, Pd ou Pt) com diferentes teores de sódio.

As amostras estudadas foram caracterizadas por meio de várias técnicas tais como adsorção de N_2 , fluorescência e difração de raios X, ESCA, espectrometria de absorção atômica, infravermelho e análises térmicas (DTA/TGA). As principais características se encontram nas tabelas a seguir.

Tabela I - Principais características das zeólitas estudadas
A - Amostras com Alto Teor de Sódio

Identificação da Amostra	Crist. (%)	C.U. (Å)	Na_2O (%)	Teor de Metal (%)
USY2	98	24,64	4,0	-
Ni05	96	24,64	4,5	0,4
Ni10	94	24,61	4,4	0,8
Ni15	91	24,62	4,6	1,3
Pd10	96	24,63	4,0	0,9
Pt10	96	24,63	3,9	1,3

B - Amostras com Baixo Teor de Sódio

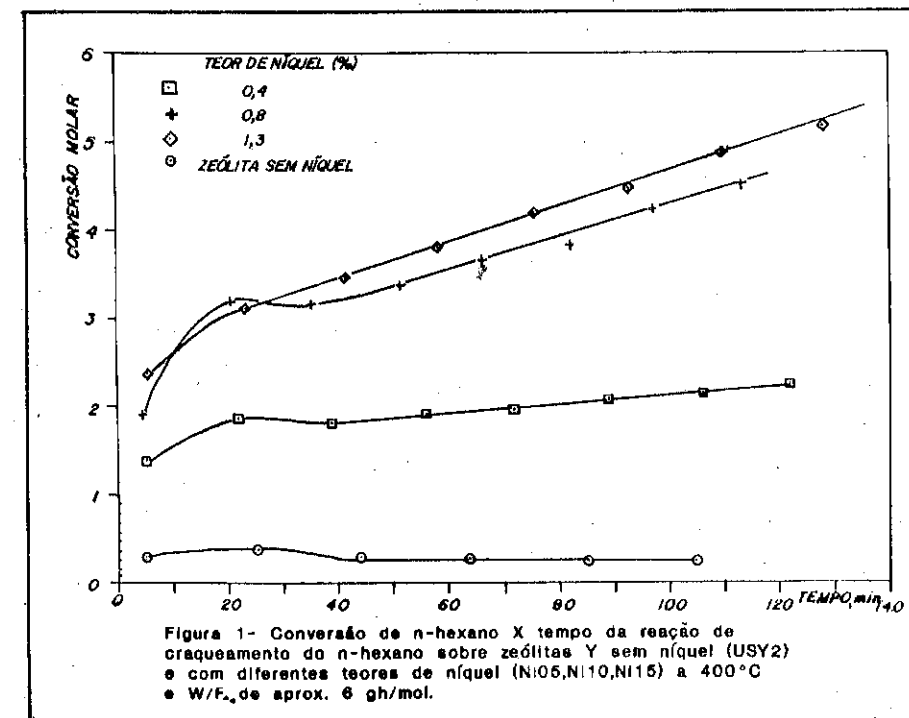
Identificação da Amostra	Crist. (%)	C.U. (Å)	Na_2O (%)	Teor de Metal (%)
USY4	101	24,52	1,7	-
CNi101	104	24,58	1,7	1,4
CPd10	100	24,60	1,7	0,7
CPt10	99	24,56	1,8	2,7

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Avaliação Catalítica Variando o Teor de Níquel em Zeólitas com Alto Teor de Sódio ($[\text{Na}_2\text{O}] \approx 4\%$)

Como se observa na figura 1, não há desativação das zeólitas nos níveis de conversão estudados. Observa-se, ao contrário, que a conversão aumenta com o tempo o que pode ser explicado pela redução do metal pelo hidrogênio gerado na reação (1,2,3). Este fenômeno aumentaria a densidade eletrônica do metal tornando a olefina mais reativa.

A figura 1 mostra ainda que a conversão aumenta com o teor metálico, o que evidencia a participação do metal na 1ª etapa de produção de aromáticos, a etapa de desidrogenação do n-alcano.



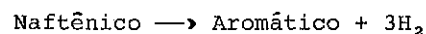
A tabela I mostra que para uma mesma conversão de 3%, a seletividade aumenta com o aumento do teor de níquel.

Tabela I - Seletividade a aromáticos para conversão de 3% de n-hexano para diferentes teores de níquel.

Teor de Níquel (%)	Seletividade a Aromáticos
0	10,7
0,4	15,8
0,8	17,2
1,3	18,4

Este resultado evidencia a participação do metal na etapa de desidrogenação do ciclo-alcano, já bem conhecido e também proposto por Ono⁽⁴⁾ e Kawata⁽⁵⁾.

O coeficiente angular da reta traçada no gráfico da figura 2 correlaciona o nº de moles de H₂ liberado com o nº de moles de aromáticos formado na reação e fornece a relação H₂/aromáticos. Esta relação ficou em torno de 3, este resultado evidencia um mecanismo por desidrogenação na última etapa de aromatização, já que a partir de um mol de naftênico, um mol aromático é formado com evolução de 3 moles de H₂, conforme a reação:



3.2. Avaliação Catalítica Variando o Metal

A - Amostras com Alto Teor de Sódio ([Na₂O] = 4%)

A relação H₂/aromáticos para as amostras contendo paládio ou platina ficou acima de 3 como mostra o gráfico da figura 3 e a Tabela II.

Tabela II - Razão molar H₂/aromáticos para diferentes metais - Alto teor de sódio.

Metal	Teor de Metal	H ₂ /Aromático
-	0	0
Níquel	1,0	3,4
Paládio	0,9	4,1
Platina	1,3	5,2

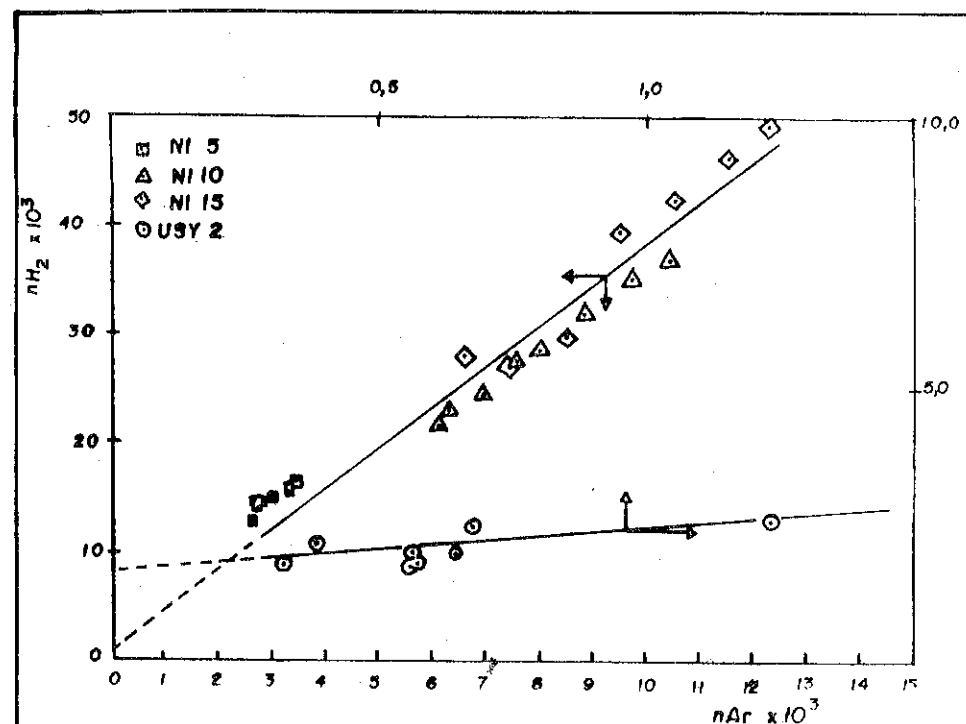
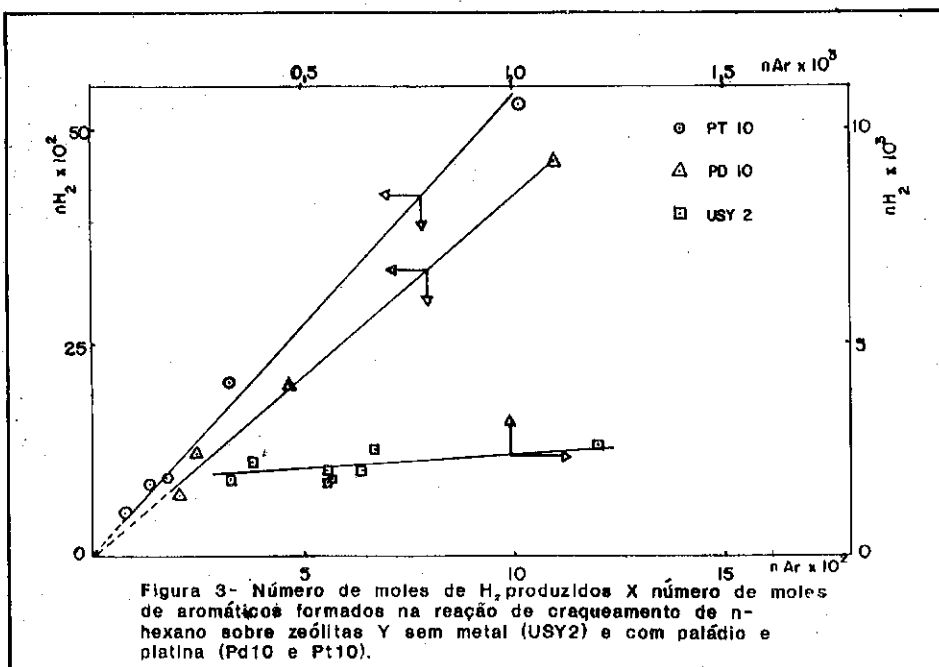


Figura 2- Número de moles de H₂ produzidos X número de moles de aromáticos formados na reação de craqueamento de n-hexano sobre zeólitas Y sem níquel (USY2) e com níquel. O número de moles de H₂ foi obtido através de um balanço de massa.



Estes resultados indicam que, na presença de paládio ou platina, a última etapa de formação de aromático, provavelmente se dá por desidrogenação assim como para o níquel.

Os altos valores da razão H₂/aromático são provavelmente devidos à formação de coque a partir das olefinas e das cadeias laterais dos aromáticos⁽⁵⁾, com subsequente liberação de hidrogênio. Ademais, desidrogenação da parafina como etapa inicial do processo não deve ser descartada.

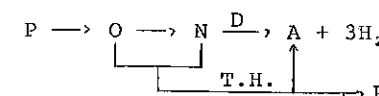
B - Amostras com Baixo Teor de Sódio ([Na₂O] = 1,5%)

A relação H₂/Aromáticos para as amostras contendo baixo teor de sódio ficou entre 0 e 3 como mostra a tabela III.

Tabela III - Razão molar H₂/aromáticos para diferentes metais - baixo teor de sódio

Metal	Teor de Metal (%)	H ₂ /Aromáticos
-	0	0
Paládio	0,9	1,5
Platina	1,3	2,0

Estes resultados indicam que, para baixos teores de sódio, na última etapa de formação de aromáticos, há uma competição entre os mecanismos de desidrogenação e de transferência de hidrogênio conforme encontrado por Kawata⁽⁵⁾. Deste modo, amostras com baixo teor de sódio, devido à sua acidez de Brønsted mais alta, seriam capazes de gerar aromáticos por transferência de hidrogênio (TH) também, num mecanismo mais complexo.



Como a geração de aromáticos por TH se dá sem liberação de hidrogênio, a inclinação da reta obtida no gráfico H₂ x aromático deverá ser menor do que 3.0, como de fato foi observado.

4. CONCLUSÕES

A reação de craqueamento de n-hexano sobre zeólitas Y contendo diferentes metais indica que:

- a presença de metais, tais como Ni, Pd e Pt, aumenta a produção de aromáticos.
- o níquel participa da primeira e da última etapa da reação de aromatisaçoão do n-hexano.
- quando níquel, paládio ou platina foram incorporados em zeólitas Y, com alto teor de sódio, observou-se que a última etapa da reação de aromatisaçoão de n-hexano se dá por um mecanismo de desidrogenação.
- Em zeólitas contendo Ni, Pd ou Pt, com baixo teor de sódio, observou-se, na última etapa da reação de aromatisaçoão de n-hexano, que o mecanismo de desidrogenação se dá em paralelo com o mecanismo da transferência de hidrogênio.

5. BIBLIOGRAFIA

1. SACHTLER, W.M.H; KARPINSK, Z.; HOMEYER, S.T. Journal of Catalysis; 123; 60-73 (1990).
2. MINATCHEV, K.H.; SHPIRO, E.S. React. Kinet. Catal. LeH.; 35 (1-2); 195-206 (1987).
3. REAGEN, W.J.; CHESTER, A. W.; KERR, B.T. Journal of Catalysis; 69; 89-100 (1981).
4. ONO, Y.; KITAGAWA, M.; SENDODA, Y. J. Chem. Soc. Faraday Trans.; 83 (9); 2913-2923 (1987).
5. KAWATA, N.; KANA, J. Journal of Catalysis; 114; 284-290 (1988)

AVALIAÇÃO PRÉVIA DE ZEÓLITAS Y ULTRAESTÁVEIS CONTENDO ZINCO

- . Pedro Augusto Arroyo¹
- . Eduardo Falabella Sousa-Aguilar²
- . José Luiz Fontes Monteiro³

RESUMO

Zeólitas Y ultraestáveis, contendo zinco, foram preparadas e avaliadas frente ao teste de craqueamento de n-hexano. Pode ser observado que quanto maior é o teor de zinco, mais alta é a seletividade em aromáticos, à constante conversão. Ainda, maiores olefinicidade e formação de metano foram observadas. Foi feito um gráfico da razão produção de hidrogênio por consumo de n-hexano contra a seletividade em aromáticos, e uma reta com coeficiente angular de 3,5 foi obtida, indicando que os naftênicos podem sofrer desidrogenação sobre os sítios zinco.

ABSTRACT

Zinc containing USY zeolites was prepared and evaluated with n-hexane cracking test. One observes that the higher zinc content, the higher aromatics selectivity at constant conversion. Furthermore, higher olefinicity and methane formation were observed. The hydrogen production ratio was plotted against the aromatics selectivity, and a straight line with slope 3.5 was obtained, indicating that naphthenes might undergo dehydrogenation over zinc sites.

1. INTRODUÇÃO

Objetivando um número de octanas motor (MON) mais alto para a gasolina, melhorias ainda devem ser feitas nas zeólitas Y ultraestáveis (USY). Para aumentar o MON, é necessário aumentar o teor de alcanos ramificados, olefinas ramificadas, cicloalcanos e aromáticos na nafta proveniente de craqueamento. Corma (1) sugere que é difícil aumentar olefinas e parafinas ramificadas e aromáticos, concomitantemente, somente pelo uso de zeólitas USY. Então, a adição de metais na zeólita, tais como agentes desidrogenantes, pode ser considerada.

- 1 Engenheiro Químico, aluno de M.Sc., COPPE/UFRJ.
- 2 Engenheiro Químico, M.Sc., D.Sc., PETROBRÁS/CENPES/DICAT.
- 3 Professor Titular, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ.

Recentemente, zeólitas ZSM-5 em combinação com metais de transição, tais como zinco e gálio, foram usadas na aromatização de alcanos de baixo peso molecular (2-6). Entretanto, ao que nos consta, a formação de aromáticos sobre zeólitas Y contendo zinco, não foi ainda relatada.

Com respeito às zeólitas ZSM-5 contendo zinco, o mecanismo proposto considera que a formação de aromáticos é realizada sobre sítios metálicos, de acordo com a reação de desidrogenação de produtos intermediários oligomerizados (3,5,6). Ainda hoje, o mecanismo de ativação de alcanos de baixo peso molecular, no processo de craqueamento catalítico, é discutível. Mole & Anderson (4) sugerem que cátions zinco catalisam a retirada de hidrogênio das moléculas de propano na conversão deste hidrocarboneto, sobre zeólitas ZSM-5 trocadas com zinco. Ono et alii. (3) concluíram que os sítios ácidos são responsáveis pela ativação dos alcanos que são craqueados, e que os cátions zinco são completamente efetivos para a transformação de olefinas intermediárias em aromáticos. Kanai & Kawata (6), entretanto, indicam que a aromatização de n-hexano, envolve a desidrogenação do n-hexano a n-hexeno e dos produtos intermediários oligomerizados a aromáticos. Neste caso, tanto o ZnO como os sítios ácidos da zeólita (H-ZSM-5) tomam parte na ativação do n-hexano.

No presente trabalho, o craqueamento de n-hexano sobre zeólitas Y ultraestáveis contendo zinco, é utilizado para avaliar a formação de aromáticos em função do teor de metal na zeólita.

2. EXPERIMENTAL

A zeólita NaY, com razão sílica-alumina de 5,0 , foi convertida para a forma amônio, usando-se o procedimento descrito em Sousa-Aguiar et alii. (7). Os cátions zinco foram trocados ionicamente na zeólita, utilizando-se uma solução aquosa de cloreto de zinco. As zeólitas sofreram, então, calcinação sob atmosfera de vapor, a 600°C por uma hora.

O teste de craqueamento do n-hexano, a fim de avaliar as zeólitas, foi realizado num reator de vidro, com diâmetro interno de 6 mm. Aproximadamente 0,33g de zeólita, com granulometria de 60 a 115 mesh, foi utilizada em cada teste. A amostra foi ativada sob fluxo de nitrogênio por aquecimento até 400°C, com incrementos de 100°C a cada 5 min, e

então, até 500°C, permanecendo nesta temperatura por 30 min. Antes do pré-tratamento, foi feito um "by-pass" do reator e o fluxo de nitrogênio foi dirigido através de um saturador, mantido a 0°C, contendo n-hexano. Após 15 min, o reagente foi analisado por cromatografia em fase gasosa.

Após a etapa de ativação, a corrente contendo n-hexano foi passada através do leito catalítico, à temperatura de 470°C . Seu fluxo foi mantido em 10 ml/min. Após o início da reação, a atividade foi determinada pela análise dos produtos gasosos, usando-se um cromatógrafo (Van Den - 5890), acoplado em linha com a unidade do teste catalítico, operado na faixa de - 20°C a 170°C, utilizando-se uma coluna capilar 5% fenilmetilsilicone, 50m x 0,2mm x 0,5µm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela I apresenta as principais características das zeólitas que foram avaliadas. Observa-se que o teor em Na₂O foi o mesmo para todas as zeólitas contendo zinco, bem como o valor da constante da cela unitária (A₀). A cristalinidade também se manteve praticamente inalterada após a calcinação.

Tabela I - Principais características das zeólitas.

NÚMERO DA AMOSTRA	ZnO (%)	Na ₂ O (%)	CRISTALINIDADE (%)	A ₀ (Å)
1	4,43	3,87	98	24,67
2	2,64	3,84	108	24,67
3	0,90	3,87	105	24,66
4	0	3,90	99	24,56

Os resultados de atividade e conversão, para as diferentes zeólitas, são apresentados na tabela II. Como relatado por Abbot & Wojciechowski (8), embora, em certos casos, a conversão total devido ao craqueamento térmico (500 °C), seja de apenas 1%, a distribuição de produtos das reações térmicas é notavelmente diferente da distribuição de produtos devido aos processos catalíticos iniciais. Este fato pode ter um impacto significativo na interpretação das seletividades iniciais. Portanto, um teste em branco, a 470 °C, usando-se sílica inerte, foi realizado. Como a conversão foi menor do que 0,15 %, pode-se dizer que a influência na

seletividade, devido ao craqueamento térmico, é desprezível.

Tabela II - Conversão do n-hexano (T=470°C, WHSV=0,44g/gzeol.h) para 24 min de reação.

NÚMERO DA AMOSTRA	ZnO (%)	CONVERSÃO (% molar)	ATIVIDADE (μmol/gzeol.h)
5	silica inerte	0,13	0,11
4	0	11,07	8,96
3	0,90	10,97	8,89
2	2,64	9,91	8,00
1	4,43	10,80	8,73

Além disso, já que o mesmo nível de conversão foi atingido, os resultados de seletividade podem ser comparados, como são mostrados na tabela III. Nessa tabela, a seletividade para os diferentes produtos do craqueamento foi definido de acordo com Kitagawa et alii. (9).

Tabela III - Seletividade em produtos.

PRODUTOS (% molar)	ZnO (%)			
	0,0	0,90	2,64	4,43
CH ₄	1,20	1,28	1,38	1,45
C ₂	3,76	3,91	4,17	3,81
C ₂ =	3,66	3,82	3,95	4,27
C ₃	28,81	27,63	25,70	24,51
C ₃ =	40,79	40,26	40,73	41,69
C ₄ (total)	16,61	16,69	16,74	5,45
C ₅ (total)	4,50	4,42	4,47	3,89
aromáticos	1,20	3,24	4,98	7,72

Observa-se claramente, que os aromáticos aumentam com o crescente teor de zinco na zeólita. Aparentemente o zinco está agindo como um agente desidrogenante, aumentando os aromáticos por desidrogenação de

naftênicos, como relatado para zinco-ZSM-5 (3,6). Há, também, uma indicação que o metal toma parte na ativação das parafinas, desidrogenando n-hexano a n-hexeno. De fato com o aumento do teor de zinco, a acidez de Brønsted da zeólita diminui, diminuindo assim, a reação de craqueamento, que conduziria à formação de propano. Podemos ainda verificar, pela tabela III, que o propano é formado numa quantidade muito menor do que o propeno, o que pode ser explicado por uma menor taxa de transferência de hidrogênio nas zeólitas ultraestáveis. Nestas zeólitas, os íons carbênio produzidos por craqueamento de olefinas C₆, em sítios de Brønsted, podem desorver como propeno (10). Contudo, a formação de aromáticos aumenta, o que pode ser explicado ao se considerar o mecanismo descrito na figura 1.

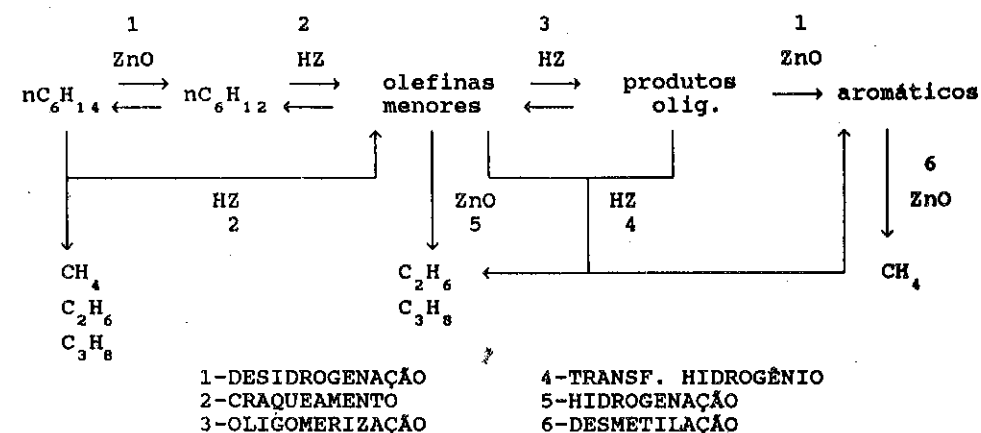


Figura 1 : Mecanismo de formação de aromáticos sobre zeólitas Y ultraestáveis contendo zinco.

Com a quantidade de hidrogênio produzida, estimada com a ajuda de um balanço de massa, pôde ser calculada a razão de produção de hidrogênio, definida como moles de H₂ produzidos por moles de n-hexano consumidos (6), que foi colocada num gráfico contra a seletividade em aromáticos, sendo mostrada na figura 2.

Uma reta com inclinação de 3,5 é obtida neste gráfico aparentemente indicando que os aromáticos são somente formados por um mecanismo de

desidrogenação de naftênicos e que a formação de aromáticos por transferência de hidrogênio é desprezível. Desde que já há formação de aromáticos na zeólita que não contém zinco, a transferência de hidrogênio não pode ser completamente descartada. Entretanto, a formação de aromáticos por transferência de hidrogênio, provocaria uma diminuição da inclinação da reta obtida.

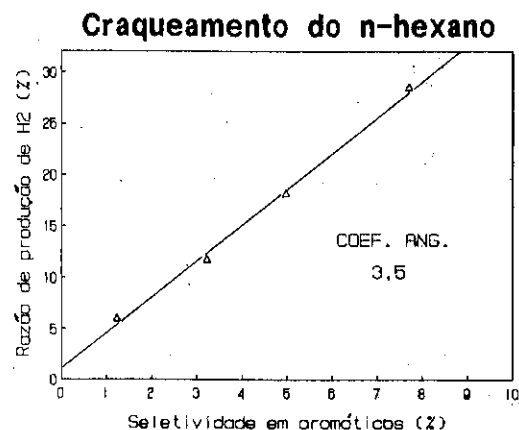


Figura 2 : Razão de produção de hidrogênio

Assim, uma inclinação menor do que 3,0 deveria ter sido observada. Hidrogênio suplementar está, certamente, sendo produzido, compensando a reação de transferência de hidrogênio. Este hidrogênio poderia ter sido gerado pelas parafinas, por desidrogenação e ou formação de coque, sendo ambas as reações catalisadas por sítios zinco.

Ainda deve ser notado que, para zero por cento de seletividade em aromáticos, os quais são produtos secundários da reação de craqueamento, obtém-se uma razão de produção de H₂ próximo de 1. Isto poderia indicar que os sítios zinco estariam desidrogenando o n-hexano, no estágio inicial da reação, produzindo assim, um mol de hidrogênio e de n-hexano, como foi proposto anteriormente.

A tabela IV apresenta a distribuição de aromáticos para diferentes teores de zinco. Pode ser verificado que, para a zeólita USY, xilenos são predominantes, enquanto que, para as amotras que contêm zinco, a

Tabela IV - Distribuição de aromáticos.

AROMÁTICOS (%)	ZnO (%)		
	0,0	0,90	4,43
benzenos	11,40	5,95	11,48
toluenos	24,90	19,17	19,53
xilenos	43,09	37,13	32,34
fração C ₉ +	20,61	37,38	36,35

concentração de xilenos cai com o crescente teor de zinco. Por outro lado, a formação de benzeno aumenta, quando aumenta o teor de zinco na zeólita. Novamente, considerando que os sítios zinco são efetivos, xilenos podem sofrer desmetilação sobre estes sítios (3,6), produzindo benzeno e metano. De fato, a seletividade em metano aumenta com o aumento do teor de metal na zeólita.

4. CONCLUSÕES

A avaliação de zeólitas Y ultraestáveis, contendo zinco, mostrou que :

- (a) o zinco promove a formação de aromáticos, aparentemente por desidrogenação de produtos intermediários oligomerizados ;
- (b) há indicações de que o zinco estaria participando da etapa de ativação da reação de craqueamento, por desidrogenação de n-hexano a n-hexeno ;
- (c) o zinco poderia estar promovendo a desmetilação de xilenos, uma vez que a seletividade em metano aumenta e a seletividade em xilenos diminui com o aumento do teor de zinco.

5. BIBLIOGRAFIA

1. CORMA, A. Application of zeolites in fluid catalytic cracking and related process. P. A. Jacobs and R. A. van Santen (editors), Zeolites : Facts, Figures, Future. Elsevier Amsterdam, p.49, 1989.
2. KANAI, J. & Kawata, N. Aromatization of n-hexane over galloaluminosilicate and gallosilicate. Applied Catalysis, 55, p.115-122, 1989.

3. ONO, Y. et alii. Transformation of lower alkanes into aromatics hydrocarbons over ZSM-5 zeolites. Sekiyu Gakkaishi, 30, 2, p.77-88, 1987.

4. MOLE, T. & Anderson, J. R. The reaction of propane over ZSM-5-H and ZSM-5-Zn zeolite catalysts. Applied Catalysis, 17, p.141-154, 1985.

5. SHIBATA, M. et alii. Transformation of propene into aromatics hydrocarbons over ZSM-5 zeolites. Stud. Surf. Sci. Catalysis, 28, p.717-724, 1986.

6. KANAI, J. & Kawata, N. Aromatization of n-hexane over ZnO/H-ZSM-5 catalysts. Journal of Catalysis, 114, p.284-290, 1988.

7. SOUSA-AGUIAR, E. F. et alii. Caracterização de faujasitas ultraestáveis após lixiviação em meio ácido. In : 5^o Seminário Brasileiro de Catálise, Guarujá, 1989. Anais, Rio de Janeiro, IBP, 1989.

8. ABBOT, J. & Wojciechowski, B. W. Catalytic reactions of n-hexane on HY zeolites. The Canadian Journal of Chem. Eng., 66, p.825-830, 1988.

9. KITAGAWA, H. et alii. Transformation of propane into aromatics hydrocarbons over ZSM-5 zeolites. Journal of Catalysis, 101, p.12-18, 1986.

10. HAAG, W. O. & Dessau, R. M. Duality of mechanism for acid-catalysed parafin cracking. In : Proceedings 8th International Congress on Catalysis, Berlin, 1984. vol II, Delhema, Frankfurt, p.305-316, 1984.

ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE ATIVAÇÃO DE CATALISADORES DE Pt/ZEOLITA L PARA A REAÇÃO DE AROMATIZAÇÃO DE N-HEXANO

JAILDES MARQUES BRITTO¹

M. ISABEL PAIS DA SILVA²

RESUMO

Um estudo da influência das condições de ativação nas características e no desempenho do catalisador Pt/KL na reação de aromatização de n-hexano é proposto. As amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Diversas técnicas foram empregadas com o objetivo de caracterizar a deposição da platina sobre o suporte. Os resultados mostram que as temperaturas de calcinação e redução têm influência direta sobre a formação e distribuição dos cristalitos metálicos e conseqüentemente no desempenho desses catalisadores na reação. O uso de temperaturas de ativação mais baixas levaram a melhores dispersões da platina e a desempenhos superiores na aromatização de n-hexano.

ABSTRACT

A study of the influence of activation conditions on the characteristics and performance of Pt/KL catalyst on the n-hexane aromatization reaction, has been proposed. The samples have been submitted to different thermal treatments. Several procedures have been used to characterize the platinum deposition on the support. The results show that the formation and distribution of the metallic cristalits, and consequently catalyst performance are an influence of the calcination and reduction temperatures. The use of lower activation temperature improves platinum dispersion and the performance on the aromatization.

1 QUÍMICO, COPENE E IQ/UFBA

2 ENGENHEIRO QUÍMICO, DSc.; COPENE E EP/UFBA

1. INTRODUÇÃO

Catalisadores convencionais de reforma apresentam baixa seletividade para a aromatização de parafinas, especialmente hexanos e heptanos. Estes catalisadores são bifuncionais e requerem sítios ácidos para catalisar a isomerização estrutural e as reações de desidrogenação. Em geral são constituídos de platina e promotores suportados em alumina.

Recentemente, zeolitas de baixa acidez, têm sido propostas como suporte ativo em catalisadores de reforma. Entre estas, a zeolita L contendo platina tem apresentado melhores resultados. De forma diferente dos convencionais o catalisador Pt/KL promove a reação de aromatização de parafinas usando somente as propriedades dos sítios de platina depositada sobre a zeolita. Para justificar essa monofuncionalidade, uma interação entre a zeolita e o metal é sugerida.

Suportes zeolíticos promovem altas dispersões metálicas em comparação com outros tipos de suporte, mas as condições de ativação dos catalisadores apresentam grande influência nas características texturais, conseqüentemente no desempenho dos mesmos.

Com o objetivo de verificar a influência das condições de ativação nas características e no desempenho deste catalisador na reação de desidrociclicização de n-hexano, as amostras preparadas foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos e caracterizadas por várias técnicas texturais.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos catalisadores

a) Suporte

A preparação dos catalisadores envolveu uma etapa preliminar de tratamento térmico do suporte, zeolita KL, com o objetivo de se reduzir os sítios ácidos de Bronsted existentes. De acordo com a literatura (1) estes promovem reações laterais de craqueamento e isomerização. Dessa forma, a zeolita foi aquecida em mufla até 600°C numa taxa de 30°C/min por 16 horas.

b) Impregnação do suporte

A zeolita KL pré-tratada e saturada em atmosfera de 80% de umidade relativa do ar por cerca de 24 horas, foi colocada em contato com uma solução de cloreto de tetramin platina (II). A técnica utilizada foi a de ponto úmido. O material umedecido pela solução foi submetido a secagem por cerca de 16 horas a 110°C, em estufa. As amostras obtidas apresentaram um teor de platina em torno de 0,5% de platina.

c) Calcinação das amostras

A etapa de calcinação foi realizada em presença de ar em dispositivo que permitiu a abtenção de um leito isotérmico. As temperaturas utilizadas foram 320°C e 450°C selecionadas de maneira a obter-se diferentes estados de dispersão da platina sobre a zeolita.

d) Redução das amostras

A etapa de redução foi realizada no próprio reator sob fluxo de hidrogênio puro nas temperaturas de 320°C e 450°C.

2.2. Caracterização dos catalisadores

a) Quimissorção de hidrogênio

Após o tratamento térmico de ativação, calcinação e redução em cada temperatura específica, os catalisadores foram caracterizados através de quimissorção de hidrogênio por método estático.

b) Microscopia eletrônica

As amostras foram submetidas a microscopia eletrônica de transmissão para determinação de tamanho e textura das partículas de platina.

2.3. Testes catalíticos

Utilizou-se uma massa de 500 mg em reator de aço inox de leito fixo. Após tratamento térmico, o catalisador foi colocado em contato com uma mistura de hidrogênio e n-hexano numa relação molar H₂/n-hexano de 4. Estudou-se o desempenho do catalisador nas temperaturas de 450°C e 500°C e uma pressão atmosférica. Os produtos foram analisados por cromatógrafo em linha por detector de ionização de chama e uma coluna capilar de metil silicone.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. As amostras obtidas são apresentadas na tabela I abaixo:

AMOSTRA	TEMPERATURA	TEMPERATURA	DISPERSÃO	CONVERSÃO		SELET. BENZENO
	CALCINAÇÃO	REDUÇÃO		a	b	
	(°C)	(°C)	(%)	(%)	(%)	(%)
B1	320	320	100	89	100	83
B2	320	450	38	86	99	88
B3	450	320	27	44	54	71
B4	450	450	12	42	47	69

De acordo com Dalla Betta e Boudart(2), a etapa de calcinação executada de forma criteriosa após impregnação e secagem do sólido precursor é determinante para o desempenho do catalisador. Essa etapa envolve a decomposição do sal precursor de platina Pt(NH₃)₄Cl₂ e deve ser conduzida de maneira a produzir uma boa dispersão metálica evitando uma degradação da estrutura zeolítica. A redução direta do precursor leva a formação de aglomerados metálicos e baixas dispersões (3). Além disso, a presença de água dentro do sólido, inevitável sem uma calcinação prévia, favorece a aglomeração da platina, durante a etapa de redução sob o hidrogênio (3).

Com o objetivo de avaliar os efeitos do tratamento térmico sobre o desempenho do catalisador, foram realizados ensaios com diferentes condições de calcinação para uma mesma amostra (B).

A tabela I apresenta as condições de ativação das amostras e os dados de dispersão metálica e de avaliação catalítica.

Para o tratamento térmico, selecionou-se duas temperaturas: uma, próxima a de final de decomposição do sal precursor (320°C) que, foi determinada por DSC e está apresentado na figura I abaixo, e outra consideravelmente superior (450°C).

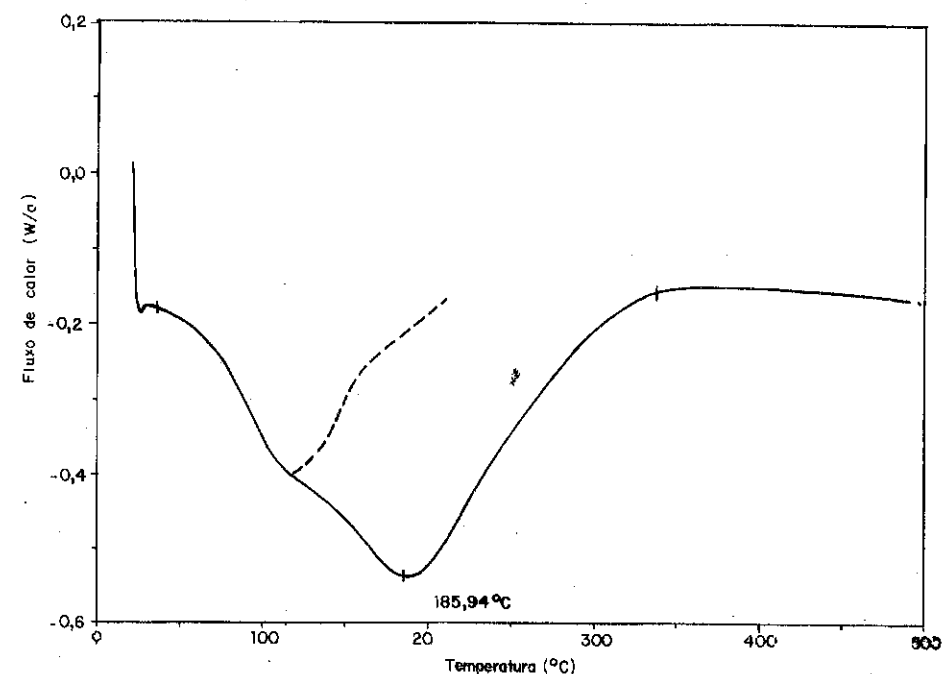


Figura I - Curva de calorimetria diferencial de varredura do sal Pt(NH₃)₄Cl₂ depositado sobre a zeólita L.

De acordo com Deves (4), a decomposição do sal precursor na ausência de oxigênio, promove a redução direta da platina levando a uma sinterização da mesma. Assim, a dispersão metálica é melhorada quando o tratamento térmico é realizado em presença de ar.

Analisando-se os dados apresentados na tabela pode-se afirmar que independentemente da temperatura de redução, as amostras calcinadas a 320°C apresentam desempenho superior aquelas calcinadas a 450°C encontrando-se conversões acima de 80% e seletividade a benzeno também alta, em torno de 80%. Enquanto que as amostras calcinadas a 450°C apresentam, na sua maioria, conversões abaixo de 50% e seletividades a benzeno inferiores a 80%. Observa-se também que as amostras que apresentam baixo desempenho apresentam também baixos valores de dispersão metálica de platina. No entanto, uma relação inversa não pode ser aplicada uma vez que nem todas as amostras apresentaram baixas atividade e seletividade, certamente. Outros fatores além da temperatura de calcinação influenciam na interação metal/zeólita.

Os resultados sugerem de uma forma geral que independentemente da temperatura de calcinação, melhores dispersões são obtidas com a temperatura mais baixa de redução (320°C).

Para avaliar o efeito da temperatura de redução no tamanho dos cristalitos metálicos, as amostras B1 e B2 foram micrografadas por microscopia eletrônica de transmissão e os valores médios de tamanho partícula metálica podem ser encontrados nas figuras IIa e IIb. Observa-se uma faixa de tamanho mais estreita para a amostra B1 (10 a 20 Å) que apresenta uma dispersão total, enquanto que a amostra B2 apresenta um intervalo maior (10 a 40 Å) para uma dispersão metálica em torno de 38%.

O fato de uma amostra que apresenta 38% de dispersão metálica promover uma atividade catalítica igual a apresentada por uma amostra totalmente dispersa, sugere que a faixa de tamanho comum a essas, duas amostras (10 a 20 Å) seria, em particular, a responsável pela atividade na reação de desidrociclicização e ainda que a localização desses cristais promoveriam uma alta seletividade na aromatização. Provavelmente, o processo de preparação e calcinação ao qual foram submetidas as amostras levou a formação de pequenos cristais bem localizados e de fácil acesso às moléculas reagentes.



Figura IIa - Micrografia da amostra B₁



Figura IIb - Micrografia da amostra B₂

Assim, o fato de uma determinada amostra apresentar uma alta dispersão, com cristalitos relativamente pequenos, não implicaria diretamente num desempenho de alta atividade e seletividade; já que fatores como localização e distribuição de tamanho de partículas influem de forma significativa. Mas, pode-se dizer que em geral, amostras bem dispersas tendem a apresentar um bom desempenho enquanto que amostras pouco dispersas tendem a apresentar desempenhos ruins na reação de aromatização de n-hexano.

4. CONCLUSÕES

a) Através de procedimentos de preparação e ativação à temperaturas em torno de 320°C, consegue-se elevadas dispersões em catalisadores do tipo Pt/KL

b) A etapa de calcinação é mais determinante para a formação e localização dos cristalitos metálicos que, a etapa de redução.

c) Temperaturas de calcinação mais elevadas em torno de 450°C promove baixas dispersões e, em geral, baixas atividade e seletividade do catalisador em relação aquelas próximas à 320°C.

d) O tamanho e a localização dos cristalitos metálicos influenciam diretamente o desempenho do catalisador Pt/KL na reação de desidrociclicização de n-hexano, uma vez que determinam a conversão total e a seletividade à formação de benzeno.

e) Temperaturas de redução mais baixas mantêm os cristalitos de platina melhor dispersos, menores e numa faixa mais estreita de tamanho.

f) Nenhuma correlação entre dispersão, distribuição de partículas e atividade catalítica pode ser estabelecida com os dados obtidos.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Besoukhanova, C. et alii; J. Soc. Faraday Trans. I. 77, 1595-1604, 1981.
2. Dalla, Betta & Boudart, M.; Catalysis Proceeding of the International Congress on Catalysis - 1329-4, 1972.
3. Primet, M et alii; Journal of Catalysis 29, 213-223, 1973
4. Deves, J.M.; "Thesis" CNAM, Paris, 1984.

TRANSFORMAÇÃO DO n-HEXANO SOBRE ZEÓLITOS ULTRA-ESTÁVEIS. INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE DESALUMINIZAÇÃO NA ATIVIDADE E SELETIVIDADE

Claudio José A. Mota¹
Chang L. Fong²

RESUMO

Foi estudada a transformação do n-hexano a 370°C sobre zeólitos ultraestáveis de mesmo SAR de rede e teor de sódio residual, desaluminizados por vapor (USY) e (NH₄)₂SiF₆ (DSY). O zeólito USY com espécies de alumínio fora da rede (do inglês, NFA) mostrou-se mais ativo, sugerindo uma maior força ácida. Todavia, o zeólito DSY, sem NFA, mostrou-se mais seletivo a olefinas, C1+C2, C3 e menor desativação por coque. Estes dados podem ser explicados por um modelo mecanístico em que concorram o craqueamento protolítico e a transferência de hidreto.

ABSTRACT

The transformation of n-hexane at 370°C over ultrastable zeolites dealuminated by steam (USY) and (NH₄)₂SiF₆ (DSY) of approximately same structural SAR and sodium oxide content was studied. The USY zeolite with nonframework alumina (NFA) was more active, suggesting a higher acid strength. However, DSY, without NFA, was more selective toward olefins, C1+C2, C3 and showed lower coke deactivation. These data can be explained taking into account a mechanistic model involving protolytic cracking and hydride transfer reactions.

1. INTRODUÇÃO

O uso de zeólitos como ingredientes ativos em catalisadores de craqueamento proporcionou significativas melhoras ao processo, como a redução do coque, aumento de atividade e conversão a gasolina (1). Entretanto, novos avanços têm sido constantemente procurados no sentido de preparar zeólitos ainda mais seletivos que propiciem menor produção de coque e maior produção de gasolina de alta octanagem. Por processos hidrotérmicos de desaluminização do zeólito Y inicial, no sentido de aumentar a razão sílica/alumina (SAR) da rede cristalina, obtêm-se o zeólito Y ultra-estável que propicia uma redução na produção de coque e aumento de octanagem da gasolina (2). Outros processos de desaluminização são também conhecidos, sendo o processo de desaluminização com (NH₄)₂SiF₆ um dos mais importantes pois propicia o aumento do SAR de rede pela retirada do alumínio e substituição isomórfica por silício (3). O resultado é que obtém-se um zeólito mais perfeito, com poucos defeitos estruturais. Outra marcante diferença entre o zeólito desaluminizado hidrotermicamente é por

¹ Eng. Químico, Químico Petróleo, DICAT/SEDEC - CENPES/PETROBRÁS

² Técnico Químico, Analista, DICAT/SEDEC - CENPES/PETROBRÁS

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ é que no primeiro há a formação de espécies de alumínio fora da rede cristalina (do inglês, NFA), enquanto no último, devido ao processo proceder-se em meio aquoso, há a solubilização das espécies de alumínio retiradas da rede, e conseqüentemente o zeólito final fica isento de NFA. Devido a isto, tem sido relatado na literatura que estes zeólitos apresentariam menor produção de coque e mais gasolina (4,5).

De outro lado alguns artigos relatam que o zeólito desaluminizado por $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ sem NFA apresenta menor atividade para conversão de isobutano e n-hexano comparados a zeólitos USY desaluminizados hidrotermicamente (6,7). Todavia, praticamente nenhum dado comparativo de seletividade entre dois tipos de zeólito foi relatado.

Os objetivos deste trabalho são estudar a transformação do n-hexano sobre zeólitos desaluminizados hidrotermicamente e por $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ de aproximadamente mesmo SAR estrutural e teor de óxido de sódio residual para verificar a influência do método de desaluminização, particularmente a presença de NFA, nas propriedades catalíticas, em especial seletividades.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os zeólitos foram preparados a partir de um NH_4Y original com SAR 5 e teor de óxido de sódio residual de 4,0 % em peso. A desaluminização hidrotérmica (zeólito USY) foi realizada a $600^\circ\text{C}/30\text{min}$ com 100% de vapor. A desaluminização com $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (zeólito DSY) foi feita segundo procedimento descrito na literatura (8). Antes da realização dos testes catalíticos, os zeólitos foram trocados com solução 1M de NH_4Cl a 100°C para redução do teor de sódio. Foram também calcinados em mufla com circulação de ar seco através de uma programação de temperatura; 150°C (30 min) -- 350°C (30 min) -- 550°C (2 h). Este tratamento não alterou significativamente os valores de cristalinidade e SAR de rede.

Os resultados de atividade e seletividade catalítica foram realizados em um reator de leito fixo em fluxo contínuo. Os zeólitos foram previamente prensados e peneirados, recolhendo-se a fração entre 42-115 mesh. Nesta faixa, não há problemas relacionados a perda de carga na unidade, bem como problemas difusivos. A massa de zeólito usada foi adequada para cada experimento, no sentido de controlar-se a conversão desejada, até um máximo de 10%. O zeólito foi inicialmente tratado no reator, com fluxo de 38 ml/min de nitrogênio, a 500°C por 30 minutos. A seguir, abaixou-se a temperatura para 370°C e desviou-se o fluxo de nitrogênio para um saturador mantido em banho de gelo, contendo n-hexano. Nestas condições o fluxo gasoso de saída do saturador tem um percentual molar de cer-

ca de 6% em n-hexano. O efluente gasoso do reator foi analisado em linha por cromatografia em fase gasosa usando-se coluna capilar de 50 metros, 0,2mm de diâmetro e 0,5 microns de espessura de fase de 5% fenilmetilsilicone. Para separação dos produtos (metano até aromáticos em C9) utilizou-se uma programação de temperatura sub-ambiente com -20°C por 1,4 minutos seguido de aumento progressivo a $50^\circ\text{C}/\text{min}$ até 170°C por mais 4,2 minutos. A primeira injeção foi feita após 5 minutos do início da passagem de n-hexano. Para acompanhamento da desativação por coque, realizou-se análises progressivas a maiores tempos totais de corrida.

O cálculo da atividade do zeólito foi medida, considerando-se um modelo cinético de pseudo primeira ordem, que já foi previamente relatado na literatura de se adequar ao craqueamento de n-hexano e outras parafinas (9,10).

$$\ln(1-x) = -k \cdot \frac{m}{F} \quad (1)$$

x: conversão
k: velocidade específica expressa em (g.min/l)
F: fluxo volumétrico (l/min)
m: massa de catalisador previamente seco por 1 noite a 120°C (g)

Para cálculo das seletividade, foram utilizados os rendimentos mássicos de cada produto, divididos pela conversão total:

$$\text{SM}_i = \frac{x_i}{x} \cdot 100\% \quad (2)$$

SM_i: seletividade mássica do produto i
x_i: rendimento mássico do produto i
x: conversão mássica total.

A desativação por coque foi estimada através da equação de Voorhies (11), medindo-se a conversão a maiores tempos de corrida.

$$x = A \cdot t^{-n} \quad (3) \text{ equação de Voorhies}$$

x: conversão
A: constante
t: tempo de corrida
n: constante de desativação

Os espectros de infra-vermelho (IV) para determinação de SAR de rede e região de hidroxilas foram tirados em um espectrômetro Perkin-Elmer 283 B.

Para medidas de SAR de rede foi utilizado procedimento previamente

descrito na literatura (12). Os espectros de IV das hidroxilas dos zeólitos foram tirados em pastilhas auto-suportadas, pré-tratadas a 200°C até vácuo 10⁻⁵ torr.

As medidas de difração de raios X foram feitas em um difratômetro Philips PW 1730. As cristalinidades referem-se a um padrão NaY com SAR 5.

3. DISCUSSÃO E RESULTADOS

A caracterização dos zeólitos encontra-se na tabela 1.

TABELA 1 - Caracterização dos zeólitos

ZEÓLITO	CRISTALINIDADE	A _o (nm)	Na ₂ O %	SAR (IV)
USY	90	2,454	0,5	9
DSY	101	2,455	0,3	8,5

Foram tirados espectros de IV para verificar a presença de NFA (fig. 1 e 2). Pode-se verificar que no DSY não há a presença de NFA (somente picos de hidroxilas estruturais a 3650 e 3550 cm⁻¹ e silanol a 3750 cm⁻¹).

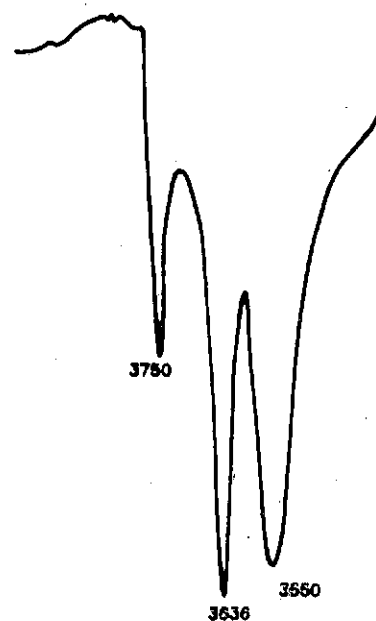


Fig. 1 - IV Região OH
DSY

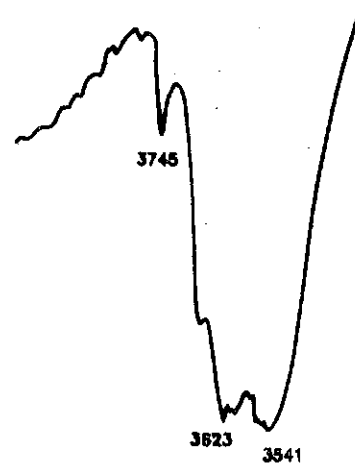


Fig. 2 - IV Região OH
USY

A figura 3a mostra a dependência de pseudo-primeira ordem para a reação de transformação do n-hexano em ambos zeólitos. Pelo coeficiente angular pode-se estimar o valor de k. A tabela 2 mostra estes valores:

TABELA 2 - Coeficiente angular (k) das retas de pseudo-primeira ordem

ZEÓLITO	k(g.min/l) . 10 ³	coef. correlação (r)
USY	49	0,98
DSY	19,7	0,96

Assim, pode-se verificar que o zeólito DSY desaluminizado por (NH₄)₂SiF₆, sem apresentar NFA mostrou-se menos ativo para a transformação do n-hexano.

A transformação do n-hexano a 370°C mostrou a formação de produtos desde metano até aromáticos em C₉. Todavia, nem todos os produtos apresentaram variações significativas quando da mudança do zeólito. Para cálculo das seletividades mássicas iniciais, usou-se o procedimento descrito na literatura (13), extrapolando-se o coeficiente linear (seletividade a 0% de conversão) da parte linear das curvas de seletividade mássica contra conversão. O erro estimado no valor de medidas de seletividade é de cerca de 5-10% do valor medido. A tabela 3 mostra os valores de seletividade mássica inicial dos produtos ou classes de produtos que apresentam variações significativas com o tipo de zeólito empregado:

TABELA 3 - Seletividade mássica² inicial de produtos transformação do n-hexano a 370°C

ZEÓLITO	C1+C2	C3	C6(ISO)	OLEFINAS	n (VOORHIES)
USY	2,9	54,6	22,4	26,4	0,18
DSY	3,8	64,6	20,0	33,8	0,09

Pelos dados de seletividade mássica inicial, pode-se verificar que existem significativas diferenças entre os produtos de transformação de n-hexano a 370°C sobre os dois tipos de zeólitos. Assim, o zeólito DSY sem NFA apresentou maior seletividade inicial a produtos mais leves como metano, etano, eteno, propano, propeno, bem como uma maior seletividade inicial a olefinas e uma menor tendência de desativação por coque. Por outro lado, o zeólito USY com NFA apresentou uma maior seletividade inicial a isomerização e uma maior tendência a desativação por coque.

O resultado de atividade está bastante coerente com a literatura que tem relatado uma menor atividade para o zeólito desaluminizado por (NH₄)₂SiF₆ frente ao craqueamento de parafinas, comparado a um zeólito

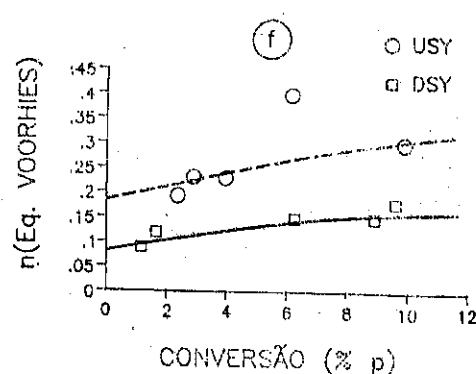
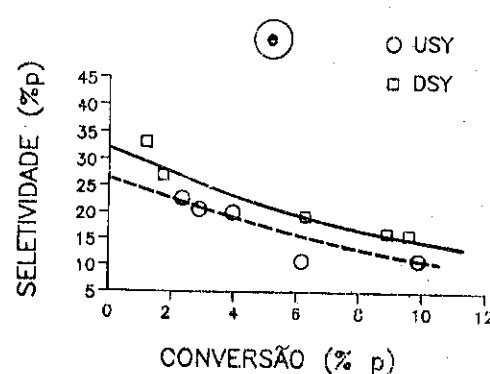
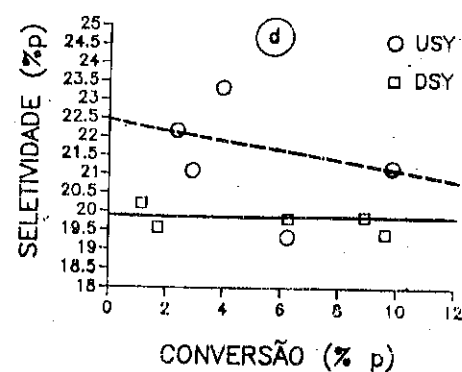
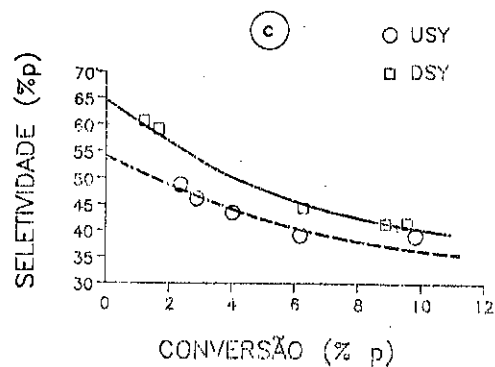
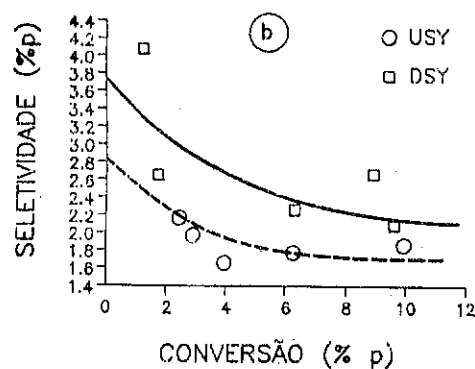
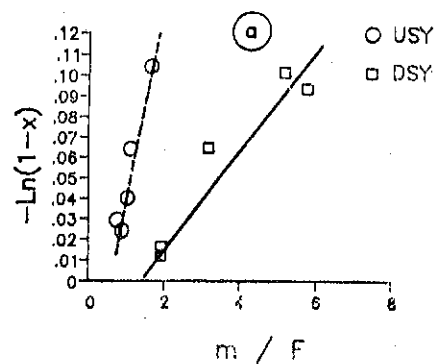


FIGURA 3 - (a) velocidade específica (b) $C_1 + C_2$ (c) C_3 (d) C_6 (iso) (e) olefinas (f) desativação por coque.

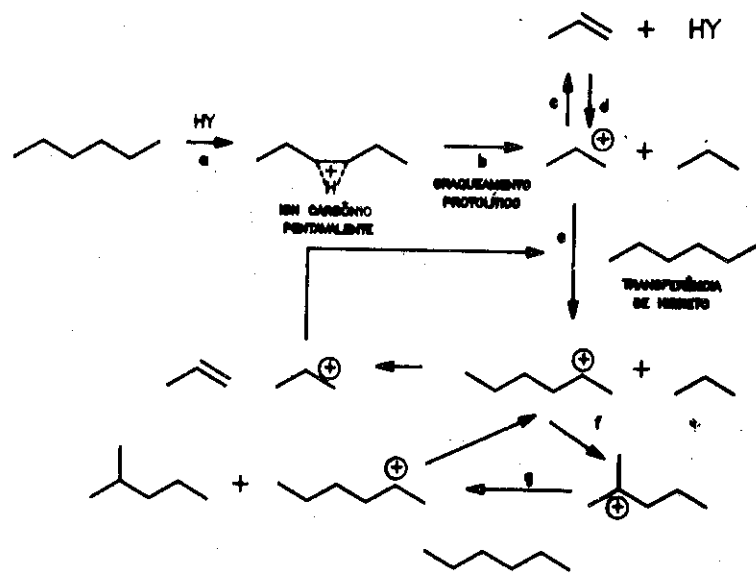
desaluminizado por vapor (6, 7), sugerindo que o zeólito USY possui sítios ácidos de maior força. Entretanto, os dados de seletividade não parecem satisfazer preceitos estabelecidos na literatura corrente. É dito que sítios ácidos mais fracos favoreceriam reações de isomerização e que sítios mais fortes favoreceriam reações de craqueamento (14). Porém, esta afirmativa não leva em consideração os possíveis mecanismos envolvidos neste tipo de reação nem muito menos, faz menção se este tipo de comportamento seria válido somente em um estado estacionário. Ou seja, a moderadas ou altas conversões onde haveria um completo recobrimento da superfície do catalisador por intermediários reacionais. Nas etapas iniciais (baixas conversões), onde não deve haver um total recobrimento da superfície do catalisador por intermediários reacionais, pode ser que esta afirmativa não seja completamente válida. A menos que se possa entender melhor os mecanismos e intermediários envolvidos.

Recentemente, por estudos de infra-vermelho e ressonância magnética nuclear de 2H sobre a troca hidrogênio-deutério entre zeólitos Y deuteros e alcanos terciários (15) pudemos esclarecer o envolvimento de íons carbônio pentacoordenados nas etapas iniciais de formação de carbocátions sobre zeólitos. Assim, o zeólito é capaz de atacar as ligações σ de alcanos. Verificamos também, que o zeólito USY com NFA mostrou-se mais reativo a reação de troca, comparado ao DSY sem NFA, sugerindo mais uma vez, uma maior força ácida para este zeólito. Outras evidências para o envolvimento de íons carbônio pentacoordenados tem sido relatado por Lombardo e colaboradores analisando os produtos iniciais de craqueamento de isobutano e neopentano sobre zeólito Y (16, 17). Assim, o íon carbônio formado pode quebrar-se liberando uma molécula de hidrogênio ou alcano (craqueamento protolítico) e gerando um íon carbênio menor, que dentre outros processos possíveis pode: liberar um próton de volta ao zeólito, formando uma olefina e regenerando o sítio ácido ou atacar uma outra molécula de alcano da carga (em excesso a baixas conversões), por reação de transferência de hidreto para formar uma outra molécula de alcano menor e um íon carbênio mais estável, o qual pode realizar diversos processos como isomerizar, craquear, etc. (fig. 4).

Assim, a concorrência entre as etapa c de regeneração do sítio ácido e formação de olefina, e a etapa e de transferência de hidreto serão governadas pela força do sítio ácido. Sítios ácidos mais fracos, tenderiam a diminuir a vida média do íon propil carbênio, favorecendo a etapa c de formação de olefina. De outro lado, sítios ácidos de maior força, tenderiam a aumentar a vida média do íon propil carbênio favorecendo a etapa e de transferência de hidreto.

Figura 4

ESQUEMA MECANÍSTICO



Em estudos anteriores sobre a isomerização do n-hexano, pudemos observar um controle desta reação pela capacidade de transferência de hidreto do zeólito (18, 19). Assim, parece lógico que o zeólito USY tenha maior seletividade inicial a isomerização, já que por ter sítios ácidos mais fortes, podendo estabilizar melhor, ou aumentar a vida média do íon propil carbênio, favorece reações de transferência de hidreto que por sua vez favorecem reações de isomerização. De outro lado, metano, C2, C3 e olefinas, favorecidos no zeólito DSY podem ser explicados pelo mesmo tipo de argumento. Devido a menor força ácida dos sítios, o íon propil carbênio não é tão bem estabilizado neste zeólito, o que diminui a sua vida média favorecendo a reação de eliminação de proton para o zeólito gerando uma olefina e regenerando o sítio ácido. O ataque do zeólito em outras ligações C-C e subsequente quebra do íon carbênio formado poderia gerar moléculas de metano, etano e eteno, explicando também a maior seletividade

de a estes produtos. Finalmente, a menor desativação por coque do zeólito DSY também é consistente com a menor tendência deste zeólito a reações de transferência de hidreto. Um dos mecanismos clássicos de formação de coque é o que envolve a condensação e aromatização por transferência de hidrogênio (hidreto) de olefinas e cicloparafinas (1). Assim, uma vez que este zeólito possui uma menor tendência para reações de transferência de hidreto, haveria também uma menor tendência a desativação por coque.

O efeito da NFA em modificar as propriedades catalíticas de zeólitos ultraestáveis ainda não está bem claro. Em trabalho anterior, encontramos um aumento da atividade para o craqueamento de n-hexano com a retirada parcial de NFA, que estaria neutralizando alguns sítios ácidos (20). No presente estudo, verificamos que a presença da NFA parece aumentar a força dos sítios ácidos. Todavia, os zeólitos desaluminizados por $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ também apresentam um forte gradiente de SAR, tendo a superfície do cristal poucos sítios, porém com maior força enquanto o interior possui muitos sítios porém com menor força ácida (21), o que poderia estar contribuindo também para uma menor atividade e diferente seletividade do zeólito DSY. Entretanto, parece existir dois tipos de efeitos da NFA: um no sentido de aumentar a força ácida do zeólito, provavelmente por interações Bronsted/Lewis entre a NFA e as hidroxilas ácidas estruturais, e outro no sentido de neutralizar ou bloquear alguns sítios, diminuindo a acidez total.

4. CONCLUSÕES

A transformação do n-hexano a 370°C sobre zeólitos desaluminizados por vapor (USY) com NFA e por $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (DSY) sem NFA, de mesmo SAR de rede e teor de sódio residual mostrou que o primeiro tem maior atividade, sugerindo uma maior força ácida para o USY. Todavia, o zeólito DSY mostrou-se mais seletivo a olefinas, C1+C2, C3 e com menor tendência a desativação por coque enquanto o zeólito USY mostrou-se mais seletivo a isomerização. Estes dados podem ser explicados por um mecanismo que envolve o ataque do zeólito a ligações σ do alcano com formação e posterior quebra do íon carbênio pentacoordenado (craqueamento protolítico), e a transferência de hidreto entre um íon carbênio adsorvido e uma molécula de alcano da carga. Assim, quanto maior a força ácida do zeólito, maior a vida média dos intermediários íons carbênio adsorvido e maior o favorecimento de reações de transferência de hidreto, com conseqüente aumento de seletividade dos produtos por ela influenciados, como isomerização e coque. O efeito da NFA nas propriedades de zeólitos ultraestáveis ainda não está bem claro. Parece que tanto ela pode aumentar a força dos sítios

como pode neutralizar alguns sítios, diminuindo a acidez total.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a R. Martins e A. Saavedra da DICAT/SEDEC pelas medidas de infra-vermelho e difração de raios-X respectivamente. A DIQUIM/SEQUIM pelas análises químicas dos zeólitos.

5. REFERÊNCIAS

1. VENUTO, P.B. & HABIB Jr., E.T. - Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts. New York, Marcel Dekker inc. 1979. 156p.
2. SCHERZER, J. - Octane-Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects. Catal. Rev. - Sci. Eng., 31(3), 215-354 (1989).
3. SKEELS, G.W. et alii - Hydrocarbon Conversion Using Silicon Substituted Zeolite Compositions - US pat. 4836911 (1989).
4. LETZSCH, W. S. et alii - Advanced Zeolites Used in FCC Catalysts Boost Motor Octane Number - Oil & Gas J. 57-63 (1988).
5. LETZSCH, W. S. et alii - New LZ-210 Zeolites Produce Superior FCC Performance - Petróle Information, 119-121 (1987).
6. BEYERLEIN, R. A. et alii - Influence of Framework and Nonframework Aluminum on the on the Acidity of High Silica Proton Exchanged FAU-Framework Zeolites - J. Phys. Chem. 92, 1967-1970 (1988).
7. CARVAJAL, R. et alii - The Role of Polyvalent Cations in Developing Strong Acidity: A Study of Lanthanum-Exchanged Zeolites - J. Catal. 125, 123-131 (1990).
8. GARRALON, G. et alii - Faujasites Dealuminated with Ammonium Hexafluorsilicate: Variables Affecting the Method of Preparation. Zeolites 8, 268-272 (1988)
9. ANDERSON, M. W. et alii - Zeolites Treated with Silicon Tetrachloride Vapour. Part 5. Catalytic Cracking of n-Hexane. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 85(8), 1945-1962 (1989).
10. KEIR, D. et alii - Catalytic Activity of Differently Prepared Fully Exchanged Lanthanum Y zeolites. Zeolites 8, 228-231 (1988).
11. MAGNOUX, P. et alii - Coking, Ageing and Regeneration of Zeolites. II. Deactivation of HY Zeolites During n-Heptane Cracking - J. Catal. 106, 235-241 (1987).
12. SOHN, J.R. et alii - Determination of Framework Aluminium content in Dealuminated Y-Type Zeolites: A Comparison Based on Unit Cell Size and Wave Number of I.R. Bands - Zeolites 6, 225-227 (1986).
13. WOJCIECHOWSKI, B.W. - Using Kinetics to Study Intermediates in Acid

Catalysed Reactions on Solids - Reviews of Chemical Intermediates 8, 21-51 (1987).

14. WOJCIECHOWSKI, B. W. & CORMA, A. - Catalytic Cracking. Catalysis, Chemistry and Kinetics. New York, Marcel Dekker inc, 1986, cap. 2.
15. MOTA, C. J. A. & Martins, R. L. - Hydrogen - Deuterium Exchange between Zeolite Y and 3-Methylpentane - J. Chem. Soc., Chem. Commun. 171-173 (1991).
16. LOMBARDO, E. A. et alii - The Mechanism of Neopentane Cracking over Solid Acids - J. Catal. 110, 171-183 (1988).
17. LOMBARDO, E. A. & HALL, W. K. - The Mechanism of Isobutane Cracking over Amorphous and Crystalline Aluminosilicate - J. Catal. 112, 565-578 (1988).
18. MOTA, C. J. A. & LAM, Y. L. - Catalytic Isomerization of n-Hexane and the Formation of Branched Paraffins in Industrial FCC Naphthas. H. Lovink & L. A. Pine IN: The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation, Paris, Technip, 1990, pag 229.
19. MOTA, C. J. A. & LAM, Y. L. - Catalytic Isomerization of n-Hexane over Different Zeolites and the Formation of Branched Paraffins in Industrial Naphthas. IN: Simpósio Iberoamericano de Catálise. 12. Rio de Janeiro, 1990. Anais, Rio de Janeiro, IBP, 1990. pag 515-526.
20. MOTA C. J. A. et alii - Influência da Alumina fora da Rede na Transformação de n-Hexano sobre Zeólitos Ultraestáveis. IN: Seminário Brasileiro de Catálise. 5 Guarujá, 1989. Anais, Rio de Janeiro, IBP, 1989. pag 173.
21. WANG, Q. L. et alii - Dealumination of Y Zeolite with Ammonium Hexafluorosilicate: A SIMS-XPS Study of the Aluminum Distribution - Zeolites 10. 703-706 (1990).

CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE FAUJASITAS

- José M. M. Ferreira¹, Jorge Gusmão¹, Luiz F. Álvaro¹, Marcelo S. Barboza¹
 • Yiu L. Lam², Oscar R. Chamberlain², Eduardo F. Souza Aguiar², Mauri J. B. Cardoso²

RESUMO

É proposto um modelo de cristalização da zeólita NaY em três etapas: nucleação ou tempo de indução, crescimento cristalino e terminação.

Caracterizou-se a evolução da composição química global da fase sólida por FRX, da superfície por XPS e a cristalinidade por DRX, desde o hidrogel amorfo até os cristais de NaY.

Observou-se um tempo de indução, entre 1 e 2 h, associado à transformação do hidrogel primário no precursor de NaY.

Desenvolveu-se um modelo cinético considerando a taxa de crescimento do volume cristalino diretamente proporcional à área dos cristais exposta ao meio reacional. Com base no modelo cinético, obtiveram-se as taxas de crescimento cristalino isotérmico na faixa de 70 a 110°C, com uma energia de ativação de 50 kJ/mol.

Na etapa de terminação, o meio ambiente apresenta propriedades difusivas ou gradientes de concentração que o distinguem do sistema de partida. Consequentemente, há um desvio do modelo a partir de 90% de cristalinidade. Esse desvio também está de acordo com um enriquecimento em sílica da superfície externa de NaY final, conforme demonstrado por XPS.

ABSTRACT

One proposes a model for the crystallization of NaY in three steps: nucleation or induction time, crystal growth and termination.

Samples were collected along the synthesis from the amorphous hydrogel to the final NaY. The chemical composition, surface composition and crystallinity of these samples were measured by XRF, XPS and XRD, respectively.

An induction time ranging from 1 to 2 hours was associated to the transformation of the primary hydrogel into the precursor of the NaY.

One has devised a kinetic model that considers the rate of crystal growth proportional to the NaY surface exposed to the reaction medium. Based on this model, the rates of isothermal crystal growth were obtained in the temperature range 70-110°C, and an activation energy was calculated

1. Gerência de Tecnologia, Fábrica Carioca de Catalisadores S.A.
2. Divisão de Catalisadores, CENPES/PETROBRÁS

to measure 50 kJ/mol.

In the termination step, the reaction medium next to the surface of the growing crystal presents concentration gradients which differentiate it from the starting system. Therefore, there is a deviation from the model when the crystallinity is greater than 90%. This deviation is in good agreement with a silica enrichment of the external surface of the final NaY, as was demonstrated by XPS.

1. INTRODUÇÃO

Sendo a zeólita Y o principal ingrediente dos catalisadores de craqueamento, percebe-se a relevância de se conhecerem os fundamentos de sua síntese. Apesar de ser um processo bastante estudado [1-5], muitas questões sobre a síntese de faujasitas permanecem, ainda, sem resposta ou são inconclusivamente abordadas. A natureza, estrutura e modo de ação dos vários intermediários da reação não são de todo conhecidos.

O processo de cristalização pode ser dividido em três etapas: o tempo de indução, o crescimento cristalino e a terminação.

O tempo de indução corresponde à etapa de nucleação com participação da solução. Especula-se sobre a formação de ânions de aluminossilicato organizados [6], surgimento de estruturas com alguma organização [1], estabelecimento de equilíbrio químico entre as fases sólida e líquida [7,2].

Ao contrário da etapa de indução, onde as espécies presentes são de difícil caracterização e identificação, o surgimento da fase cristalina torna esta etapa muito estudada [1,4,7,8].

O crescimento dos cristais é fisicamente limitado pelo consumo dos reagentes da mistura de síntese. Desta forma, ao se converter, quase totalmente, a fase amorfa em cristalina, a taxa de crescimento é retardada e atinge-se a etapa de terminação [4,7].

Kacirek e Lechert [4,8] estudaram a cinética de cristalização da zeólita Y com e sem semente, sendo estas constituídas por cristais de NaX. Desenvolveram um modelo matemático, com cinética de terceira ordem, supondo o aumento de volume de partículas proporcional à superfície livre dos cristais. Por esse modelo o tempo de cristalização é diretamente proporcional ao número de núcleos, mas inversamente proporcional a seu tamanho. Esses autores encontraram 12 kcal/mol para a energia aparente de ativação do crescimento cristalino de NaX e 14 kcal/mol para NaY.

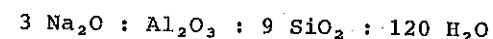
Subotic [1] mostrou que a cinética é de terceira ordem para a cristalização onde as partículas são formadas pelo crescimento de heteronúcleos distribuídos pela fase líquida do sistema reacional no início da cristalização. A cinética foi de quarta ordem quando as partículas eram formadas pelo crescimento de núcleos de cristalização liberados da fase sólida da mistura reacional durante sua dissolução.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntese de NaY

Com o intuito de separar os processos de nucleação e crescimento cristalino, utilizou-se uma semente de cristalização, capaz de induzir e acelerar a formação de núcleos [9,10]. Esta semente foi preparada de acordo com os procedimentos descritos na literatura [11].

A mistura de cristalização foi preparada de acordo com Fahlke et al. [2], utilizando-se a seguinte receita molar:



Após homogeneização da mistura, esta foi transferida para frascos de polipropileno, e estes foram postos a cristalizar em banho termotático, à temperatura desejada (70, 80, 90 e 100°C). A reação a 110°C foi realizada em pequenas autoclaves de aço inox revestidas com teflon.

As amostras recolhidas ao longo do tempo foram filtradas a vácuo, lavadas com H₂O a 70°C correspondente a 3 volumes de torta e secas a 120°C por uma noite.

2.2 Difração de Raio-X (DRX)

Procurou-se quantificar a cristalinidade das amostras em diferentes instantes da cristalização, a partir de 2 h de reação.

As amostras foram analisadas em um difratômetro de raios-X Philips constituído por um goniômetro PW-1820, gerador PW-1729 e unidade de controle PW-1710. Utilizou-se a radiação CuK α ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$) e um monocromador de grafite.

Utilizou-se como padrão a amostra cujo difratograma apresentou a maior área. Determinou-se a cristalinidade das outras amostras dividindo-se os valores das áreas dos respectivos difratogramas pela área do difratograma da amostra padrão. Consideramos a área de um difrato-

grama como a integração dos picos entre 9 e 35.2 θ (velocidade do goniômetro = 0,102 θ /seg.).

O preparo das amostras e as condições de análise estão descritas por Ferreira [13].

2.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Esta técnica foi utilizada para a composição química da fase sólida no curso da cristalização. Utilizou-se um espectrômetro dispersivo Philips PW-1404, com tubo gerador de raios-X de Cr, controlado por um microcomputador através do software X40, fornecido pela Philips. A contagem dos pulsos é feita por um detector proporcional de fluxo, utilizando a mistura P10 (10% de metano em argônio). O preparo da amostra e as condições de análise são descritos por Ferreira [13].

2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Analisou-se a superfície das partículas da fase sólida em um espectrômetro VG Scientific, modelo Escalab MKII. Utilizou-se um anodo de magnésio (radiação MgK $\alpha = 1253,6 \text{ e V}$), operado a 10 kV e 10 mA, como fonte de excitação dos fotoelétrons.

As amostras foram montadas em fita dupla face e a pressão na câmara de análise manteve-se menor que $3 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ durante o experimento [13]. As razões atômicas foram calculadas utilizando-se as seções de choque de Scofield [14].

3. MODELAGEM DO CRESCIMENTO CRISTALINO

A variação do volume cristalino é uma função da temperatura, composição e de uma dimensão característica, que depende da forma do cristal. No sistema estudado consideraremos uma única composição para a mistura de cristalização e outra para NaY final.

Consideraremos que a taxa de variação do volume cristalino seja diretamente proporcional à área dos cristais exposta aos reagentes [4,10] além de depender da temperatura, de acordo com a equação:

$$\frac{\partial V_c(r(t), T)}{\partial t} = K(T) \cdot S_c(r(t)) \quad (I)$$

onde: V_c = volume do cristal; S_c = área do cristal exposta aos reagentes; K = função velocidade de reação; r = dimensão característica do cristal; t = tempo; T = temperatura.

A cristalinidade, $f(t)$, pode ser expressa pela relação:

$$f(t) = 100 \left[\frac{r(t)}{R_c} \right]^3 \quad (II)$$

onde: R_c = dimensão linear característica final do cristal.

$$\text{Como } V_c(r(t)) = a \cdot r^3(t) \quad (III)$$

$$\text{e } S_c(r(t)) = b \cdot r^2(t) \quad (IV)$$

onde as constantes a e b são, respectivamente, o fator volumétrico de forma e o fator superficial de forma.

Substituindo as equações II, III e IV em I, e integrando do tempo de indução ($t = t_I$) a um instante de t , obtemos:

$$f^{1/3} = \frac{Ks(100)^{1/3}}{R_c} \left[t - t_I + \frac{r_0}{Ks} \right] \quad (V)$$

onde r_0 = tamanho médio do núcleo de cristalização.

$$s = b/3a$$

De acordo com Ferreira [13], o termo r_0/Ks é desprezível em função do tipo de semente de nucleação utilizada. Introduzindo esta simplificação na equação V, e considerando a dependência exponencial da função velocidade de reação com a temperatura obtemos:

$$f^{1/3} = \frac{K_0 \cdot s(100)^{1/3}}{R_c} \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \cdot (t - t_I) \quad (VI)$$

onde f = cristalinidade da fase sólida no tempo t ; K_0 = termo pré-exponencial da função velocidade de reação; E_a = energia de ativação da reação; R = constante universal dos gases perfeitos ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$); t_I = tempo de indução.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Levantamento dos Parâmetros Cinéticos: Etapa de Crescimento dos Cristais

Para testar a validade do modelo matemático da cristalização, foram realizadas cinco cristalizações a intervalos de 10°C , entre 70 e 110°C . Estas corridas permitem a quantificação de parâmetros intrínsecos à cristalização, a saber, o tempo de indução, a constante cinética de crescimento e a energia de ativação da reação.

A tabela I apresenta as curvas de cristalização, que podem ser linearizadas, a partir da equação VI, numa reta do tipo $Y=at+b$, na qual:

$$y = f^{1/3} \quad a = K(T) = \frac{K_0 \cdot s(100)^{1/3}}{R_c} \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right]$$

$$b = -K(T) \cdot t_I$$

TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO ($^\circ\text{C}$)									
70		80		90		100		110	
t_c (h)	DRX (%)	t_c (h)	DRX (%)	t_c (h)	DRX (%)	t_c (h)	DRX (%)	t_c (h)	DRX (%)
17	2	8	1	7	3	4	2		
28	10					5	5	3	0
41	38	17	10	12	19	6	8	4	3
53	79	25	38	17	56	7	12	5	6
65	97					8	20	6	14
		36	88	21	88	10	46	7	22
77	99					12	90	8	40
89	96	41	96	25	96	14	100	9	68
						16	95	10,5	91
						18	96		
		48	94			20	97		

Tabela I - Cristalinidade da fase sólida ao longo da síntese em função da temperatura

Estas retas, ajustadas pelo método dos mínimos quadrados, fornecem os parâmetros cinéticos desejados, tabela II e figura I.

T($^\circ\text{C}$)	t_I (h)	k'_3 (h^{-1})	correl.
70	2 ± 1	$0,085 \pm 0,002$	0,9993
80	0 ± 1	$0,126 \pm 0,008$	0,9958
90	$1,1 \pm 0,2$	$0,242 \pm 0,004$	0,9999
100	$1,0 \pm 0,2$	$0,40 \pm 0,01$	0,9977
110	$1,2 \pm 0,4$	$0,50 \pm 0,02$	0,9957

Tabela II - Tempos de indução e constante cinética de crescimento cristalino em função da temperatura de síntese.

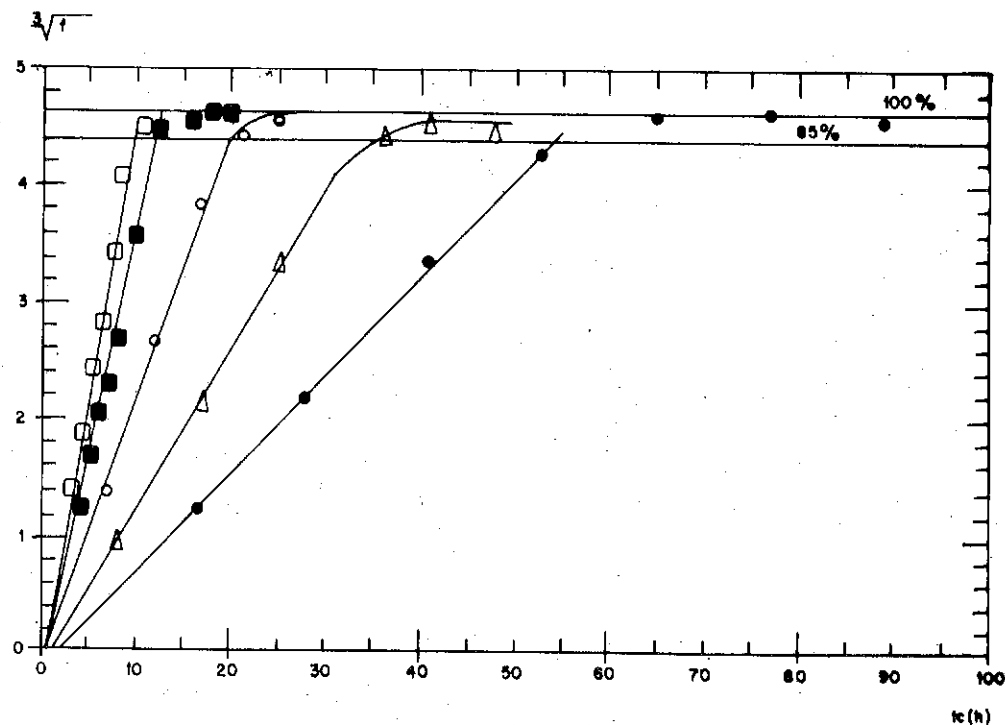


FIGURA I - CRISTALIZAÇÃO A DIFERENTES TEMPERATURAS (Si/Al=2,75)

LEGENDA: ● 70°C ; ▲ 80°C ; ○ 90°C ; ■ 100°C ; □ 110°C.

Depreende-se da figura I que o modelo representa muito bem a etapa do crescimento cristalino, porém é limitado a um máximo de 90% de cristalinidade, quando há um retardo na velocidade de cristalização. Esse desvio pode ser explicado por uma limitação de Al na solução próxima à superfície cristalina, ou seja, a fase de terminação da síntese de NaY se processa num ambiente rico em SiO₂.

Os valores de k(T) da tabela II foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados, gerando a expressão:

$$K(T) = 5,7 \times 10^6 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \quad (VII)$$

onde E_a = 50 + 3 kJ/mol Índice de correlação = 0,993

Breck [14] relatou 62,8 kJ/mol para a energia de ativação da síntese da zeólita X. O resultado encontrado apresenta ordem de grandeza

comparável ao valor obtido por Breck.

4.2 Etapa do Tempo de Indução: Formação do Precursor da Fase Cristalina

Buscou-se observar as transformações na mistura reacional ocorridas durante o tempo de indução. Em especial, procurou-se identificar a natureza do precursor da fase cristalina.

Acompanhou-se a evolução da composição química da fase sólida a vários intervalos, ao longo da cristalização a 110°C, tabela III.

t _c (h)	Si/Al _{FRX}	MÉDIA
2	2,96	3,01±0,05
3	3,02	
4	3,00	
5	3,10	
6	2,98	
7	2,97	
8	2,93	
10	2,86	
12	2,76	
14	2,75	
16	2,75	
18	2,75	
20	2,76	

Tabela III - Evolução da relação Si/Al (normalizada para Na/Al = 1,0) da fase sólida ao longo da cristalização, obtida por FRX.

Observaram-se duas regiões onde predominam diferentes relações Si/Al:

- uma região de Si/Al igual a da NaY final (2,75)
- outra de Si/Al maior, porém menor que a do hidrogel inicial, no qual Si/Al = 4,5

A composição química é uma média entre as fases amorfa e cristalina. Como a composição da fase cristalina é constante desde o seu surgimento [13], podemos deduzir a composição da fase amorfa, tabela IV.

tc (h)	DRX (%)	Si/Al da fase amorfa
4	2	3,00
5	5	3,12
6	8	3,00
7	12	3,00
8	20	2,97
10	46	2,95
12	90	2,85

Tabela IV - Estimativa da composição da fase amorfa durante a cristalização de NaY (T = 100°C, Si/Al = 2,75)

Da tabela IV concluímos que o hidrogel amorfo que envolve a fase cristalina mantém sua composição constante (Si/Al = 2,98 ± 0,07) até sua transformação quase total em NaY.

No preparo da mistura reacional, partiu-se de um hidrogel com Si/Al = 4,5 e, num período de 1-2 h, este valor foi reduzido a 3,00. Este tempo coincide com o período de indução observado para a cristalização nestas condições. Assim, pode-se concluir que, durante o tempo de indução, o hidrogel sofre transformações químicas que levam sua composição à do precursor de NaY.

4.3 Estudo por XPS da Composição da Superfície da Fase Sólida da Mistura de Cristalização

As análises por XPS, tabela V, indicam que a fase sólida predominantemente amorfa tem composição homogênea, exibindo uma razão atômica na superfície (Si/Al = 3,0) similar à que a análise global determinou.

Na amostra já cristalina, observou-se uma maior concentração de Si relativamente à de Al na superfície, confirmando a observação anterior de que a etapa de terminação ocorre num ambiente enriquecido em SiO₂ próximo a superfície do cristal.

tc (h)	Si/Al _{XPS}	Na/Al _{XPS}
2	2,9	0,31
3	3,0	0,36
4	2,9	0,38
6	2,9	0,29
8	2,9	0,35
18	4,5	0,34

Tabela V - Composição superficial do hidrogel ao longo da síntese a 100°C, medida por XPS.

5. CONCLUSÃO

O modelo cinético proposto para a síntese de NaY, complementado por caracterização do hidrogel ao longo da cristalização (FRX, DRX, XPS), permitiu-nos concluir algumas etapas importantes do mecanismo dessa reação, a saber:

- O crescimento dos cristais é precedido de um tempo de indução (t_I) correspondente à mudança de composição do hidrogel inicial no verdadeiro precursor da zeólita.
- A etapa de crescimento dos cristais é governada por uma cinética do tipo

$$(\text{cristalinidade})^{1/3} = 5,7 \times 10^6 \exp \left[-\frac{6100}{T} \right] \cdot (t - t_I)$$

que considera a taxa de variação da cristalinidade diretamente proporcional à área dos cristais, e uma dimensão desprezível para os núcleos de cristalização adicionados no início da síntese.

- Há um desvio do modelo matemático proposto quando a cristalinidade ultrapassa 90% devido a um enriquecimento em SiO₂ do meio reacional próximo à superfície dos cristais. Isso acarreta o atraso da síntese durante a etapa de terminação, e a formação de um gradiente de Al nas proximidades da superfície externa dos cristais de NaY.

O estudo será aprofundado com melhor caracterização físico-química do hidrogel ao longo da síntese, na tentativa de se identificar algum ordenamento molecular (unidades sodalita, espécies D6R, S6R, etc.) anterior à detecção da fase cristalina por DRX.

Será igualmente caracterizado o cristal durante a etapa de terminação quanto à evolução das eventuais imperfeições da estrutura.

Finalmente, a estrutura será analisada do ponto de vista textual: tamanho dos cristalitos, agregados, volume de microporos e área externa.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SUBOTIC, B., "Influence of autocatalytic nucleation on zeolite crystallization processes", American Chemical Society, pp 110-123, 1989.
- [2] FAHLKE, B., STARKE P., SEEFELD, V., WIEKER, W. e WENDLAND, K. P., "On the intermediates in zeolite Y synthesis", Zeolites, vol. 7, pp. 209-213, maio de 1987.
- [3] ROOZEBOOM, F., ROBSON, H. e CHAN, S.S., "Study on the mechanism of crystallization of zeolites A, X and Y", NATO ASI Series E - Zeolites: Science and Technology, pp. 127-147, 1984.
- [4] KACIREK, H. e LECHERT, H., "Rates of crystallization and a model for the growth of NaY zeolites", Journal of Physical Chemistry, vol. 80, No. 12, pp. 1291-1296, 1976.
- [5] BODART, P., GABELICA, Z. et al., "Synthesis and characterization of faujasite-type zeolites, I", Acta Chimica Hungarica, 119, (2-3), pp. 233-244, 1985.
- [6] DUTTA, P. K., SHIEH, D. C. e PURI, M., "Ramam spectroscopy study of the synthesis of zeolite Y", Journal of Physical Chemistry, pp. 2332-2336, 1987.
- [7] ZHDANOV, S. P. e SAMULEVICH, N. N., "Nucleation and crystal growth of zeolites in crystallizing aluminosilicate gels", 5th International Conference on Zeolites, pp. 75-93, 1980.

- [8] KACIREK, H. e LECHERT, H., "Investigations on the growth of zeolite type NaY", Journal of Physical Chemistry, vol. 79, No. 15, pp.1589-1593, 1975.
- [9] THOMPSON, R. W., WARZYWODA, J. et al., "Crystallization Phenomena in seeded zeolite synthesis", Zeolites, vol. 9, pp. 496-502, 1989.
- [10] BARRER, R. M., Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Londres, Academic Press Inc., cap. 4, pp. 133-151, 1982.
- [11] DEGUSSA AG, DE 3538416 A1, 1987.
- [12] WILLARD, H. H. et al., Instrumental Methods of Analysis, Belmont, California, Wadsworth Publishing Co., 7th edition, pp. 77, 1988.
- [13] FERREIRA, J. M. M., Cinética e Mecanismo de Síntese de Faujasitas, Tese de Mestrado a ser defendida no PEQ/COPPE/UFRJ, Rio, 1991.
- [14] SCOFIELD, J. M., "Hartree - Slater Subshell Photoionization Cross - sections at 1254 and 1487 eV", J. Electron Spectrosc. Related Phen., Vol. 8, pp. 129-, 1976.
- [15] BRECK, D. W., Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry and Use, Malabar, Florida, Robert E. Krieger Publishing Co., Reprint, pp. 333-346, 1984.

6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

ESTUDO DE REGENERAÇÃO DA ZEÓLITA H-Y COQUEADA VIA CINÉTICA
TERMOGRAVIMÉTRICA INTEGRAL POR MÚLTIPLAS TAXAS DE AQUECIMENTO.Valter José Fernandes Júnior⁽¹⁾.Antonio Souza Araújo⁽²⁾RESUMO

A regeneração otimizada da zeólita Y coqueada foi estudada usando-se o método cinético termogravimétrico integral a múltiplas taxas de aquecimento. Os parâmetros cinéticos determinados foram: energia de ativação, constantes de velocidade, tempo de meia-vida e, principalmente, o tempo de remoção em função da temperatura. Observou-se que para remoção da metade do coque depositado na zeólita, no período de uma hora, seria necessário processar a termoxidação a 469°C. No mesmo intervalo de tempo, a regeneração praticamente total da amostra demandou cerca de 518°C.

ABSTRACT

Optimized regeneration of coked Y zeolite was studied using integral thermogravimetry and the multiple heating rate kinetic method. The kinetic parameters determined were: activation energy, rate constants, half-life time and, mainly, the remotion time as a function of temperature. It was observed that in order to remove half of coke deposited on zeolite, in a period of one hour, it would be necessary to process thermoxidation at 469°C. In the same space of time, practically full sample regeneration took place at 518°C.

(1) Químico, Doutor em Química Analítica pelo IQ/USP.

(2) Químico, M.Sc., Professor do Departamento de Química da UFRN; Aluno de Doutorado em Química Inorgânica pelo IQ/USP.

1. INTRODUÇÃO

A formação de coque é a principal causa da desativação de catalisadores sólidos⁽¹⁾. A deposição do coque produz mudanças de seletividade ao longo da corrida e resulta da nucleação não ativada de espécies poliméricas não reativas. Geralmente a regeneração do catalisador é conseguida pelo aquecimento gradual, sob uma atmosfera oxidante⁽²⁾.

O objetivo deste trabalho é a proposição de um método auxiliar para a otimização das condições de regeneração de catalisadores sólidos coqueados a partir do estudo da remoção do coque de uma zeólita H-Y, utilizando parâmetros cinéticos obtidos por análise termogravimétrica. Tais parâmetros são a energia de ativação (E_{at}), as constantes de velocidade (k), a temperatura de meia-vida ($p/t = 60$ min) e o tempo necessário para regeneração do catalisador em função da temperatura. A técnica utiliza curvas termogravimétricas integrais e foi viabilizada por recentes métodos microprocessados de integração matemática.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Uma termobalança DuPont 910 foi calibrada em todas as taxas de aquecimento utilizadas, usando-se purga gasosa nas mesmas condições observadas nas análises.

Amostras do catalisador desativado foram submetidas a um pré-tratamento na termobalança sob atmosfera de ar seco à temperatura de 30°C. Estas amostras foram aquecidas de 30 a 1000°C, empregando-se 4 taxas de aquecimento distintas (2,5; 5,0; 10,0 e 20,0°C.min⁻¹), usando-se um fluxo de ar seco de 120 cm³.min⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A determinação da Energia de Ativação (E_{at}) a partir de uma única curva TG integral (perda de massa vs. temperatura) envolve técnicas de regressão de curva pouco confiáveis ou a determinação de

um valor muitas vezes errôneo de ordem de reação n . Nos casos onde não é adotada uma ordem de reação elementar, podem ser obtidos resultados inexatos (3,4). Igualmente, métodos diferenciais baseados na velocidade de perda de massa em função da temperatura em diferentes taxas de aquecimento são deficientes (3,5). Nesses casos há um aumento dos desvios experimentais, que tornam suas aplicações a dados experimentais bastante difíceis.

Um método confiável para determinação da E_{at} que utiliza curvas TB dinâmicas (integrals) a várias taxas de aquecimento foi proposto pelos pesquisadores Flynn e Wall (6). Toop (7) usou valores de energia de ativação, calculados por meio do método de Flynn e Wall, para desenvolver uma correlação que permitisse estimar o tempo de vida útil de um material polimérico em função da temperatura de exposição do mesmo. Blaine (8) relatou a fusão dos métodos de Flynn/Wall e Toop na forma de um software recentemente desenvolvido pela DuPont Instruments que permitia tratar rapidamente os dados obtidos por via termogravimétrica, determinando o tempo de vida de diferentes recobrimentos poliméricos para cabos elétricos.

O software relatado por Blaine foi instalado na estação de trabalho de Análise Térmica, existente em nosso laboratório, sendo utilizado para o tratamento de dados referentes à termoxidação por via termogravimétrica, a várias taxas de aquecimento, das amostras de zeólita Y coqueadas.

Devido à omissão por parte dos fabricantes em demonstrar os mecanismos de cálculo utilizados por esse software, julgou-se necessário desenvolver um breve detalhamento matemático para a melhor compreensão do funcionamento desse programa.

Supondo-se a seguinte reação de termoxidação no estado sólido,



A velocidade desta reação pode ser escrita da seguinte forma (7,9):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = f(C) \cdot k \quad \dots (02)$$

$$k = \frac{\partial C}{\partial t \cdot f(C)} \quad \dots (03)$$

onde: C = fração degradada do coque no tempo t .
 t = tempo de reação.
 k = cte. dependente da temperatura absoluta K .

De acordo com a equação de Arrhenius,

$$k = A \cdot e^{-E/(R \cdot T)} \quad \dots (04)$$

onde: A = Fator de frequência ou pré-exponencial.
 E = Energia de ativação.
 R = Cte. dos gases.

Supondo uma taxa de aquecimento (β) linear, tem-se:

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad \dots (05)$$

$$\rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} = \beta \quad \dots (06)$$

Substituindo (02) em (04), tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t \cdot f(C)} = A \cdot e^{-E/(R \cdot T)} \quad \dots (07)$$

Substituindo (06) em (07) segue-se:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \cdot f(C) \cdot e^{-E/(R \cdot T)} \quad \dots (08)$$

Supondo:

$A, E, f(C) \neq g(T)$ e $A, E \neq h[f(C)]$, podem-se separar as variáveis e integrar a equação (08), obtendo-se:

$$F(C) = \int_0^C \frac{\partial C}{f(C)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_{T_0}^T e^{-E/(R \cdot T)} \cdot \partial T \quad \dots (09)$$

$$F(C) = \left(\frac{A \cdot E}{\beta \cdot R}\right) \cdot \left[\frac{e^{-E/(R \cdot T)}}{E/(R \cdot T)} + \int_{-\infty}^{-E/(R \cdot T)} \frac{e^{-E/(R \cdot T)}}{(E/(R \cdot T))} \partial (E/(R \cdot T)) \right] \quad \dots (10)$$

$$F(C) = \left(\frac{A \cdot E}{\beta \cdot R}\right) \cdot P(E/R \cdot T) \quad \dots (11)$$

Logaritmando-se:

$$\log F(C) = \log (A \cdot E/R) - \log \beta + \log P(E/R \cdot T) \quad \dots (12)$$

Doyle⁽⁷⁾ observou que para $E/R \cdot T \geq 20$, $\log P(E/R \cdot T)$ pode ser calculado pela equação:

$$\log P(E/R \cdot T) \cong -2,315 - 0,457 \left(\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad \dots (13)$$

Portanto a equação (12) torna-se:

$$\log F(C) \cong \log \left(\frac{A \cdot E}{R}\right) - \log \beta - 2,315 - 0,457 \cdot \left(\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad \dots (14)$$

Diferenciando-se a equação (14) a um grau de conversão constante tem-se:

$$\frac{\partial \log \beta}{\partial 1/T} \cong - \left(\frac{0,457}{R}\right) \cdot E \quad \dots (15)$$

Substituindo-se o valor de R , $1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, tem-se, finalmente:

$$E \cong -4,35 \frac{\partial \log \beta}{\partial 1/T} \quad \dots (16)$$

Pode-se, portanto, calcular a energia de ativação referente à degradação térmica do resíduo orgânico a partir da inclinação da

curva do logaritmo da taxa de aquecimento em função do recíproco da temperatura.

Toop^(7,8) postulou uma relação entre a energia de ativação e o tempo de vida estimado de alguns recobrimentos poliméricos:

$$\ln t_c = \frac{E}{R \cdot T_c} + \ln \left[\frac{E}{\beta \cdot R} \cdot P\left(\frac{E}{R \cdot T_p}\right) \right] \quad \dots (17)$$

onde:

t_c = Tempo de vida estimado.

β = Taxa de aquecimento.

E = Energia de ativação.

T_c = Temperatura de exposição para degradação do sistema.

R = Constante dos gases.

T_p = Temperatura de perda de massa igual a 5% [$=f(\beta)$].

Rearranjando a equação (17), pode-se estimar a temperatura para remoção do coque (T_c) em um determinado tempo de processo (t_c).

$$T_c = \frac{E/R}{\ln t_c - \ln \left[\frac{E}{\beta \cdot R} \cdot P\left(\frac{E}{R \cdot T_p}\right) \right]} \quad \dots (18)$$

A plotagem de tal equação permite visualizar que para um pequeno incremento na temperatura de oxidação, ocorre uma drástica diminuição no tempo necessário para regeneração do catalisador.

Para determinação precisa da faixa de temperatura de termoxidação do coque foram utilizadas curvas termogravimétricas diferenciais, para cada razão de aquecimento. Por exemplo, a uma razão de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, observa-se a termoxidação do coque entre 314 e 643°C (Fig.1). Percebe-se que a região térmica de remoção do coque é uma função direta da taxa de aquecimento empregada (Fig.2), a qual deve ser considerada para previsões em planta piloto.

A linearidade observada plotando-se o logaritmo da taxa de aquecimento em função da temperatura recíproca, para as várias taxas de degradação do coque (Fig.3), confirma que o modelo cinético adotado pode ser utilizado para avaliar a remoção do recobrimento

carbonáceo (coque) do catalisador. Pela derivada primeira destas curvas determina-se a energia de ativação (E_{at}) que é de $183,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Observa-se que a curva da constante cinética do sistema permanece quase constante até aproximadamente 500°C quando, então, assume crescimento exponencial, indicando que a velocidade da reação de termoxidação aumenta da mesma forma após esta temperatura (Fig.4). Foram calculados os tempos necessários para as várias taxas de conversão percentual (10, 50, 75, 90, 95 e 99%) na termoxidação do coque depositado na zeólita Y, notando-se que o tempo de conversão diminui consideravelmente em função da temperatura (Fig.05).

A partir da relação de Toop⁽⁷⁾ é possível plotar o tempo de vida versus a temperatura de regeneração, o que permite prever para cada temperatura qual é o tempo necessário para remoção do coque do catalisador (Fig.6). Observou-se que, por exemplo, para remover-se 99% do coque da zeólita, no período de 1 hora, seria preciso processar a termoxidação a 518°C , a um fluxo de $120 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ de ar seco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) HUGHES, R., *Deactivation of Catalysts*, Academic Press, London, 1984, p.112.
- 2) MENON, P.G., *Journal of Molecular Catalysis*, 59 (1990) 207-220.
- 3) COATS, A.W. e REDFERN, J.P., *Analyst*, 88 (1963), 910.
- 4) FLYNN, J.H. e WALL, W.A., *Polymer Letters*, 4 (1969), 323.
- 5) FRIEDMAN, H.L., *J. Polymer Sci.*, c6, (1965) 183.
- 6) FLYNN, J.H. e WALL, L.A., *Polymer Letters*, 4 (1966), 323.
- 7) TOOP, D.T., *IEEE Trans. Elec. Insc.*, EI-6,2 (1971).
- 8) BLAINE, R.L., Du Pont Thermal Analysis Application Brief TA 84 (1980).
- 9) SHARP, J.H. e WENTWORTH, S.A., *Anal. Chem.*, 41 (1969), 2060.

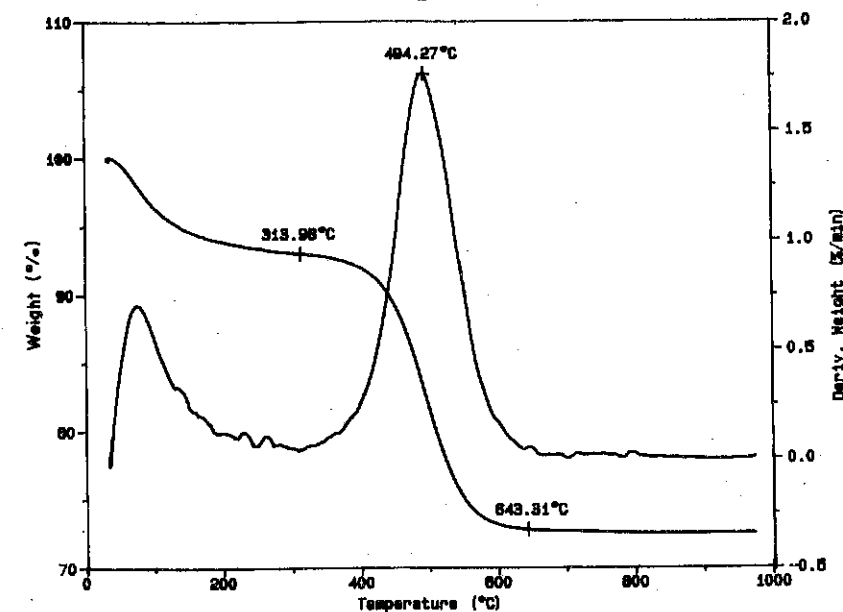


Fig.1. Curva TG diferencial da zeólita Y coqueada.

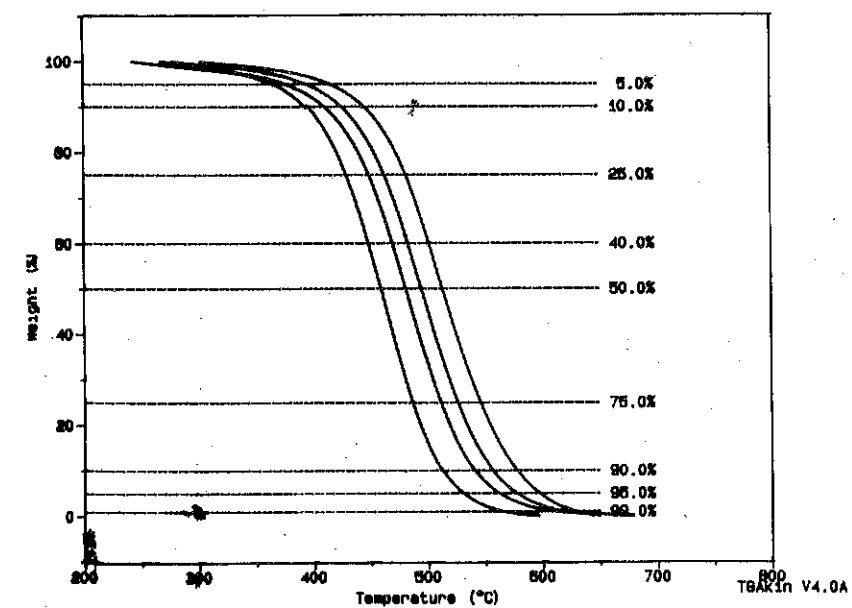


Fig.2. Curvas TG integrais a múltiplas taxas de aquecimento.

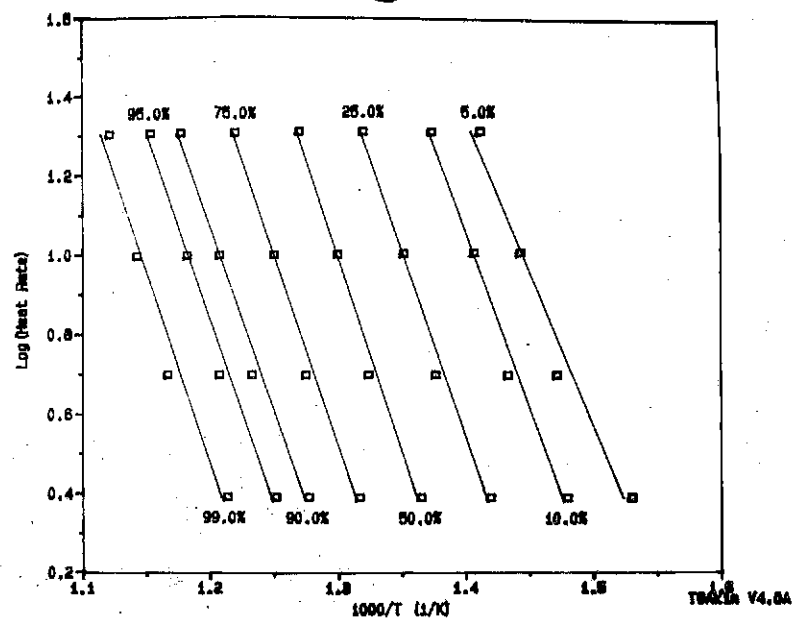


Fig. 3. Curvas para determinação da energia de ativação (E_{act}).

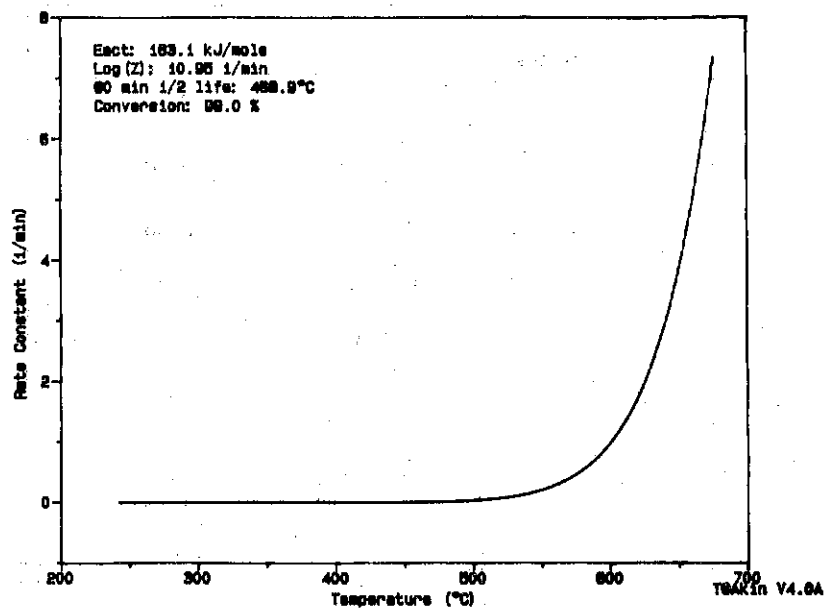


Fig. 4. Constantes de velocidade em função da temperatura.

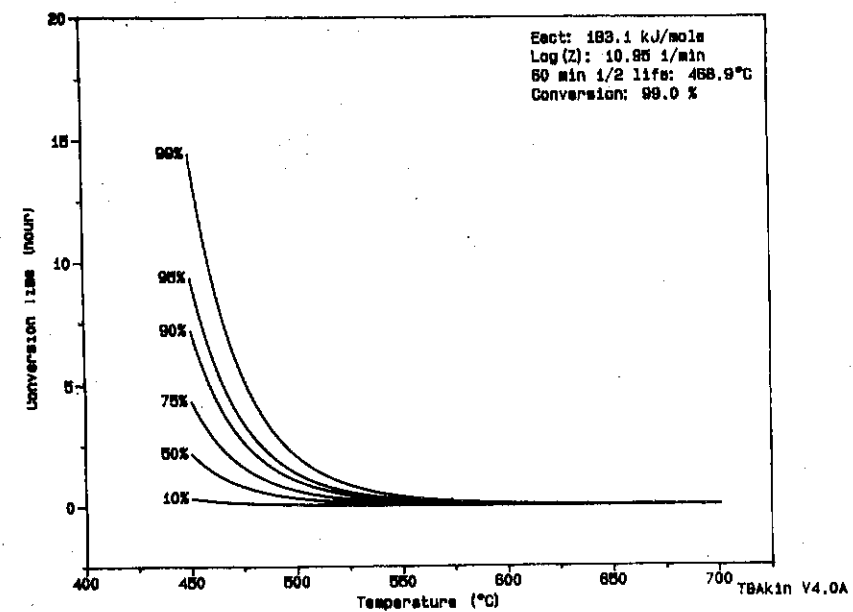


Fig. 5. Tempo de conversão em função da temperatura.

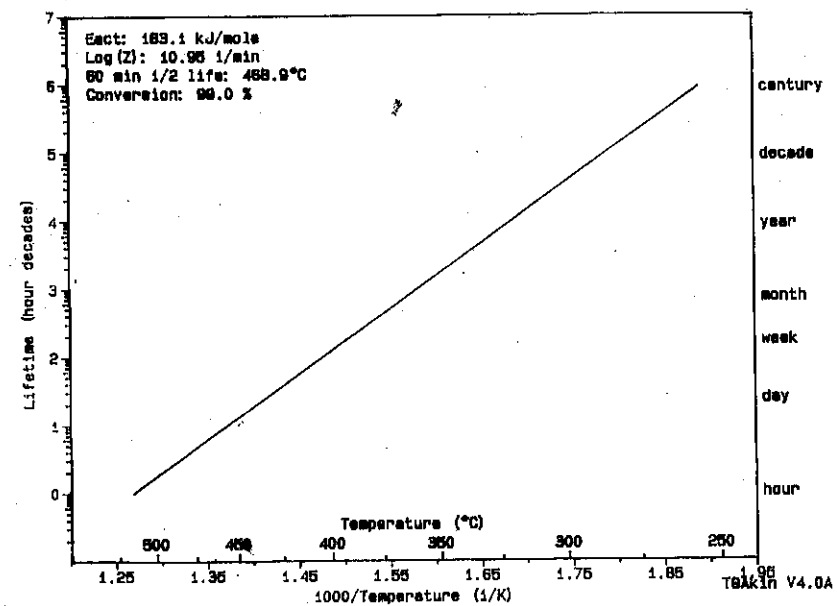


Fig. 6. Tempo de regeneração em função da temperatura.

ISOMERIZAÇÃO DO PARA-XILENO SOBRE HZSM-5 MODIFICADA

.Stella Regina Reis da Costa¹
 .Martin Schmal²
 .Jose Luiz Fontes Monteiro²
 .Paul Meriaudeau³
 .Claude Naccache³

RESUMO

Estudou-se a reação de isomerização do para-xileno sobre HZSM-5 modificada, em micro-reator. Foram analisados os efeitos da modificação sobre a atividade e seletividade do catalisador. O desempenho catalítico foi relacionado com as características ácidas e os aspectos difusivos das zeólitas estudadas. Observou-se uma relação entre a atividade e a seletividade.

ABSTRACT

The para-xylene isomerization reaction over modified HZSM-5 was studied in a micro reactor. The effects of the modification on the activity and selectivity were analyzed. The catalytic performance was related to the acid characteristics and the diffusive aspects of the studied zeolites. A relation between activity and selectivity was noticed.

1. INTRODUÇÃO

A isomerização de xilenos, particularmente o meta-xileno, é de grande importância comercial. O maior interesse é a maximização do isômero para-xileno, que é o principal intermediário na produção de fibras poliéster. Para isto a zeólita HZSM-5 é amplamente utilizada (1) pois gera produtos caracterizados pelo alto conteúdo de para-xileno e poucos produtos originados pelo desproporcionamento.

Os estudos de isomerização sobre zeólitas se tornaram mais frequentes e esclarecedores a partir do final dos anos 70. Matsumoto e Morita (2), já em 1969, estudaram a isomerização e desproporcionamento de xilenos sobre a zeólita X modificada com terras-raras. O xileno de partida foi o orto-xileno e verificaram que as velocidades das reações aumentavam com a quantidade de cation terra-rara.

O mecanismo da isomerização catalítica dos xilenos foi estudado

- 1 - DTQ/UPRRJ
 2 - COPPE/UF RJ
 3 - IRC/CNRS/FRANÇA

por Cortes e Corma (3). O objetivo era verificar se a reação se passava consecutivamente ou se haveria uma interconversão mútua entre os três isômeros. As diferentes etapas sequenciais verificadas pelos autores comprovaram o mecanismo consecutivo.

O objetivo deste trabalho é determinar as características do HZSM-5 modificado com a incorporação do cation lantânio na estrutura do catalisador e a partir de tratamento ácido e, ainda, os efeitos que podem causar na atividade e na seletividade das reações. A reação utilizada para este fim foi a isomerização do para-xileno.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As modificações foram realizadas fazendo-se inicialmente uma calcinação a 500°C por 6 horas sob ar para eliminar o direcionador dos poros. A forma ácida da HZSM-5 foi obtida através de troca iônica da forma sódica, original da preparação, empregando-se uma solução 1N de acetato de amônio. Após a troca iônica foram efetuadas a filtração e secagem em estufa, a 100°C. Seguiu-se a calcinação com velocidade de aquecimento de 5°C/min, temperatura de 500°C e vazão de ar 50 ml/min.g de catalisador. As condições foram padronizadas, pois segundo Nayak (4) podem ocorrer variações na acidez da zeólita com a alteração da temperatura de calcinação.

Em seguida efetuaram-se trocas iônicas a 80°C, sob refluxo, com acetato de lantânio 5N por 18 horas, com nitrato de lantânio 1N por 18 horas e, com ácido nítrico em pH igual a 4,7 por 18 horas, de tal forma que reproduzisse o mesmo pH da solução 1N de LaNO₃. Todas as amostras foram então calcinadas por 6 horas a 500°C sob ar.

A morfologia e o tamanho dos cristais foram obtidos a partir de microscopia de transmissão de alta resolução.

A técnica de TPD de amônia foi utilizada, conforme métodos convencionais, para estudar a força e a distribuição de sítios ácidos das zeólitas.

Os testes difusivos foram realizados utilizando-se uma micro-balança termogravimétrica. O adsorbato empregado foi o orto-xileno.

O equipamento empregado para os testes catalíticos encontra-se esquematizado na figura 1. Um microreator foi empregado e a alimentação de reagentes feita através de um conjunto de três saturadores em série. A ativação do catalisador se dava a 400°C. A

massa de catalisador empregada era de 10 mg e a vazão de reagente de 92 ml/h com pressões parciais de 0,01 e 0,99 para o xileno e o N_2 respectivamente (pressão total de 1 atm). A análise dos produtos foi efetuada por cromatografia gasosa.

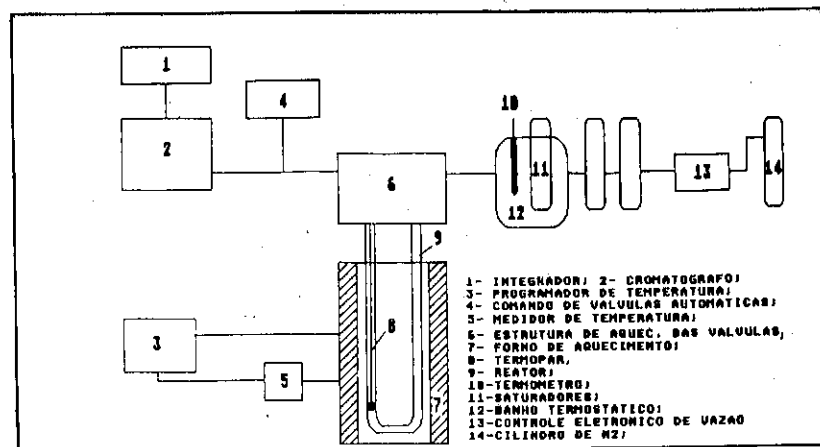


FIG. 1. ESQUEMA DO EQUIPAMENTO EMPREGADO NA AVALIAÇÃO CATALÍTICA

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A incorporação de lantânio se deu de forma bastante diferenciada usando-se sais e condições operacionais diferentes. A partir do nitrato de lantânio obteve-se 0,145% de lantânio e a partir do acetato 4,4%. A concentração proveniente do acetato foi superior a do nitrato, embora o pH e a temperatura fossem mantidos. Esperava-se uma incorporação maior que 0,145% porém o excesso demonstra que houve uma simultânea impregnação e troca iônica.

Através dos resultados das micrografias obtidas da microscopia de transmissão, analisando-se a amostra com 0,145% de lantânio e usando-se a técnica de microtomia, foi possível obter-se a distribuição de lantânio no grão. As maiores porcentagens de cátion foram encontradas na borda do grão, como poderia ser esperado já que o tamanho do cátion não permitiria uma grande penetração até o centro do cristal.

As micrografias do HZSM-5 obtidas se encontram nas figuras 2a e 2b. A figura 2a, correspondente a microscopia de varredura. Com um

aumento de 3300 vezes, mostra que as partículas aparentemente tem uma forma próxima a esférica com diâmetro de cerca de 3μ . Porém a micrografia de transmissão, figura 2b, permite observar, através de um aumento de 160000 vezes, que estas esferas são aglomerados de pequenas partículas de 200 a 500 \AA . Espera-se que partículas de dimensões pequenas não apresentem seletividade e mesmo que sua modificação não seja simples.

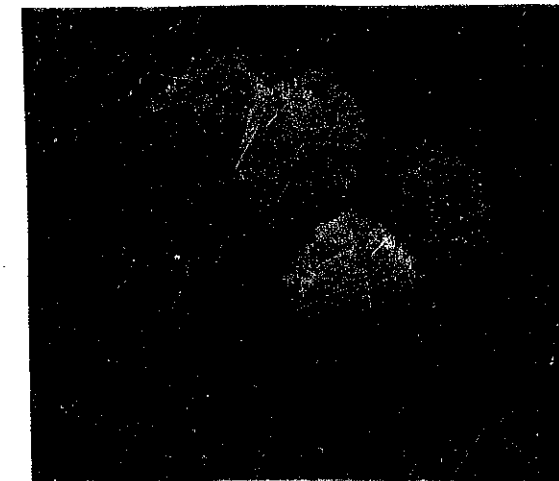


FIGURA 2a: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO HZSM-5
(AUMENTO DE 3300 VEZES)



FIGURA 2b: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO HZSM-5
(AUMENTO DE 160000 VEZES)

A termodessorção programada foi realizada objetivando-se a

verificação das alterações das propriedades ácidas decorrentes das modificações. Através das figuras 3a, 3b e 3c, podemos observar a existência de dois picos em todos os casos, um a média e outro a alta temperatura. Este fato foi anteriormente detectado por Choudary et alii (5), estudando o comportamento do mesitileno adsorvido sobre ZSM-5. Atribuíram ao pico de alta temperatura a dessorção proveniente dos canais da zeólita e ao de baixa temperatura a dessorção da superfície externa. Segundo Ribeiro (6), o pico de alta temperatura é característico da acidez de Brønsted, enquanto que a natureza do pico a baixa temperatura é bastante controversa.

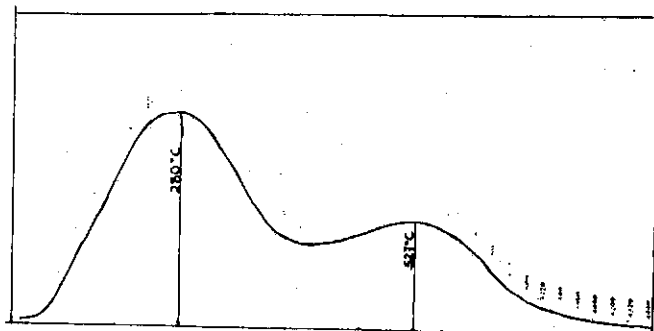


FIGURA 3a: ESPECTRO DE TPD DE NH_3 PARA O HZSM-5, REPRESENTANDO A ABSORÇÃO DE 1,3 mmoles de NH_3/g de CATALISADOR.

Através da análise da composição e do peso molecular da zeólita o valor teórico máximo calculado da amônia adsorvida nos sítios ácidos seria de 2,2 moles de NH_3/mol de zeólita. A quantidade real adsorvida ficou em torno de 4,4 moles de NH_3/mol de zeólita, que representa o dobro da teórica. Este resultado pode ser explicado pela natureza controversa do pico de baixa temperatura que ao ser desprezado resultou em uma adsorção de 1,8 moles de NH_3/moles de zeólita que segundo as considerações de Ribeiro, representa a acidez real.

Comparando-se os três espectros obtidos podemos observar que há uma ligeira queda na quantidade de NH_3 dessorvido à medida que aumenta-se a quantidade de lantânio incorporado e que a introdução de 4,4% de lantânio não alterou suas características ácidas.

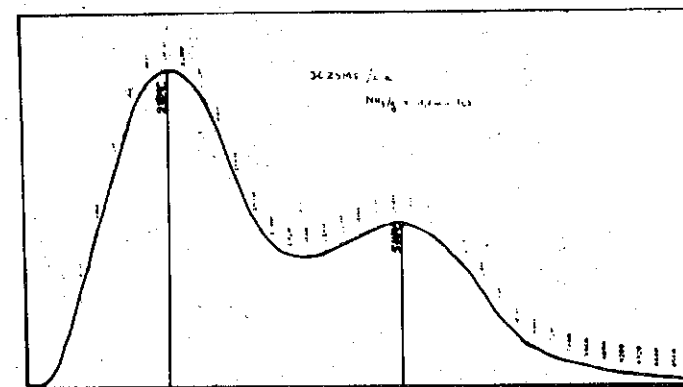


FIGURA 3b: ESPECTRO DE TPD DE NH_3 PARA O LaZSM-5(0,145%) REPRESENTANDO A ABSORÇÃO DE 1,2 mmoles NH_3/g de CATALISADOR

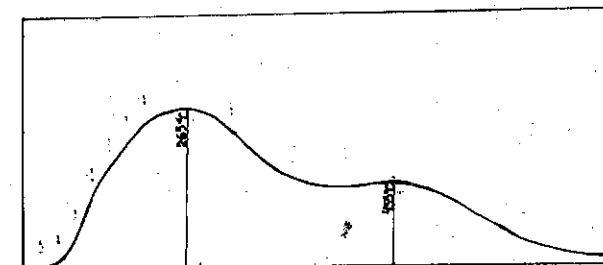


FIGURA 3c: ESPECTRO DE TPD DE NH_3 PARA O LaZSM-5 (4,4%) REPRESENTANDO A ABSORÇÃO DE 1,14 mmoles de NH_3/g de CATALISADOR

Para verificar se com a introdução do cation houve alteração do tamanho dos poros, foram determinados os coeficientes de difusão dos diversos catalisadores (tabela 1).

Podemos observar um resultado não esperado tradicionalmente. Isto é, o catalisador modificado com 0,145% de lantânio possui coeficiente de difusão 30 vezes maior que o HZSM-5 original, empregando o-xileno como adsorbato. Este resultado pode ser explicado por duas hipóteses. A primeira, se a entrada de lantânio não provocar nenhum bloqueio e, mais ainda, ocasionar alguma desestruturação cristalina que provavelmente poderia aumentar a

dimensão dos poros e consequentemente a velocidade de difusão. A segunda pela possibilidade de ocorrer lixiviação ácida, do alumínio estrutural pela formação de HNO_3 na solução de LaNO_3 utilizada para troca iônica. Porém, o catalisador tratado com ácido nítrico não apresentou diferença significativa, para o coeficiente de difusão, do catalisador HZSM-5 original.

TABELA 1: Coeficiente de Difusão (D) para os catalisadores utilizando o-xileno como adsorbato

CATALISADOR	$D(\text{cm}^2/\text{s})$
HZSM-5	$1,8 \times 10^{-12}$
LaZSM-5(0,145%)	57×10^{-12}
HZSM-5/ HNO_3	$3,14 \times 10^{-12}$

Os resultados portanto mostraram que o pH não é o fator preponderante.

Os testes catalíticos foram realizados com o objetivo de obter-se as respostas das alterações na atividade e seletividade dos catalisadores modificados.

A reação de isomerização do para-xileno ocorre nos sítios ácidos existentes na zeólita levando em conta que a dimensão desta molécula aromática é da ordem de grandeza da abertura dos poros do catalisador e por isto não apresentaria dificuldade de difusão em relação ao reagente da mesma forma como ocorre com a alquilação do tolueno com metanol para a formação do mesmo para-xileno(7).

Os testes catalíticos foram realizados a 400°C , e a 240°C . Um teste a 240°C após reação a 400°C foi realizado para verificação da desativação. A tabela 2 contém os resultados de conversão e da razão meta/orto-xileno.

Podemos observar que o isômero meta é formado preferencialmente em relação ao orto em todos os testes. A razão meta/orto é maior para a temperatura de 400°C em todos os catalisadores. No caso do HZSM-5 a conversão é alta e o catalisador apresenta boa estabilidade à temperatura de 400°C (figura 4). Porém a 240°C observa-se uma forte queda de conversão, ou seja, uma desativação, com poucas horas de reação. A esta desativação segue-se um aumento na produção de orto-xileno em relação ao isômero meta diminuindo a razão m/o.

TABELA 2: Resultados de atividade e seletividade para a reação de isomerização do para-xileno para diversos catalisadores.

CATALISADOR	CONVERSÃO (%molar)	M/O	TEMPERATURA ($^\circ\text{C}$)	TEMPO DE REAÇÃO (min)
HZSM-5	28,3-23,3	3,1	400	1030
HZSM-5/ HNO_3	23,4-21,0	3,2	400	995
LaZSM-5(0,15%)	24,4-21,3	3,1	400	1058
LaZSM-5(4,4%)	20,3-0,1	3,9-0,0	400	1150
HZSM-5	14,7-6,9	3,4-2,0	240	373
HZSM-5/ HNO_3	6,1-4,6	2,0	240	1000
HZSM-5	5,1-3,1	1,6	400/240	305
LaZSM-5(0,15%)	4,7-4,0	1,7	240	260
HZSM-5/ HNO_3	3,6-3,3	1,7	400/240	380
LaZSM-5(0,15%)	2,8-1,7	1,4	400/240	1076
LaZSM-5(4,4%)	0,8-0,2	1,1-0,0	240	936
LaZSM-5(4,4%)	0,0	-	400/240	-

Para a zeólita tratada com NH_3 o comportamento é semelhante ao do HZSM-5 original. Para este catalisador a conversão inicial é sempre mais baixa o que significa que ele é menos ativo, que o original HZSM-5, para todas as temperaturas. Isto se deve ao tratamento com a solução de HNO_3 extremamente diluída, que poderia juntamente com a calcinação posterior à 500°C , provocar um tratamento hidrotérmico como já citado por Yashima(8), contribuindo para o desaparecimento dos sítios ácidos fortes. Consequentemente a desativação é menor que a correspondente para o HZSM-5 em todas as temperaturas empregadas. A razão m/o tem comportamento e valores praticamente idênticos ao HZSM-5.

Para o catalisador trocado com $\text{LaNO}_3(0,145\%)$, comportamento e valores se assemelham ao HZSM-5/ HNO_3 e apenas a razão m/o é menor nos testes feitos a 240°C e a $400^\circ\text{C}/240^\circ\text{C}$.

O catalisador trocado com acetato de lantânio, com uma concentração muito maior, provoca desativação acentuada a 400°C (figura 4) e a razão m/o acompanha esta tendência (figura 5). A 240°C a reação apresenta uma conversão insignificante (menor que 1%) e a quantidade de m-xileno é igual a de orto-xileno. Não foi observada reação à $400^\circ\text{C}/240^\circ\text{C}$. A baixa atividade do catalisador com 4,4% de lantânio incorporado se deve, provavelmente ao bloqueio dos acessos aos poros internos do catalisador e não a diminuição da força ácida comprovada pela análise de TPD.

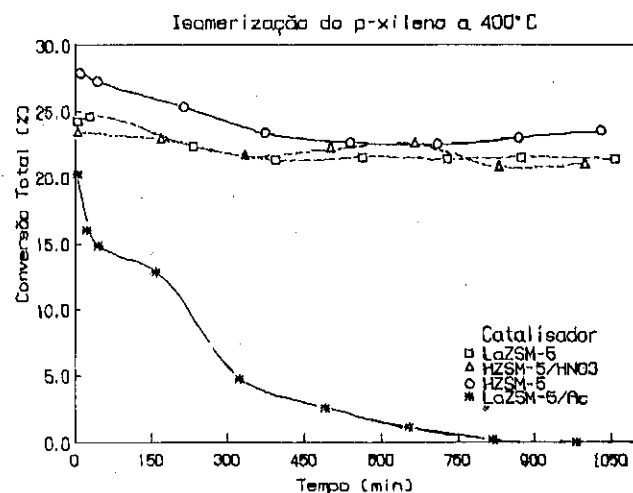


FIGURA 4: ATIVIDADE DOS CATALISADORES PARA A ISOMERIZAÇÃO DO PARA-XILENO A 400°C.

A razão de equilíbrio meta/orto a 427°C, calculada por Alberty(10) é de 2,15. Os resultados mostram que esta razão se encontra acima do equilíbrio para a temperatura de 400°C, e a valores próximos do equilíbrio na temperatura de 240°C. Porém, são inferiores aos resultados de 240°C quando há uma "pré-reação" a 400°C. Isto se deve a uma forte desativação a baixas temperaturas que aumentaria os efeitos difusivos. Sendo o meta-xileno maior que o orto sua velocidade de difusão seria relativamente mais retardada implicando numa diminuição da razão m/o em relação a composição de equilíbrio.

Segundo Kürschner et alli(9) na reação de desproporcionamento de tolueno sobre HZSM-5, abaixo de 30% de conversão não há relação entre a atividade e a seletividade e portanto a para-seletividade não seria propiciada por uma diminuição da conversão. Logo, os resultados obtidos em nosso trabalho podem, segundo esse ponto de vista, ser função somente do catalisador empregado e da temperatura

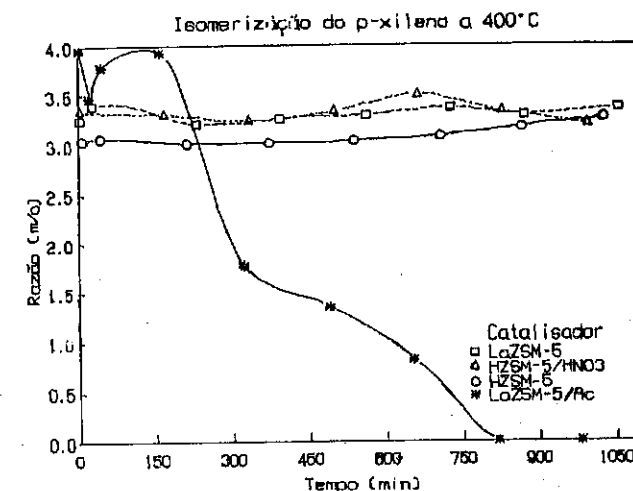


FIGURA 5: SELETIVIDADE DOS CATALISADORES A 400°C PARA A REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO DO PARA-XILENO.

4. CONCLUSÕES

- Segundo as caracterizações podemos concluir que a introdução de lantânio se dá principalmente nas bordas do catalisador, que a acidez é pouco afetada pelas modificações testadas e que a difusão é aumentada no catalisador contendo lantânio possivelmente pela desestruturação cristalina que está pode causar.
- Foi verificado através dos testes catalíticos que a incorporação de baixos teores de lantânio não modificam as características do catalisador e que grandes concentrações provocam uma grande desativação provavelmente pelo bloqueio do acesso aos poros da zeólita onde a reação ocorreria.

5. BIBLIOGRAFIA

1. SEDDON, D.; J. of Catalysis, 98:1, (1986)
2. MATSUMOTO, H. e MORITA, Y.; Bull. Japan Petrol. Inst., 11:40, (1969)
3. CORTES, A. e CORMA, A.; J. of Catalysis, 51:338 (1978)
4. NAYAK, V.S. e CHOUDHARY, V.R.; Applied Catalysis, 4:333 (1982)
5. CHOUDHARY, V.R. et alli; Zeolites, 10:16 (1990)
6. RIBEIRO, M.F.G.; TESE de DOUTORAMENTO, Universidade Técnica de Lisboa, 1989
7. LIN, D.H. et alli; TESE de DOUTORAMENTO, Universidade Claude Bernard, Lyon, França, 1988
8. YASHIMA H. et alli; J. of Catalysis, 16:273 (1970)
9. KÜRCHNER, U. et alli; Applied of Catalysis, 57:167 (1990)
10. ALBERTY, R.A.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 25(2): 211 (1986)

ISOMERIZAÇÃO DE XILENOS SOBRE MORDENITAS
ESTUDO CINÉTICO: MODELAGEM HETEROGÊNEA

- . Cristiane Assumpção Henriques¹
- . José Luiz Fontes Monteiro²

RESUMO

A isomerização de xilenos foi estudada sobre H-mordenita comercial, em um micro-reator de leito fixo, em presença de excesso de hidrogênio. Foram variados a temperatura, a pressão total e o tempo espacial. Os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir de uma modelagem heterogênea do tipo Langmuir-Hinshelwood, em que a reação química superficial é a etapa limitante da taxa. Sobre a zeólita estudada foram observadas diferenças entre as reatividades dos xilenos isômeros, o que, aparentemente, estaria relacionado ao fato deles serem adsorvidos com intensidades diferentes sobre a superfície do catalisador.

ABSTRACT

The isomerization of xylenes was investigated on a commercial H-mordenite in a fixed bed micro-reactor, in the presence of an excess of hydrogen. The temperature, the total pressure and the space velocity were modified. The kinetic parameters were obtained through an Langmuir-Hinshelwood type heterogeneous model, in which the surface reaction is the rate limiting step. On this zeolite we observed differences between the reactivity of the xylene isomers, which we supposed could be related to the fact that they are differently adsorbed.

1. INTRODUÇÃO

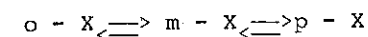
O interesse fundamental no estudo da isomerização de xilenos encontra-se associado à maior demanda dos isômeros orto e, principalmente, para em relação ao isômero meta, que é o predominante nas frações de aromáticos C₈, obtidos na reforma catalítica da nafta.

Os primeiros estudos envolvendo estas reações empregavam catalisadores ácidos do tipo Friedel-Crafts. As dificuldades associadas ao processo em fase líquida tais como necessidade de separação do catalisador da mistura reacional, taxas de reação lentas e reações paralelas indesejáveis (13), levaram à sua substituição por catalisadores ácidos sólidos, como SiO₂-Al₂O₃ e zeólitas, destacando-se aí as do tipo Y, mordenitas e, mais recentemente, HZSM-5.

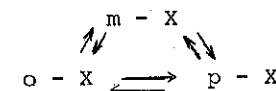
A isomerização de xilenos catalisada por ácidos ocorre por um mecanismo intramolecular, envolvendo o deslocamento 1,2 de grupos metila num íon

¹ Eng^a Química, M.Sc., Professora Assistente, Instituto de Química, UERJ
² Eng^o Químico, D.Sc., Professor Titular, Prog.Engen. Química, COPPE/UFRJ

benzênio. Este mecanismo estaria associado a um esquema linear de reação:



Para as reações em fase líquida (1,6) ou em fase gasosa sobre SiO₂-Al₂O₃ ou zeólitas de poros largos, parece não haver dúvidas a este respeito (4, 7, 8, 9, 10, 16, 17). No caso das zeólitas de poros médios, porém, é observada a interconversão dos isômeros para e orto, o que levou à proposição de um segundo esquema reacional, do tipo:



Muito embora alguns autores tenham tentado justificar a ocorrência da reação direta $o - X \rightleftharpoons p - X$, admitindo um mecanismo intramolecular para a isomerização, parece haver concordância que esta reação seria, em verdade, aparente e decorrente das restrições sofridas, pelos isômeros maiores (o-X e m-X) à sua difusão. Estes sofreriam, assim, isomerizações sucessivas, ainda no interior dos poros. O p-xileno, devido à sua menor dimensão, sofreria menores restrições à sua difusão (5, 8, 11, 17).

Com relação ao estudo cinético destas reações, encontram-se, na literatura, tanto modelagens pseudo-homogêneas quanto heterogêneas. Nas primeiras, os valores relativos das constantes cinéticas das reações de isomerização são determinados pelo método proposto por WEI e PRATER (18), geralmente a partir de dados experimentais obtidos numa única temperatura e à pressão atmosférica (4, 5, 11, 16). Nas modelagens heterogêneas, mais complexas, a reação química na superfície do catalisador apareceu sempre como a etapa limitante da taxa global (2, 9, 13, 15). Além disso, a utilização de modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood permite a obtenção de informações, tanto acerca das constantes cinéticas como das constantes de equilíbrio de adsorção das espécies envolvidas.

Neste trabalho, procuramos dar continuidade à linha de pesquisa envolvendo a isomerização de xilenos sobre H-mordenita comercial, iniciada com a avaliação da seletividade e com a modelagem cinética pseudo-homogênea (10). Estudamos, agora, a cinética destas reações, considerando o sistema heterogêneo e utilizando um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood, mais representativo da realidade do sistema reacional.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Parâmetros Operacionais:

Os testes catalíticos foram realizados num micro-reator de leito fixo, construído em aço inox e aquecido por imersão em leito fluidizado de alumina. A temperatura (573K - 653K), a pressão total (5bar - 30bar) e o tempo espacial (0,0050 a 0,0550h) foram as variáveis manipuladas, enquanto que a relação molar $H_2/xilenos$ foi mantida fixa e igual a 6,0, garantindo um excesso de hidrogênio no meio reacional.

Maiores detalhes sobre a unidade experimental podem ser encontradas em (10).

2.2. Catalisador:

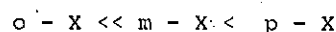
Foi utilizada uma H-mordenita comercial, cujas características físico-químicas foram anteriormente apresentadas (14).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

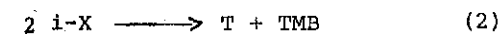
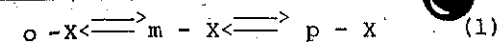
A presença de tolueno e de trimetilbenzenos entre os produtos reacionais, ao lado dos xilenos isômeros, mostrou que as reações de isomerização ocorrem acompanhadas das de desproporcionamento, muito embora estas últimas só tenham sido significativas em temperaturas superiores a 593 K para o meta e o para xilenos, e a 623 K para o o-xileno.

Em todas as condições estudadas, independentemente da pressão, temperatura ou do xileno utilizado como reagente, a relação entre as frações molares de tolueno e trimetilbenzenos formados aproximou-se da prevista pelo dados de equilíbrio termodinâmico. Este fato, aliado aos teores praticamente desprezíveis de benzeno e tetrametilbenzenos detectados, permitiu-nos desprezar as reações secundárias de hidrodessalquilação e desproporcionamento do tolueno e dos trimetilbenzenos.

A partir dos resultados obtidos experimentalmente, ficou caracterizada uma diferença marcante entre a reatividade dos xilenos, tanto na isomerização como no desproporcionamento, independentemente das condições estudadas. A seguinte ordem de reatividade foi observada:



Conforme já foi discutido em trabalho anterior (10), com a zeólita estudada não foi observada a reação direta $o-X \rightleftharpoons p-X$. Sendo assim, admitiu-se que a isomerização processa-se por um mecanismo intramolecular, via deslocamento 1,2 de grupos metila, de modo que, para a modelagem cinética, foi proposto o seguinte esquema reacional:



sendo $i = o, m, p$

Estudo Cinético

A ausência de efeitos difusivos é essencial para a estimação dos parâmetros cinéticos. Sendo assim, tanto as resistências difusivas intraparticulares como os efeitos de transferência de massa externos foram devidamente avaliados, mostrando-se desprezíveis nas condições estudadas.

Isomerização de Xilenos

O modelo de Langmuir-Hinshelwood, no qual, a reação química monomolecular na superfície do catalisador é a etapa limitante da taxa de reação, foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos, de modo que as expressões das taxas de isomerização dos xilenos pode ser expressa por:

$$r_{px} = \frac{[k_{mp} K_m (\bar{y}_m - \bar{y}_p / K_{e1})] P_T}{1 + (K_m \bar{y}_m + K_p \bar{y}_p + K_o \bar{y}_o) P_T} \quad (3)$$

$$r_{ox} = \frac{[k_{mo} K_m (\bar{y}_m - \bar{y}_o / K_{e2})] P_T}{1 + (K_m \bar{y}_m + K_p \bar{y}_p + K_o \bar{y}_o) P_T} \quad (4)$$

$$r_{mx} = r_{px} + r_{ox} \quad (5)$$

Os parâmetros associados foram, então, estimados pelo método integral, utilizando-se uma sub-rotina computacional baseada num algoritmo de busca direta proposto por BOX (2). Os parâmetros obtidos, que são apresentados na Tabela 1, permitiram-nos prever com boa confiabilidade os resultados experimentais como pode ser observado nas Figuras 1 a 6.

Desproporcionamento de Xilenos

Nas reações de desproporcionamento, optamos por trabalhar apenas com as taxas iniciais, procurando, assim, obter valores mais representativos das constantes cinéticas de cada isômero. A reação química superficial entre duas moléculas de xileno adsorvidas foi considerada a etapa limitante

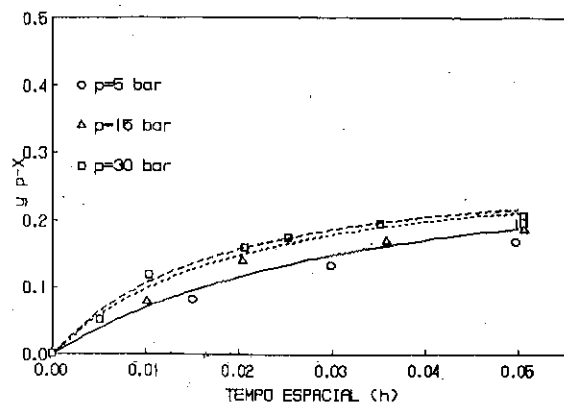


Figura 1 - Frações molares de p-xileno obtidas a partir da isomerização do m-xileno a 623K (— valores estimados)

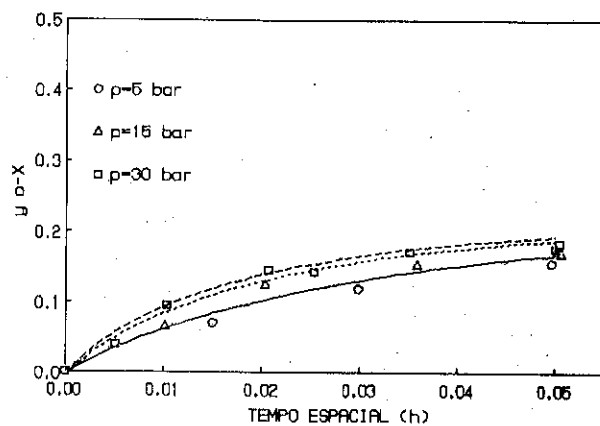


Figura 2 - Frações molares de o-xileno obtidas a partir da isomerização do m-xileno a 623K (— valores estimados)

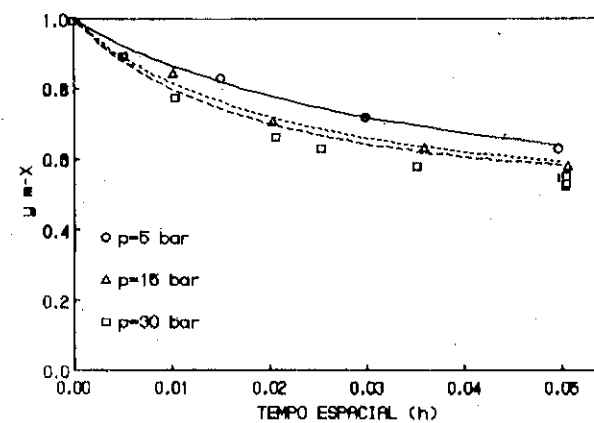


Figura 3- Frações molares de m-xileno obtidas a partir da isomerização de m-xileno a 623K (— valores estimados)

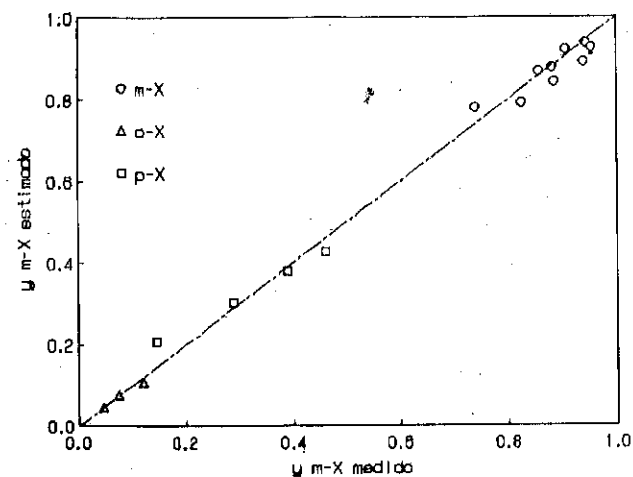


Figura 4 - Frações molares de m-xileno estimados X medidas a 593K para diferentes xilenos usados como reagentes.

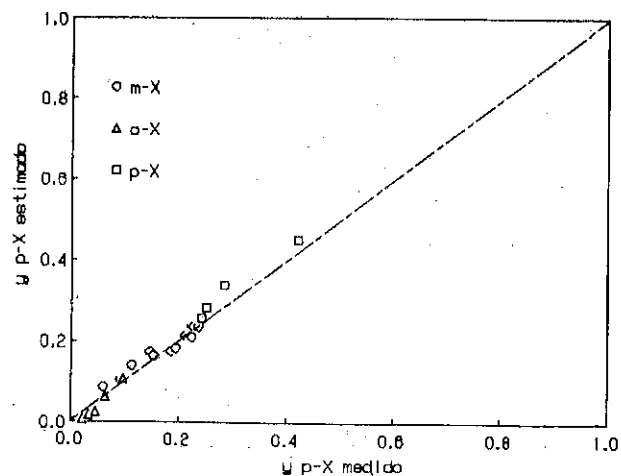


Figura 5 - Frações molares de p-xileno estimadas X medidas a 653K para diferentes xilenos utilizados como reagentes.

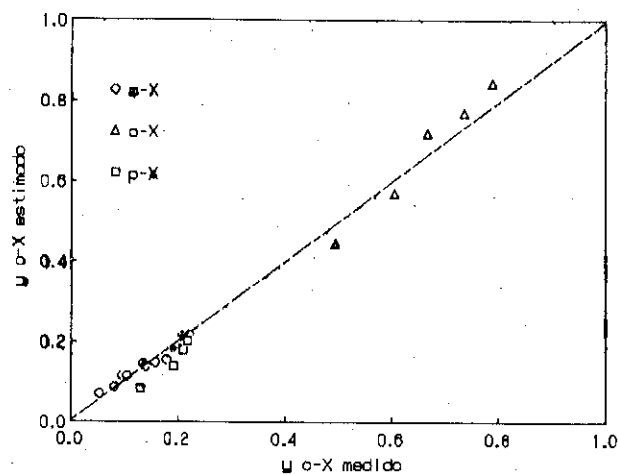


Figura 6 - Frações molares de o-xileno estimadas X medidas a 653K para diferentes xilenos usados como reagentes.

te da reação (12), de modo que a expressão da taxa pode ser expressa por:

$$r_{di_0} = \frac{k_{di} K_i^2 P_{i0}^2}{(1 + K_i P_{i0})^2} \quad (6)$$

As baixas frações de tolueno e trimetilbenzeno produzidas justificariam o fato de termos desprezado a reversibilidade da reação. Os valores obtidos para as constantes cinéticas de desproporcionamento de cada isômero são, também, apresentados na Tabela 1.

CONSTANTES	593K	623K	653K
kmp	$3,671 \times 10^{-2}$	$1,906 \times 10^{-1}$	$4,027 \times 10^{-1}$
kmo	$2,921 \times 10^{-2}$	$1,634 \times 10^{-1}$	$3,160 \times 10^{-1}$
KmX	1,848	0,9542	0,4997
KpX	0,1826	0,1797	0,00637
KoX	6,001	5,920	2,261
kdm	$3,341 \times 10^{-3}$	$1,381 \times 10^{-1}$	$1,334 \times 10^{-1}$
kdp	$1,613 \times 10^{-2}$	$5,200 \times 10^{-1}$	$6,539 \times 10^{-1}$
kdo	-	$1,762 \times 10^{-3}$	$1,016 \times 10^{-2}$

TABELA 1 - Constante Cinéticas e de Equilíbrio de Adsorção (kij - gmol/h gcat. bar; Kf - bar⁻¹; kdi - gmol/h.gcat.bar²)

Os valores da relação kmp/kmo mantiveram-se praticamente constantes na faixa de temperaturas estudadas, indicando que as reações de isomerização entre as espécies adsorvidas deveriam apresentar energias de ativação aproximadamente idênticas. Na avaliação das constantes cinéticas das reações globais, realizada anteriormente (10), uma tendência semelhante foi observada.

As constantes de equilíbrio de adsorção apresentaram valores diferentes para cada um dos isômeros nas três temperaturas estudadas, e elas variaram inversamente com a reatividade. Numa comparação com alguns resultados da literatura, observamos diferenças marcantes com relação aos valores das constantes de adsorção obtidos para as reações catalisadas por SiO₂-Al₂O₃. Por exemplo, AMEMYIA et alii (2) encontraram valores idênticos entre as constantes de adsorção dos xilenos, no caso da reação em presença de vapor d'água, enquanto que HANSON (9) observou que os valores para as constantes de adsorção dos isômeros orto e para poderiam ser desprezados quando comparados com o do m-xileno. Já no caso da reação catalisa

da por mordenita, um maior valor para a constante de adsorção do o-xileno foi, também, encontrado por MIKLOSZY et alii (13), trabalhando com H-Ag-Mordenita na faixa de temperaturas entre 533K e 578K. Os valores para as constantes de adsorção do para e do meta xileno foram, porém, idênticos.

Com relação às constantes cinéticas de desproporcionamento, foram observados valores nitidamente mais elevados para o p-xileno. A maior facilidade deste isômero em desproporcionar-se foi comentada por ORR et alii (15), embora esses autores não tenham apresentado valores numéricos que permitissem comparações.

Diferenças entre as reatividades dos xilenos, frente às reações de isomerização e desproporcionamento, sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, LaY e HZSM-5 foram, também, observadas por diferentes autores (4, 5, 9), sem que, contudo, houvesse alguma tentativa para justificar tais fatos. Os resultados obtidos neste trabalho, diferem dos anteriormente citados, principalmente com relação à baixa reatividade do o-xileno. Nossos resultados indicariam, porém, que a reatividade dos isômeros poderia ser associada à sua adsorção sobre o catalisador, já que os valores das constantes de equilíbrio de adsorção dos xilenos variaram inversamente com a sua reatividade. Quanto mais fortemente adsorvido, sobre a superfície da zeólita estiver o isômero, menor a disponibilidade dos elétrons π do anel aromático para receber o próton na formação do íon benzênio e, com isso, menor seria sua reatividade.

Os valores obtidos para as energias de ativação, mostrados na Tabela 2, confirmaram a observação anterior de que estas seriam aproximadamente idênticas para as reações $m\text{-X} \rightleftharpoons p\text{-X}$ e $m\text{-X} \rightleftharpoons o\text{-X}$. Esses valores foram, ainda, um pouco superiores aos descritos na literatura (9, 15) e obtidos anteriormente (10) para as energias de ativação aparentes destas reações. Já para as reações de desproporcionamento, os valores obtidos foram nitidamente superiores aos das correspondentes energias de ativação aparentes (10), principalmente para o p-xileno.

Na Tabela-3, são mostrados os valores aproximados para as entalpias de adsorção ativadas, estimadas para os isômeros. O valor obtido para o m-xileno foi próximo daquele encontrado por HANSON (9) utilizando $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Reação	$m\text{X} \rightleftharpoons p\text{X}$	$m\text{X} \rightleftharpoons o\text{X}$	desp. mX	desp. pX	desp. oX
Ea (kcal/gmol)	30,9	30,7	48	106	47

TABELA 2 - Energias de Ativação

	m - X	p - X	o - X
$-\Delta H$ (kcal/gmol)	16,8	42,3	12,3

Tabela 3 - Entalpias de Adsorção

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que a isomerização dos xilenos ocorre acompanhada de seu desproporcionamento.

No estudo cinético destas reações foi utilizada uma modelagem heterogênea do tipo Langmuir-Hinshelwood, em que a reação química superficial é a etapa limitante da taxa. As constantes cinéticas e de equilíbrio de adsorção foram estimadas pelo método integral para cada uma das temperaturas estudadas, o que permitiu ainda a avaliação das energias de ativação e entalpias de adsorção.

Sobre a H-mordenita utilizada, o o-xileno mostrou-se o menos reativo dos isômeros e, muito embora não tenham sido possíveis comparações diretas com dados da literatura, aparentemente, a reatividade dos isômeros sobre esta zeólita estaria associada à sua adsorção.

5. SIMBOLOGIA

- r_{ix} = taxa de isomerização do i-xileno
- k_{mo} = cte. cinética da reação $m\text{-X} \rightleftharpoons o\text{-X}$
- k_{mp} = cte. cinética da reação $m\text{-X} \rightleftharpoons p\text{-X}$
- K_i = cte. de equilíbrio de adsorção do isômero i
- K_{e1}, K_{e2} = ctes. de equilíbrio termodinâmicas
- \bar{y}_i = fração molar normalizada do isômero i
- P_T = pressão total de hidrocarbonetos aromáticos
- k_{di} = cte cinética de desproporcionamento do isômero i
- r_{di0} = taxa inicial de desproporcionamento do isômero i
- P_{i0} = pressão parcial inicial do isômero i

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) ALLEN, R.H. e YATS, L.D.; J. Am. Chem. Soc. 81, 5289-5292, 1959.
- (2) AMEMIYA, T. et alii; Bull. of the Japan Petrol. Institute, 3, (1), 14-25, 1961.
- (3) BOX, M.J.; The Computer Journal, 42-52, 1965.
- (4) COLLINS, D.J. et alii, J. of Catalysis, 75 (2), 291-301, 1982.
- (5) COLLINS, D.J. et alii; The Can. J. of Chem. Eng., 61 (1), 29-35, 1983.
- (6) COLLINS, D.J. et alii; App. Catalysis, 273-288, 1983.
- (7) CORTES, A. e CORMA, A.; J. of Catalysis, 51, 338-344, 1978.
- (8) GNEP, N.S. TEJADA, J. e GUISET, M.; Bull. Soc. Chimique de France, 1-2, 5-11, 1982.
- (9) HANSON, K.L.; Ph.D. Thesis; The Pennsylvania State University, 1965.
- (10) HENRIQUES, C.A. et alii; In. 12º Simpósio Iberoamericano de Catálise, V. 1, Anais, Rio de Janeiro, 1990, p. 325-333.
- (11) JOENSEN, F. et alii; Zeolites: Facts, Figures, Future, 1131-1140, 1989.
- (12) KRAHL, C.A. et alii; In. XI Simp. Iberoamericano de Catálisis, V. 3, Anais, Guanajuato, 1988, p. 1117-1122.
- (13) MIKLOS, E. et alii; Zeolites, 3, 139-147, 1983.
- (14) MONTEIRO, J.L.F. et alii; In. 5º Seminário Bras. Catálise, Anais, Guarujá, 1989.
- (15) ORR, N.H. et alii; Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 22, 135-143, 1983.
- (16) SILVESTRI, A.J. e PRATER, C.D.; The J. of Phys-Chemistry, 68, (11), 3268-3281, 1964.
- (17) YOUNG, L.B. et alii; J. of Catalysis, 76, (3), 418-432, 1982.
- (18) WEI, J. e PRATER, C.D.; Advances in Catalysis and Related Subjects, V. 13, 203-392, 1962.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Marcos Wandir N. Lobão e a Fábio Bellot Noronha, pelo auxílio na parte computacional.

Cristiane A. Henriques agradece ao PROCAD/UERJ pela viabilização de seu curso de doutoramento na COPPE/UFRJ.

6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

EFEITO DO GRADIENTE DE DESALUMINIZAÇÃO
SOBRE A ATIVIDADE CATALÍTICA DA MORDENITA

. Peter Endruschat Bartl ¹
 . Jorge Gusmão ¹
 . José Luiz Fontes Monteiro ²
 . Maria Alice Ibañez Duarte ³
 . Mauri José Baldini Cardoso ³

RESUMO

H-mordenita foi tratada hidrotermicamente a 623-923K, gerando alumina fora da rede, que foi então extraída por um tratamento ácido padrão. As amostras assim obtidas tinham razões globais sílica-alumina na faixa de 11,2 a 41,1. Suas atividades catalíticas na isomerização de m-xileno aumentaram com a remoção de restrições à difusão na região de mesoporos, como foi mostrado por análises t-plot. Todas as amostras tratadas tiveram taxas de desativação bem maiores do que a amostra fresca. Análises XPS demonstraram ser isso devido à remoção intensa de sítios ácidos da superfície da zeólita. Isto deslocou a maior porção de sítios ativos da superfície para o sistema poroso, que é muito mais suscetível à desativação pelo coque.

ABSTRACT

H-mordenite was hydrothermally treated at 623-923K, generating non-framework alumina (NFA) afterwards extracted by a standard acid treatment. The samples thus obtained had bulk silica-alumina ratios ranging from 11,2 to 41,1. Their catalytic activity for the isomerization of m-xylene increased with the removal of diffusional restraints in the mesopore region, as was shown by t-plot analysis. All the treated samples had deactivation rates far greater than that of the fresh sample. This was shown by XPS analysis to be due to the intense removal of acid sites from the zeolite surface. This shifted the greater share of the active sites from the surface to the porous system, which is much more susceptible to the coke deactivation.

1. INTRODUÇÃO

Mordenita é uma zeólita de poros grandes e estrutura cristalina ortorrômbica. Sua estrutura porosa é unidimensional (1), o que a torna particularmente sensível a bloqueios em seus poros, e portanto à desativação.

O método mais estudado para reduzir este efeito é a desaluminização, estando a efetivada por tratamentos hidrotérmicos e ácidos sucessivamente (2) entre as mais comumente usadas. Esta forma de desaluminização

¹ Fábrica Carioca de Catalisadores S.A.
² Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ
³ Divisão de Catalisadores/CENPES/PETROBRÁS

distingue-se das demais por consistir em duas etapas: formação de alumina fora da rede (non-framework alumina-NFA) pelo tratamento hidrotérmico, e sua extração pelo tratamento ácido.

Tanto a presença de NFA como o aumento da razão molar sílica-alumina (sílica-alumina ratio-SAR) têm efeitos sensíveis nas propriedades físico-químicas das zeólitas. Em um trabalho anterior (3) estes efeitos foram estudados, bem como suas influências sobre as propriedades catalíticas da mordenita na reação de isomerização de m-xileno. Verificou-se que a atividade catalítica nas amostras obtidas era mais influenciada por efeitos difusivos do que pela acidez.

Este trabalho teve como objetivo uma definição da região porosa mais significativa para os efeitos difusivos e o estudo de como os tratamentos utilizados levaram às alterações observadas nas taxas de desativação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Utilizou-se uma H-mordenita comercial, Zeolon 900H. Amostras foram tratadas hidrotérmicamente a 623, 723, 773, 823 e 923 K, por 8 h; frações das amostras assim obtidas foram submetidas a tratamento ácido padrão com solução 4N de HCl a refluxo por 2 h. A mordenita e os tratamentos usados foram descritos em mais detalhes anteriormente (3).

As amostras foram analisadas por análise química de via úmida. O volume de microporos e as superfícies específicas associadas aos mesoporos foram calculados pelo método "t-plot" empregando a equação de Harkins e Jura para o cálculo da espessura da multicamada (7).

A adsorção de N₂ foi medida no DIGISORB 2600 da Micromeritics que utiliza o método volumétrico e as amostras foram pré-tratadas a 573 K durante 3 horas sob vácuo de 10⁻⁴ mm Hg.

Os espectros de fotoelétrons (XPS) (figura IV) foram obtidos das amostras montadas em fita dupla face usando radiação MgK α (h ν = 1253,6 eV) com um espectrômetro VG Scientific ESCALAB MKII operando com energia de passagem do analisador constante (ΔE = 50 eV). A pressão na câmara de análises manteve-se menor que 1 x 10⁻⁹ torr durante o experimento. Para se determinar as razões atômicas Si2p/Al2p (SAR_{XPS} = 2X Si2p/Al2p) foram obtidos espectros de alta resolução destas linhas cujas áreas foram corrigidas para o livre caminho médio dos fotoelétrons, a função transmissão do espectrômetro e as probabilidades de fotoionização de Scofield (9).

O teste catalítico utilizado foi a isomerização/desproporcionamento de m-xileno, largamente utilizado como modelo pelas informações que fornece sobre seletividade de forma (4-5).

Uma ativação a 723 K de 8 h sob N₂ precedia cada teste, em que m-xileno era alimentado a 20 ml/h juntamente com N₂ numa razão molar N₂/m-X = 4, a 623 K e pressão ambiente. A massa de catalisador utilizada situava-se na faixa 150-500 mg, conforme o necessário para haver uma conversão de, no máximo, 30%. O produto era analisado em coluna capilar Carbowax 20M, com detetor de ionização de chama.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela I as amostras estão descritas quanto aos tratamentos utilizados, quanto aos resultados de SAR global por análise química e de SAR da superfície por XPS. Como descrito em um trabalho anterior (3), análises de MAS-NMR de ²⁹Si mostraram que as amostras tratadas com ácido tinham SAR da rede aproximadamente igual a seu SAR global, o que indica ter sido a NFA quase totalmente removida. Os altos valores de cristalinidade e os resultados de SAR da rede antes e depois do tratamento ácido

TABELA I

AMOSTRA (TRATAMENTO)	S A R		VOL. MICROPOROSO (cc/g, CNTP)	SUP. EXTERNA DE MESOPOROS (m ² /g)
	GLOBAL	XPS		
FRESCA	11,2	11,6	112,49	0
FRESCA, AC.	15,6	45,5	117,47	0
623 K	11,2	-	-	-
723 K	11,2	-	-	-
773 K	11,2	20,2	-	-
823 K	11,2	-	94,97	0
923 K	11,2	6,6	-	-
623 K, AC.	16,3	-	-	-
723 K, AC.	19,9	-	112,49	0,47
773 K, AC.	27,1	38,1	-	-
823 K, AC.	34,5	-	104,99	23,27
923 K, AC.	41,1	55,0	-	-

demonstraram que a rede foi deixada virtualmente inalterada por ele.

Dos resultados das análises de XPS as seguintes observações podem ser feitas:

a) a amostra fresca é aparentemente homogênea, tendo um SAR de superfície muito próximo ao global; b) embora o tratamento ácido afete apenas ligeiramente a estrutura global da mordenita fresca, causa uma remoção intensa de alumínio de sua superfície; c) no caso de todas as amostras tratadas com ácido, a diferença entre os SAR de superfície e global mostra uma desaluminização mais intensa da superfície; d) as análises da amostra tratada apenas hidrotermicamente a 923 K indicam, pelo baixo SAR de superfície, a ocorrência de migração da NFA para a superfície, um fenômeno também observado por Dwyer et alii (6).

Nas figuras I e II estão mostrados os resultados do teste catalítico. Pode-se notar que a atividade inicial sempre aumentou com a remoção de NFA. Nas amostras tratadas com ácido, as atividades iniciais aumentaram com o SAR, ao menos até a amostra tratada a 823 K, quando um máximo parece ter sido alcançado. Embora tenha sido demonstrado (3) que ambas as tendências de aumento de atividade são explicadas por reduções nas restrições à difusão, e não pela acidez, não estava claro exatamente em que faixa de tamanho de poros essas reduções ocorreram. Análises por porosimetria de mercúrio (3) mostraram um aumento generalizado da porosidade com a remoção de NFA, mas as amostras sem NFA, comparadas entre si, não demonstraram tendências claras. Analogamente, os resultados de volume microporoso na tabela I poderiam indicar um aumento com o tratamento ácido e conseqüente remoção de NFA, mas isso não ocorre com o aumento de SAR entre as amostras sem NFA.

Os resultados das análises t-plot das amostras tratadas a 823 K podem ser observados na figura III. A amostra sem tratamento ácido apresenta uma curva t típica de sólidos microporosos, onde após o preenchimento dos microporos não se observa aumento de volume devido a condensação capilar em mesoporos. Já a curva t da amostra tratada com ácido apresenta uma inclinação positiva, após ter sido completo o processo de preenchimento de microporos, o que indica a presença de mesoporosidade adicional à microporosidade existente.

Esta curva revela uma superfície externa de 23,27 m²/g associada a poros de diâmetro aproximado de 70 Å. Não houve indicação deste sistema mesoporoso na amostra fresca e na tratada a 723 K, mesmo após o tratamento ácido. Assim, os resultados de t-plot indicam que com a maior drasti-

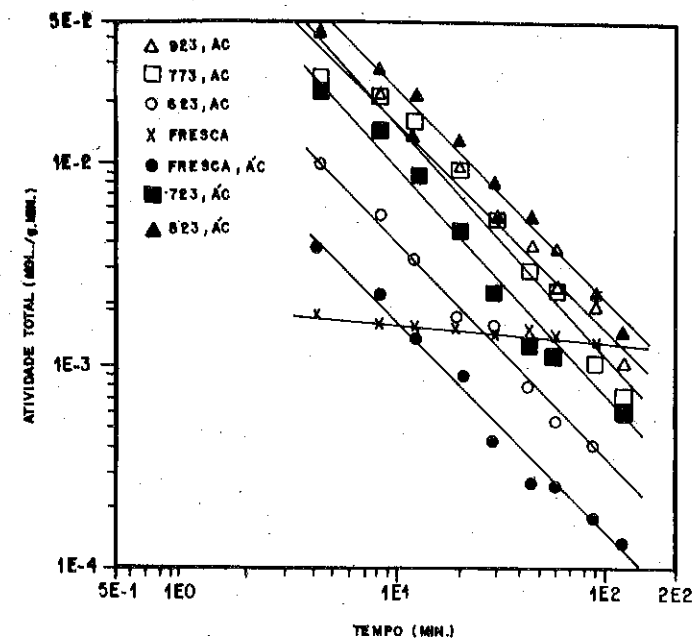


FIGURA I: ATIVIDADE TOTAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO (AMOSTRAS TRATADAS C/ ÁCIDO) (ESCALA LOG-LOG)

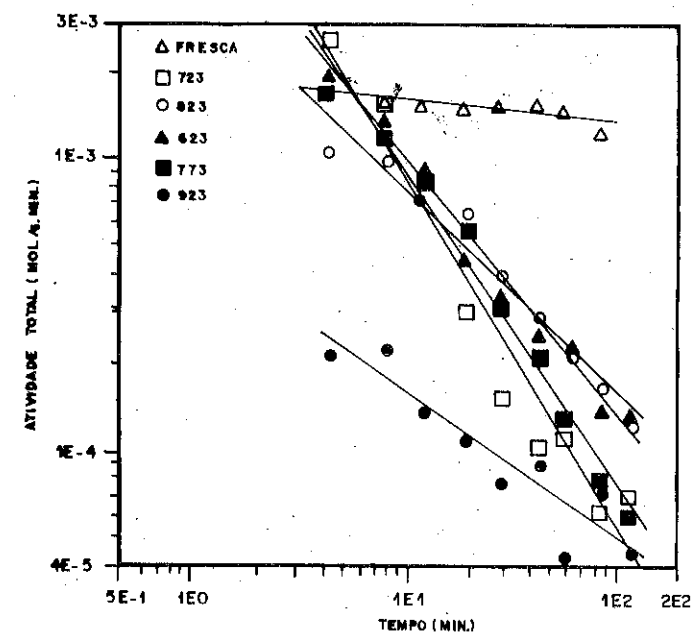


FIGURA II: ATIVIDADE TOTAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO (AMOSTRAS NÃO TRATADAS C/ ÁCIDO) (ESCALA LOG-LOG)

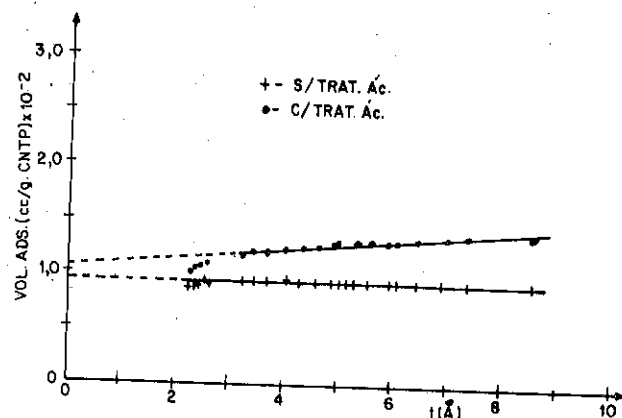


FIGURA III-1- PLOT DAS AMOSTRAS TRATADAS A 823.K

cidade dos tratamentos hidrotérmicos um sistema mesoporoso é formado após a remoção de NFA, que porém só passa a ser detectado ao atingir níveis mais elevados. A este sistema mesoporoso seriam atribuídos os efeitos difusivos associados às variações nas atividades catalíticas das amostras tratadas com ácido.

No que se refere às taxas de desativação, as seguintes observações podem ser feitas pelas figuras I e II: a) a amostra fresca mostrou uma taxa de desativação bem menor do que todas as demais amostras; b) nas amostras sem NFA, não obstante as grandes variações de SAR e atividades iniciais, as taxas de desativação são bem próximas; c) nas amostras com NFA, as taxas de desativação também são bem maiores do que a da amostra fresca, e bem próximas entre si.

Deve-se observar que a amostra tratada apenas com ácido, embora seja em SAR, atividade inicial e outras propriedades bem similar à amostra fresca, no que se refere à taxa de desativação ela se aproxima das amostras que sofreram tratamentos hidrotérmicos e ácidos, e que têm características bem diferentes.

Seddon (8), que obteve resultados similares quanto às taxas de desativação, propõe que a remoção dos sítios ativos da superfície das partículas pelo ácido faria com que a grande maioria dos sítios remanescentes se encontrasse nos canais porosos. Estes sítios seriam muito suscetíveis ao bloqueio dos poros pelo coque, em virtude da estrutura porosa unidimensional da mordenita.

No caso da amostra fresca, os sítios superficiais ainda existiriam em grande quantidade. Tais sítios, sendo bem menos suscetíveis ao bloqueio pelo coque, seriam capazes de dar um alto grau de atividade, mesmo após o bloqueio dos canais porosos. O tratamento ácido, nesse caso, deslocaria a principal fração de sítios da superfície das partículas para os poros da zeólita.

Os resultados de XPS (tabela I), que mostram a intensa remoção de alumínio da superfície das amostras tratadas com ácido, corroboram a proposta de Seddon.

Nas amostras tratadas apenas hidrotérmicamente, a migração de espécies catiônicas de NFA para a superfície, indicada pelos resultados de XPS, poderia neutralizar os sítios ácidos externos. Tais sítios também seriam removidos pelo próprio processo hidrotérmico, ao gerar NFA. Assim, também ocorreria para estas amostras um efeito de deslocamento de atividade da superfície para os poros. A NFA também aceleraria a desativação por estar bloqueando os canais porosos.

4. CONCLUSÃO

Os gradientes de desaluminização, por remoção preferencial dos sítios ácidos da superfície das amostras tratadas com ácido, ou pela migração de NFA para a superfície durante os tratamentos hidrotérmicos, tiveram como consequência aumentos nas taxas de desativação. Os sítios remanescentes, nos canais porosos, são mais suscetíveis ao bloqueio pelo coque do que os da superfície.

As atividades iniciais das amostras submetidas a tratamentos hidrotérmicos e ácidos aumentaram com o aumento do SAR global em virtude da diminuição das restrições difusivas por aumento da área mesoporosa.

Uma etapa posterior deste trabalho deverá incluir modificações no tratamento hidrotérmico, com menor tempo de calcinação a vapor e/ou menor pressão parcial de vapor. Isto poderá gerar espécies de NFA mais facilmente removíveis pelo tratamento ácido; assim, as amostras sem NFA possivelmente terão atividades e taxas de desativação diferentes das já observadas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRECK, D.W., Zeolite Molecular Sieves, Malabar, Krieger, 1984.
2. CHEN, N.Y. e SMITH, F.A., Inorg. Chem., 16 (2): 295-297, 1976.

3. BARTL, P.E. et alii, 12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Vol. 1, Rio de Janeiro, IBP, 304-313, 1990.
4. MARTENS, J.A. et alii, Applied Catalysis, 45: 85-101, 1988.
5. RICHTER, M. et alii, Zeolites, 9: 238-246, 1989.
6. DWYER, J. et alii, J. Phys. Chem., 86: 4574-4578, 1982.
7. GREGG, S.J. e SING, K.S.W., Absorption, Surface Area and Porosity, London, Academic, 1982.
8. SEDDON, D., Applied Catalysis, 7: 327-336, 1983.
9. SCOFIELD, J.H., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 16: 463, 1979.

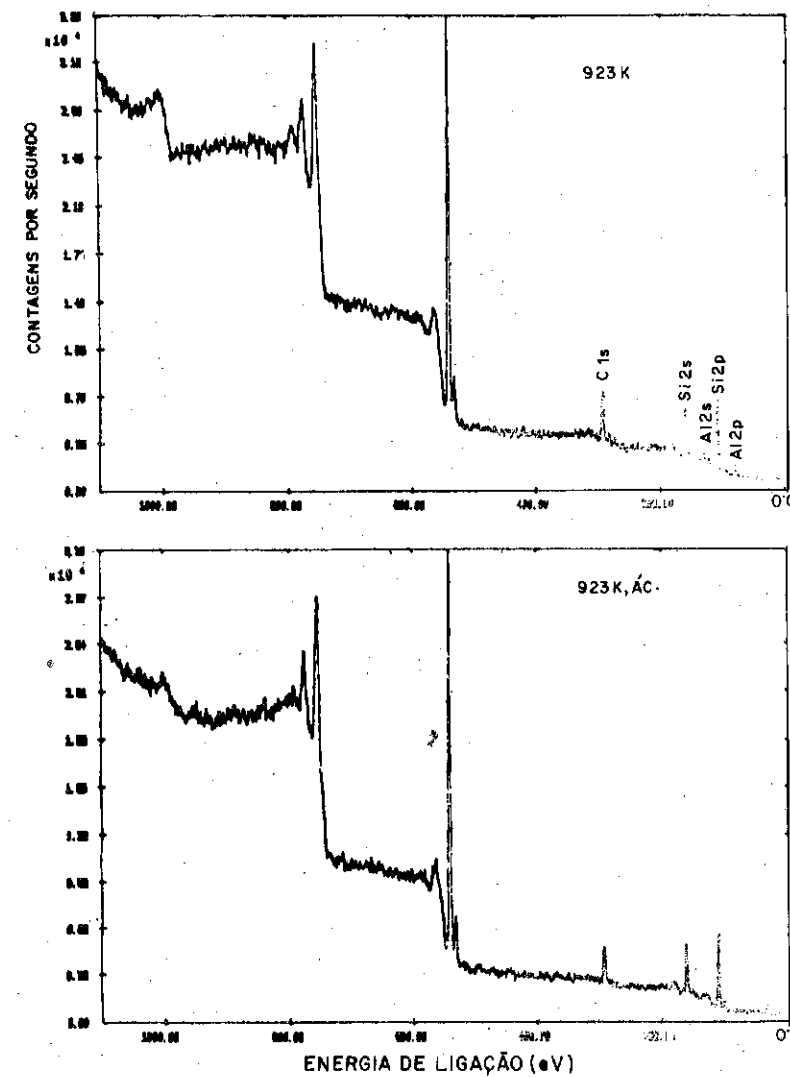


FIG. IV - ESPECTROS DE FOTOELÉTRONS DAS AMOSTRAS TRATADAS A 923 K.

HIDROXILAS ESTRUTURAIS DE ZEOLITOS Y: FREQUÊNCIA DE ABSORÇÃO E REATIVIDADE EM FUNÇÃO DOS NÚMEROS DE Na e Al DA REDE CRISTALINA

• Vera L. D. L. Camorim¹
• Ruth Leibsohn Martins¹

SUMÁRIO

As frequências de absorção e reatividade à piridina, das hidroxilas estruturais de zeolitos, obtidos a partir de um mesmo precursor NH_4NaY e submetido a tratamentos de troca catiônica e/ou hidrotérmico, foram estudadas em função do nº de Na e Al por célula unitária destes zeolitos. Foi observada uma correlação linear entre a frequência de absorção das hidroxilas de alta frequência e a soma dos nºs de Na e Al por célula unitária dos zeolitos. A hidroxila de alta frequência mostrou-se totalmente reativa à piridina, enquanto que a reatividade total da hidroxila de baixa frequência mostrou ser função dos nºs de Na e Al por célula unitária do zeolito, ou seja: da força ácida do próton desta hidroxila.

ABSTRACT

The wavenumber and reactivities to pyridine of the structural hydroxyls of Y zeolites obtained from a NH_4NaY precursor submitted to cationic exchange and hydrothermal treatment were studied with respect to Na and Al numbers per unit cell of the zeolites. It was observed a linear correlation between the high frequency hydroxyl wavenumber and the Na plus Al numbers per unit cell of the zeolite. The high frequency hydroxyl was completely reactive to the base but the reactivities of the low frequency hydroxyl depend on the number of Na and Al per unit cell of the zeolite, i.e the acidic strength of the hydroxyl proton.

1. INTRODUÇÃO

As hidroxilas estruturais são responsáveis pela acidez Brønsted dos zeolitos Y, conferindo-lhes atividade catalítica.

O desenvolvimento desta acidez é obtido pelo tradicional processo de troca do zeolito na forma catiônica, em geral sódica, com um sal de amônio e subsequente ativação térmica, em condições que previnam a desaluminação e forneçam o zeolito na forma protônica.

Estas hidroxilas situam-se em diferentes posições nas cavidades zeolíticas e têm atividades catalíticas distintas. São facilmente identificáveis por espectroscopia ao infravermelho (1), sendo designadas como:

- hidroxilas de baixa frequência que absorvem a 3550 cm^{-1} e correspondem ao próton associado ao "oxigênio anel" na cavidade sodalítica e
- hidroxilas de alta frequência, que absorvem a 3650 cm^{-1} e correspondem ao próton associado ao "oxigênio ponte" na supercavidade.

¹ Engenheiro Químico, Químico de Petróleo, Petrobrás/Cenpes

As hidroxilas das cavidades sodalíticas são dificilmente acessíveis às bases e/ou hidrocarbonetos, sendo controversa a sua participação nas reações catalíticas. Se forem suficientemente ácidas, podem, contudo, interagir com estas moléculas através da migração do próton da cavidade sodalítica para a supercavidade (2).

Neste trabalho, estudou-se a frequência de absorção e a reatividade das hidroxilas estruturais em função dos números de átomos de sódio e de alumínio da rede cristalina de zeolitos, obtidos a partir de um mesmo precursor NH_4NaY , que foi submetido a sucessivas trocas catiônicas e tratamento hidrotérmico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Como precursor utilizou-se, no presente estudo, um zeolito NH_4NaY (N1Y) com relação sílica-alumina estrutural de 5,0 e teor de Na20 de 3,74% em peso, base seca. Este precursor foi submetido à troca catiônica com sal de amônio, seguida de secagem a 120°C , obtendo-se o zeolito N2Y. Uma alíquota deste foi submetida a nova troca iônica, fornecendo a amostra N3Y. Os zeolitos N1Y, N2Y e N3Y foram conduzidos ao tratamento hidrotérmico, com vapor autógeno, em leito espesso, a 700°C por 1 hora, fornecendo as amostras N1YS, N2YS e N3YS, as quais foram trocadas posteriormente com sal de amônio, fornecendo os zeolitos N1YSN, N2YSN e N3YSN respectivamente.

As amostras geradas nesta série de tratamentos foram analisadas por espectroscopia ao infravermelho (Infravermelho com Transformada de Fourier Nicolet 60 SXR) para a determinação:

- do SAR estrutural das mesmas, através da observação na região de vibração de estiramento simétrico das ligações O-T-O, relacionando-as com o número de alumínio da rede cristalina (3). Para estas determinações, utilizou-se a técnica de empastilhamento das amostras com KBr.
- das frequências de absorção das hidroxilas estruturais. Para tanto, pastilhas auto suportadas contendo aproximadamente 20 mg do material foram pré-tratadas à 500°C , em vácuo de 10^{-5} torr, por 16 horas e observadas à temperatura ambiente, na região de vibração das ligações OH;
- da reatividade das hidroxilas estruturais à piridina. Após o pré-tratamento, as amostras foram submetidas à quimissorção de piridina, deixando-as equilibrar a 150°C , com 4 torr de base, por 1 hora, fazendo-se a seguir vácuo até 10^{-5} torr, à mesma temperatura.

A estabilidade térmica das amostras foram determinadas por análise térmica diferencial (ATD da Rigaku, Thermoflex), através da observação da temperatura de colapso da estrutura cristalina, por aquecimento a

20°C/min, em atmosfera de N₂.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I mostra as características físico-químicas e modificações estruturais do precursor N1Y ao ser submetido aos diferentes tratamentos (hidrotérmico e troca catiônica).

TABELA I - Características físico-químicas e estruturais do precursor N1Y, submetido a tratamentos hidrotérmico e de troca catiônica

AMOSTRA	SAR(a) estrut.	SAR(b) químico	Na/c.u (b)	Al/c.u (a)	T.colapso (°C)	OH(HF) cm ⁻¹ (c)	OH(LF) cm ⁻¹ (d)	Cristalinidade (e)
N1Y	5,32	5,48	14,25	52,46	923	3645	3546	108
N2Y	4,98	5,18	7,15	55,02	861	3642	3544	108
N3Y	4,86	5,25	3,43	55,97	835	3639	3544	103
N1YS	8,71	5,21	14,91	35,89	996	-	-	76
N2YS	12,33	5,33	6,97	26,81	1022	-	-	79
N3YS	15,50	5,19	3,03	21,94	1040	-	-	77
N1YSN	7,41	5,42	2,31	40,85	1020	3632	3535	84
N2YSN	10,33	5,53	1,71	31,17	1030	3627	3544	86
N3YSN	12,70	5,56	0,50	26,12	1057	3624	3561	86

a- determinação por infravermelho (3)

b- determinado por fluorescência de Raios X

c- frequência de absorção da hidroxila estrutural de alta frequência

d- frequência de absorção da hidroxila estrutural de baixa frequência

e- determinada por difração de Raios X

A coluna 2 da tabela I mostra as variações de SAR estrutural do N1Y ao ser submetido aos diferentes tratamentos. Observa-se uma pequena e sistemática diminuição do SAR após troca catiônica com sal de amônio, sendo esta mais pronunciada para as amostras previamente submetidas ao tratamento hidrotérmico (N1YSN, N2YSN e N3YSN vs. N1YS, N2YS e N3YS, respectivamente). Uma vez que o tratamento de troca catiônica foi efetuado a 100°C e em pH 4,5, espera-se alguma dissolução de material amorfo e/ou recomposição na rede cristalina nas condições do ensaio. Com efeito, a análise do filtrado após tratamento com o sal de amônio revelou presença de espécies de Si e Al dissolvidos. A remoção do material amorfo também

foi observada através do aumento de cristalinidade (N1YSN, N2YSN e N3YSN vs. N1YS, N2YS e N3YS respectivamente, coluna 9 da Tabela I).

A coluna 6 da Tabela I mostra as variações na estabilidade térmica do N1Y após os diferentes tratamentos. Observa-se que a simples troca catiônica não favorece a estabilidade térmica de um zeolito de SAR estrutural de 5,0. Conforme observado por McDaniel e Maher (4), se o zeolito não for convenientemente ultraestabilizado, a troca catiônica, a valores em Na₂O abaixo de 3,0%, favorece a formação, por aquecimento, de espécie "instável", com menor estabilidade térmica que o precursor.

Após o tratamento hidrotérmico, observou-se um aumento significativo na estabilidade térmica das amostras N1Y, N2Y e N3Y, que acentuou-se mais, quando da nova troca catiônica dos produtos ultraestabilizados (N1YSN, N2YSN e N3YSN).

As colunas 7 e 8 da tabela I mostram as variações na frequência de absorção das hidroxilas estruturais de alta e baixa frequências, respectivamente, em função dos diferentes tratamentos. Os dados mostram que a hidroxila de alta frequência é mais suscetível às variações estruturais observadas, deslocando-se para menores números de onda à medida que os números de Na e Al da rede cristalina diminuem; este deslocamento, que corresponde ao decréscimo da constante de força das ligações OH, acompanha o aumento da força ácida da hidroxila, decorrente do menor número de Na e Al estruturais.

A Figura I mostra a correlação linear obtida ao lançar-se em gráfico a frequência de absorção das hidroxilas de alta frequência versus a soma dos números de Na e Al da rede cristalina (coeficiente de correlação = 0,9964).

As Figuras II e III mostram as variações nas reatividades das hidroxilas estruturais do N1Y, à piridina, após troca catiônica e tratamento hidrotérmico seguido de troca catiônica.

Os espectros ao IV das amostras N1Y, N2Y e N3Y (Figura IIa-c) mostram, além de pequena banda em 3750 cm⁻¹, devido a grupos silanóis, as bandas estruturais absorvendo em nº de onda compatível com o teor de Na da amostra (colunas 7 e 8 da Tabela I). Observa-se que as intensidades das bandas de hidroxilas de baixa frequência aumentam à medida que o teor de Na na amostra diminui, indicando que os cátions (Na), na cavidade sodalítica, são os mais resistentes à troca com sal de amônio, provavelmente por ser esta a sua localização preferencial. Após quimissorção com piridina, observa-se reatividade total das hidroxilas de alta frequência, e parcial das de baixa frequência, sendo, nestas últimas, as reatividades nas amostras N1Y < N2Y = N3Y.

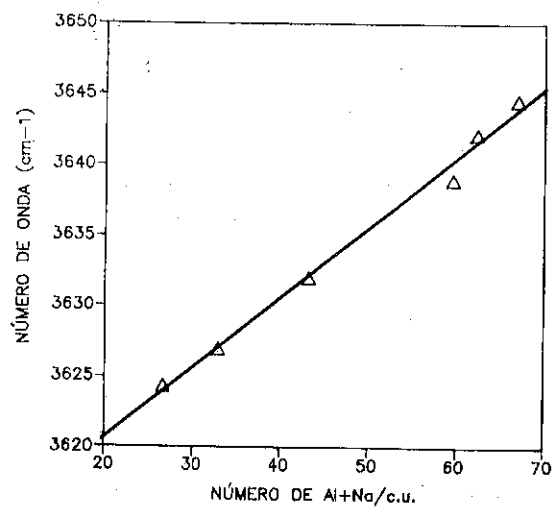


Figura I - Frequência de absorção da hidroxila de alta frequência versus números de Na+Al por célula unitária.

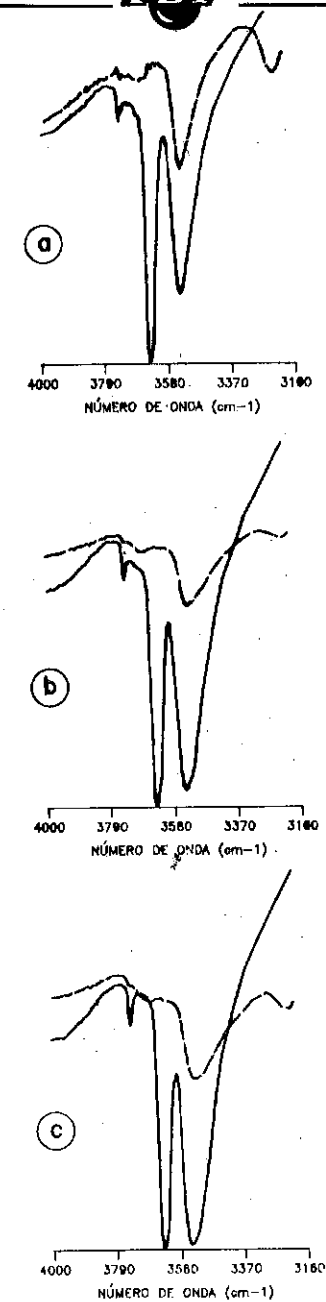


Figura II - Espectros ao infravermelho
a - N₁Y, b - N₂Y, c - N₃Y
——— Pretratamento a 500°C, vácuo de 10⁻⁵ Torr
----- Quimissorção com piridina

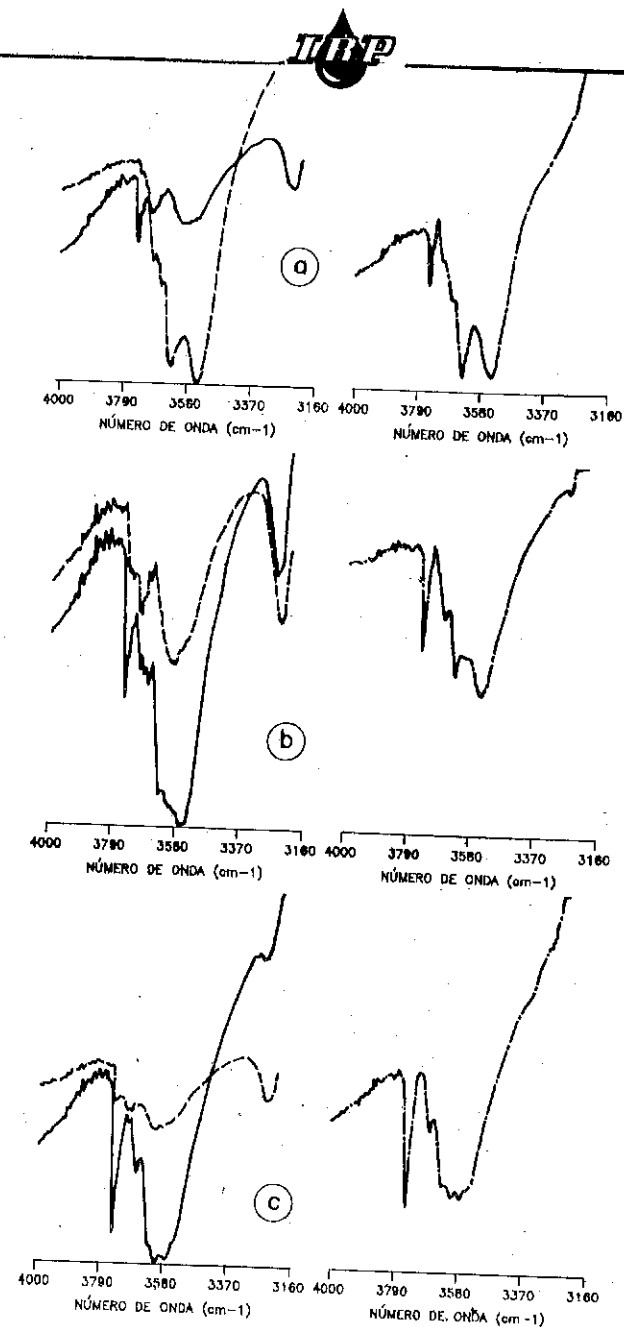


Figura III - Espectros do infravermelho
a - N₁YSN, b - N₂YSN, N₃YSN

— Pretratamento a 500°C, vácuo de 10⁻⁵ Torr
 - - - - - Quimissorção com piridina
 - - - - - Diminuição dos espectros

Os espectros das amostras N₁YSN, N₂YSN e N₃YSN (Figura IIIa-c) apresentam complexidade de análise crescentes, devido a formação de espécies hidroxiladas de Si e Al fora da rede cristalina durante o tratamento hidrotérmico. De um modo geral, as hidroxilas estruturais apresentaram-se contidas em um envoltório de bandas que englobam também espécies hidroxiladas de alumínio fora da rede, de alto e baixo grau de condensação (5,6). A frequência de absorção das hidroxilas estruturais (colunas 7 e 8 da Tabela I), bem como suas reatividades, foram melhor avaliadas através da diferença de espectros das amostras após pré-tratamento e após a quimissorção de piridina. Para todas as amostras, verificou-se total reatividade de banda de hidroxila de alta frequência e somente a amostra N₁YSN apresentou reatividade parcial da hidroxila de baixa frequência, sendo que, para as demais, esta foi totalmente reativa. Ainda na Figura III, observa-se que as amostras após pré-tratamento mostram que o ataque à rede cristalina durante o tratamento hidrotérmico foi favorecido pelo menor teor de sódio dos precursores. Desta maneira, as intensidades das bandas de silanol (3745 cm⁻¹) e a complexidade do envoltório de bandas contendo as hidroxilas estruturais e as espécies de Al fora da rede cristalina aumentaram na direção das amostras N₁YSN < N₂YSN < N₃YSN. Neste particular, é interessante ressaltar a reatividade à piridina das bandas em 3668 cm⁻¹ e 3600 cm⁻¹, atribuídas a hidroxilas de materiais fora da rede cristalina. Estas reatividades já foram observadas anteriormente por Borade e colaboradores (7) e por Garralón e colaboradores (8), que atribuíram à natureza das bandas em 3665 cm⁻¹ e 3610 cm⁻¹ espécies de oxihidróxi ou simplesmente hidróxidos de alumínio e a uma fase de sílica-alumina amorfa de alta força ácida, respectivamente.

A parcial reatividade da banda em 3745 cm⁻¹ à piridina foi atribuída a grupos silanóis provenientes de espécies resultantes do colapso de parte da estrutura zeolítica, durante o processo hidrotérmico.

4. CONCLUSÕES

Foi observada uma correlação linear entre a frequência de absorção da hidroxila estrutural de alta frequência de zeolitos Y obtidos de um mesmo precursor, submetido a tratamentos de troca catiônica e/ou hidrotérmico, com a soma dos números de Na e Al por célula unitária destes mesmos zeolitos. Esta frequência de absorção está relacionada com a constante da força da ligação hidroxila que, por sua vez, acompanha a força ácida do zeolito (acidez de Brønsted).

As hidroxilas estruturais de alta frequência foram totalmente reativas à piridina, para todos os zeolitos estudados. As hidroxilas de baixa

freqüência tiveram reatividades diferenciadas à base, dependendo dos números de Na e Al por célula unitária de zeólito, ou seja: da força ácida do próton que vai ser responsável pela migração deste para posições mais acessíveis do zeólito, permitindo interação com a base.

5. AGRADECIMENTOS

Expressamos os nossos agradecimentos a Denise Diniz Leite e Cássia Maria Ciccone pela dedicação na execução dos experimentos que contribuíram para o presente trabalho.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Scherzer J., Bass J. L. - Infrared of ultrastable zeolites derived from type Y zeolite, Journal of Catalysis, **28**, 101 (1973).
2. Barthomeuf D., Acidic catalysis with zeolites, Zeolites: Science and Technology, NATO ASI Series, (1984) 317 - 346.
3. Sohn J.R et alii - Determination of framework aluminium content in dealuminated Y - type zeolites: a comparison based on unit cell size and wavenumber of IR bands, Zeolites, **6**, 225 - 227 (1986).
4. Mc. Daniel, C.V., Maher, P.K., Zeolite stability and ultrastable zeolites, Zeolite Chemistry of Catalysis, J. A. Rabo, ACS Monograph 171, 1979, Chapter 4, 285 - 331.
5. Lohse, U. et alii - Hydroxyl groups of the non framework aluminium species in dealuminated Y Zeolites, Zeolites **7**, 11 - 13 (1987).
6. Shannon, R. D. et alii - The nature of the non-framework aluminum species formed during the dehydration of H-Y, Journal of Physical Chemistry, **89**, 4778 - 4788, (1985).
7. Borade R. B. et alii - Acid sites in dehydroxylated Y zeolites: An XPS and IR study using pyridine as a probe molecule, Journal of Chemical Society, Faraday Transaction, **86**, 3949 - 3956, (1990).
8. Garralón, G. et alii - Evidence for the presence of superacid non-framework hydroxyl groups in dealuminated HY Zeolites, Zeolites, **9**, 84 - 86, (1989).

6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

ZEÓLITAS Y TROCADAS COM $\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$: TROCA REVERSA COM Na^+ E NH_4^+ .

- . Ieda Lucia Viana Rosa¹
 . Osvaldo Antonio Serra¹
 . Eduardo Falabella Souza-Aguiar²

RESUMO:

Zeólitas Y trocadas com terras raras foram submetidas a trocas iônicas com sulfato de sódio e sulfato de amônio. Estas trocas foram efetuadas de modo a reconstituir o mais próximo possível o ambiente reacional, encontrado pelas zeólitas contendo as terras raras, durante as etapas de processamento do catalisador de FCC (Fluid Catalytic Cracking). A análise da quantidade de terras raras antes e após as trocas iônicas revelou que os diferentes tratamentos térmicos aos quais foram submetidas as zeólitas antes e/ou depois da incorporação da terra rara, resultaram em diferentes graus de troca reversa.

ABSTRACT:

Re-exchanged Y zeolites have been submitted to ion exchanges with Na^+ and NH_4^+ . These exchanges have been made to simulate the reactional conditions, during the manufacture stages of FCC catalyst. The analyses of the RE quantity before and after the ion exchanges have been done and revealed that the distinct thermal treatments which the zeolites have been submitted before, and/or after RE incorporation, resulted in different back-exchanges intensity.

1. INTRODUÇÃO

As zeólitas faujasíticas do tipo Y trocadas ionicamente com terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, etc.) são de particular interesse na indústria de refino de petróleo (1,2).

A troca catiônica nas zeólitas vem acompanhada de uma drástica mudança nas suas propriedades com relação à estabilidade, seletividade, absorção e atividade catalítica, de onde deriva a grande importância do seu estudo.

1. Deptº de Química - FFCLRP/USP - laboratório de Terras Raras,
2. PETROBRAS, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), Divisão de Catalisadores,

A troca iônica nas zeólitas depende da natureza das espécies catiônicas, seu tamanho atômico, sua carga, a concentração em que se encontram dentro da solução utilizada para o processo, as espécies aniônicas com as quais estejam associadas, a temperatura, o estado hidratado ou anidro da zeólita e suas características estruturais. A capacidade de troca também está diretamente relacionada à localização dos cátions a serem trocados dentro da estrutura zeolítica(3). A quantidade de moléculas de água durante o processo tem um papel muito importante visto que os cátions de terras raras (TR^{3+}) se hidrolisam dentro das cavidades zeolíticas para formar complexos hidroxilados do tipo $[TR(OH)]^{2+}$, fixando a TR (4).

As zeólitas Y trocadas com TR são materiais de alta estabilidade e atividade catalítica, sendo o principal componente ativo dos catalisadores de FCC. Durante o processo de fabricação, as altas concentrações de H^+ , Na^+ e NH_4^+ , ao lado das temperaturas da ordem de $150^\circ C$ empregadas na secagem, proporcionam condições para que a troca iônica dos íons de terras raras (troca reversa) ocorra, conforme mostra a Figura 1.

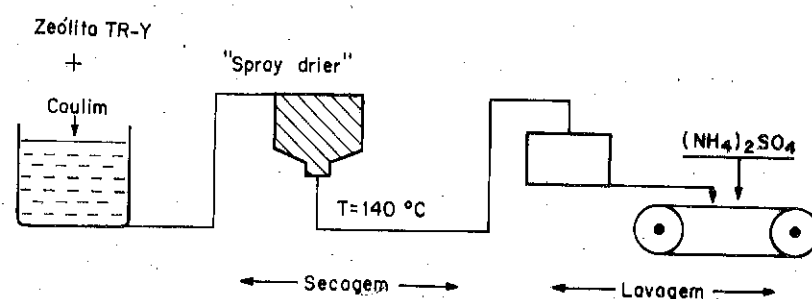


Figura 1. Esquema representativo do processo utilizado para a fabricação do catalisador de FCC.

A fim de estudar o comportamento das zeólitas TR-Y preparadas de diferentes modos e calcinadas em diferentes condições (5), com relação à troca reversa ocorrida no processo de fabricação dos catalisadores de FCC, foram efetuadas experiências de troca iônica, submetendo-se estas zeólitas a soluções de sulfato de sódio e sulfato de amônio. Para tanto, procuramos re-

constituir o mais próximo possível o ambiente encontrado durante as etapas de fabricação do catalisador (Fig. 1), com relação à concentração dos íons, pH e temperatura. A percentagem de troca foi determinada pela análise espectrofotométrica da quantidade de terras raras contida nas zeólitas antes e depois de efetuadas as trocas iônicas, bem como nas águas-mães destas, usando o método do arsenazo III.

Visto que os íons trivalentes de terras raras possuem valores de absorvidade molar (ϵ) muito pequenos, é necessária a utilização de reagentes orgânicos nos métodos espectrofotométricos destes elementos. O método do arsenazo III (6) tem sido o mais comumente usado. Em meio fracamente ácido os lantanídeos reagem com arsenazo III para formar complexos coloridos ($\epsilon \sim 10^4$). Em solução fracamente ácida, o reagente apresenta coloração violeta, enquanto que seus complexos com os íons TR^{3+} são verdes. A Figura 2 mostra os espectros de absorção do arsenazo III e de seu complexo de TR^{3+} . O método tem a vantagem do reagente não absorver no comprimento de onda (λ) de máxima absorção do complexo em 650nm.

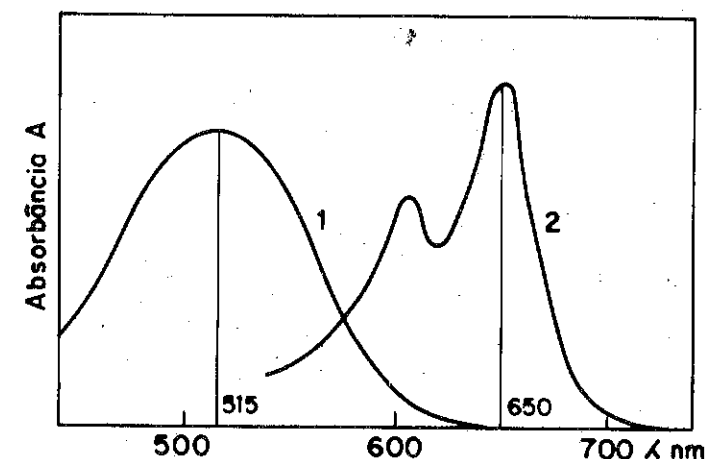


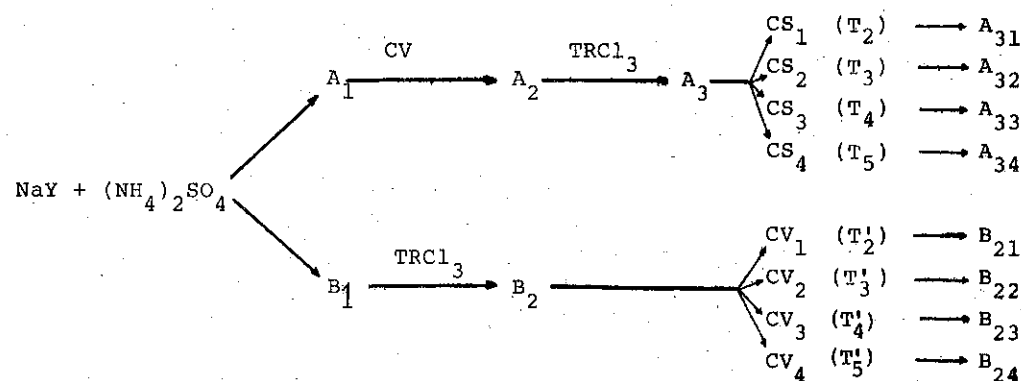
Figura 2. Espectros de absorção do arsenazo III (1) e seu complexo de TR^{3+} (2).

2. EXPERIMENTAL

2a. Preparação das zeólitas trocadas com $\text{La}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$:

A zeólita NaY (SAR 5,0) foi trocada três vezes com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, seguida por uma troca com $(\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1})\text{Cl}_3$. Esta última reação de substituição foi realizada antes e/ou depois do tratamento térmico, o qual, por sua vez, foi levado a termo de duas maneiras distintas: calcinação a seco (CS) e calcinação a vapor (CV). A Tabela I indica os tratamentos a que foram submetidas as zeólitas.

Tabela I. Tratamento físico-químico das zeólitas.



onde $T_{i+1} = T_i + 100$ e $T'_{i+1} = T'_i + 50$, $T_1 = 200^\circ\text{C}$, $T'_1 = 500^\circ\text{C}$

2b. Troca reversa das zeólitas contendo $\text{La}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$.

Cerca de 60mg da zeólita contendo as TR, após secagem em estufa (140°C), por três horas, foram pesadas ($\pm 0,01\text{mg}$) e ressuspensas em uma solução contendo 5% em peso de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 3,0$. Durante uma hora esta mistura foi agitada em um tubo conectado a um agitador rotatório, a $\sim 100\text{rpm}$, à temperatura ambiente, sendo filtrada em seguida. A zeólita assim modificada foi seca em estufa por uma hora, resuspensa em uma solução contendo 2% de sulfato de amônio, $\text{pH} = 4,0$, onde foi agitada sob rotação por uma hora a 50°C . Efetuada a filtração final, a zeólita trocada foi então lavada com água desionizada a 50°C e levada à estufa por 24 horas.

2c. Lixiviação ácida das zeólitas

As zeólitas, secas a 140°C , foram exatamente pesadas em cerca de 20mg e transferidas para béquers de 25ml. Adicionaram-se 5ml de água desionizada e 1 ml de ácido clorídrico concentrado. Esta mistura foi fervida sob agita-

ção constante por 20 minutos, em seguida filtrada. O filtrado foi diluído a 50,0ml em balão volumétrico, com água desionizada. Este procedimento foi realizado tanto nas zeólitas contendo as TR iniciais quanto naquelas submetidas às trocas com Na_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a fim de retirar completamente a TR para a análise espectrofotométrica.

2d. Determinação espectrofotométrica da TR pelo método do Arsenazo III.

Das soluções resultantes da lixiviação ácida das zeólitas foram pipetados 5,00ml para bequers de 25ml, adicionaram-se 10ml de água desionizada e 2,0ml de ácido sulfosalicílico (solução saturada). O pH desta mistura foi levado a 3,5 com tampão formiato (6). Adicionaram-se 2,0ml da solução de arsenazo III e acertou-se o volume para 25,0ml em balão volumétrico com água desionizada.

A absorbância máxima dos complexos de arsenazo III com as TR foi medida no espectrofotômetro Varian - série 634, utilizando-se o comprimento de onda de 655nm, contra um branco contendo apenas os reagentes.

A quantidade de TR foi determinada com a utilização de uma curva-padrão de absorbância (A) versus concentração em ppm (C). Para tanto foram pipetados 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00 e 3,50ml de uma solução padrão de LaCl_3 , contendo 25ppm de La_2O_3 e seguidas as etapas do método do Arsenazo III.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II apresenta as principais características das diferentes zeólitas com relação à cristalinidade e tamanho da cela (A_0).

A amostra A_3 sofreu tratamento térmico anterior à incorporação da TR (ver Tabela I) e este tratamento gera imperfeições na estrutura zeolítica, tais como formação de mesoporosidade de e contração do parâmetro da cela unitária como mostra a Tabela II. Portanto, é de se esperar que a variedade de sítios em A_3 seja maior que em B_2 , onde a terra rara irá encontrar uma estrutura mais homogênea.

A Tabela III mostra os resultados médios de três determinações, relativos à análise espectrofotométrica das zeólitas antes e depois das trocas iônicas, bem como nas águas-mães da troca com Na_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Pelos dados das percentagens de TR determinadas nas águas-mães das tro-

cas com Na_2SO_4 (B), e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (C) apresentados na Tabela III, podemos observar uma tendência à diminuição da capacidade de troca dos íons de terras raras pelos íons de Na^+ e NH_4^+ com o aumento da temperatura de calcinação para os dois diferentes grupos de zeólitas. Observamos ainda que o grupo de zeólitas B_2 apresenta uma capacidade de troca menor que as zeólitas pertencentes ao grupo A_3 . Isto poderia indicar que no processo de preparação das zeólitas do grupo A_3 (ver Tabela I), os íons de terras raras estariam fixados em sítios mais acessíveis aos íons Na^+ , sendo mais facilmente trocados. No procedimento que envolveu a calcinação a vapor apenas após a zeólita ter sido trocada com a TR (grupo B_2), os íons de TR não encontrariam "obstáculos" (rompimentos na estrutura) para migrar para cavidades menores onde a troca iônica com o sódio se torna mais difícil. Também podemos notar que a capacidade de troca da TR tanto pelos íons Na^+ , quanto pelos íons NH_4^+ se dá de forma mais intensa nas zeólitas iniciais das séries B_2 e A_3 . Este comportamento está de acordo com o pressuposto de que neste estágio (temperatura de ativação por volta de 200°C), a maior parte dos íons de TR se encontram na "supercage" (3,7), estando mais acessíveis aos íons Na^+ e NH_4^+ . Os dados da Tabela III mostram também que, após as

Tabela II. Características das zeólitas analisadas.

Zeólitas	Cristalinidade	A_0 ($^\circ\text{A}$)
A_1	98	24,69
A_2	89	24,59
A_3	108	24,58
A_{31}	102	24,58
A_{32}	105	24,57
A_{33}	100	24,58
A_{34}	102	24,58
B_2	100	24,69
B_{21}	107	24,72
B_{22}	115	24,68
B_{23}	114	24,64
B_{24}	110	24,63

Tabela III. Balanço geral das percentagens de TR (RE_2O_3) nas zeólitas antes das trocas iônicas (A), na água-mãe da troca com Na_2SO_4 (B), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (C) e após as trocas iônicas (D).

Zeólitas	(A)	(B)	(C)	(D)	(B+C+D)
A_3	2,77	1,14	0,30	1,14	2,58
A_{31}	2,61	1,02	0,25	1,21	2,48
A_{32}	2,68	0,93	0,20	1,41	2,54
A_{33}	2,77	0,92	0,20	1,35	2,47
A_{34}	2,70	0,95	0,17	1,35	2,47
B_2	2,76	0,80	0,34	1,61	2,75
B_{21}	3,36	0,76	0,21	2,33	3,30
B_{22}	3,29	0,74	0,19	2,32	3,25
B_{23}	3,19	0,74	0,15	2,28	3,17
B_{24}	3,28	0,72	0,23	2,20	3,15

trocas iônicas (D), as zeólitas da série B_2 apresentaram uma maior percentagem de TR do que as da série A_3 , e que as amostras iniciais de cada série apresentaram quantidades de TR menores que as demais. Isto indica que houve uma migração das TR que se encontravam nas cavidades maiores (fáceis de serem trocadas) para cavidades menores (troca dificultada), com a calcinação das zeólitas.

Das diferenças dos totais de TR encontrados nas zeólitas antes (A) e depois das trocas (D) efetuadas (Tabela III), podemos calcular a percentagem de troca ocorrida. A Tabela IV mostra estes valores para as diferentes zeólitas com as suas respectivas temperaturas de calcinação.

Através dos dados da Tabela IV foi construído o gráfico que relaciona as temperaturas de calcinação, $T(^\circ\text{C})$, com as percentagens de troca para as zeólitas calcinadas a seco (série A_3) e com vapor (série B_2) apresentado na Figura 3.

A partir dos resultados da Tabela IV e da Figura 3, podemos observar que houve uma maior percentagem de troca nas zeólitas da série A_3 . A amostra A_{31} apresentou uma percentagem de troca de 58,8% ao passo que a B_{21} apresentou um valor de 41,7%, sendo ambas aquecidas a 200°C . Outro ponto compa

rativo é a calcinação a T_5 onde a zeólita A_{34} apresentou um valor de 50,0%, enquanto que a B_{22} mostrou um resultado de 29,5%, ou seja, mesmo antes de serem calcinadas a temperaturas mais elevadas, as zeólitas iniciais de cada série já apresentavam diferentes graus de troca, indicando diferenças estruturais entre elas, visto que a calcinação prévia (ver Tabela I) provoca desaluminização da estrutura zeolítica (8,9). A temperatura de T_4' corresponde ao ponto do gráfico onde a troca é mínima para a série das zeólitas B_2 . A T_5' foi observado um aumento representativo na capacidade de troca das diferentes zeólitas. Isto poderia ser interpretado em termos de mudanças estruturais mais drásticas com o uso desta temperatura. Poderíamos pensar numa desaluminização da estrutura de modo que uma maior quantidade de TR estivesse ligadas à superfície zeolítica de fácil acesso aos íons Na^+ e NH_4^+ .

Também foi determinada a quantidade de sódio, em percentagem de Na_2O , nas zeólitas contendo terras-raras antes e depois de efetuadas as trocas com Na_2SO_4 e $(NH_4)_2SO_4$. Os resultados estão apresentados na Tabela V.

Estes dados mostram que a troca iônica das zeólitas com solução de $(NH_4)_2SO_4$, além de deslocar TR (Tabela III), também desloca os íons Na^+ incorporados na troca das zeólitas com a solução de Na_2SO_4 .

Tabela IV. Percentagem de troca iônica para as zeólitas com suas respectivas temperaturas de calcinação, $T(^{\circ}C)$.

Zeólitas	$T(^{\circ}C)$	% Troca iônica
A_3	T_1	58,8
A_{31}	T_2	53,6
A_{32}	T_3	47,0
A_{33}	T_4	51,3
A_{34}	T_5	50,0
B_2	T_1	41,7
B_{21}	T_2'	30,7
B_{22}	T_3'	29,5
B_{23}	T_4'	28,5
B_{24}	T_5'	32,9

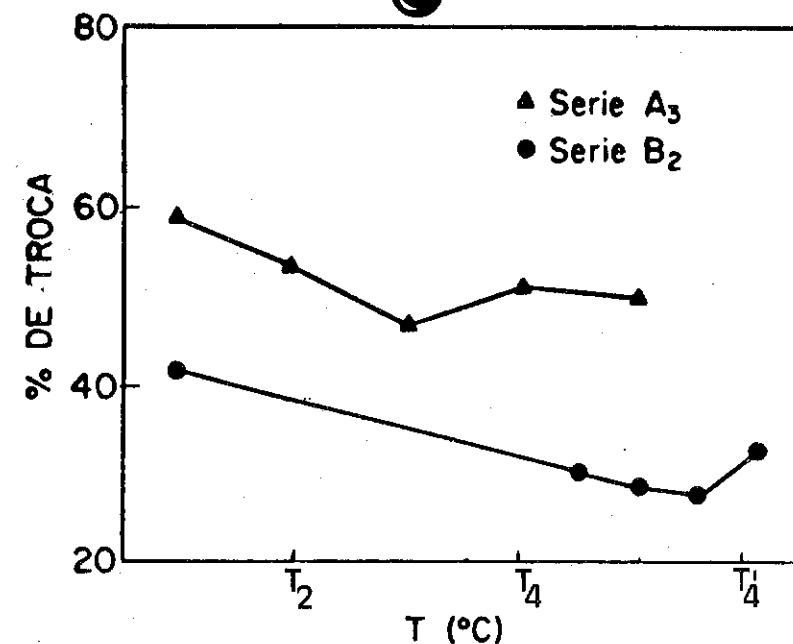


Figura 3. Gráfico da percentagem de troca iônica das zeólitas da série A_3 calcinadas a seco (▲) e da série B_2 , calcinadas com vapor (●), contra suas temperaturas de calcinação.

Tabela V. Resultados referentes à quantidade de sódio, em termos de percentagem de Na_2O nas zeólitas antes e após as trocas com Na_2SO_4 e $(NH_4)_2SO_4$.

Zeólitas	% de Na_2O antes das trocas	% de Na_2O após as trocas
A_3	1,91	0,95
A_{31}	2,08	0,83
A_{32}	2,54	0,84
A_{33}	1,93	0,92
A_{34}	2,38	1,21
B_2	2,32	0,94
B_{21}	3,06	0,90
B_{22}	3,06	0,62
B_{23}	2,67	0,91
B_{24}	2,91	0,83

4. CONCLUSÕES

Os estudos realizados demonstram que durante o processo de preparação do catalisador FCC há uma perda das TR incorporadas nas zeólitas. Esta perda depende do modo como a TR foi incorporada e também dos tratamentos térmicos empregados na incorporação. Poderíamos dizer que nas amostras onde a calcinação foi efetuada com vapor (série B₂), uma menor capacidade de troca era esperado o que se confirmou. Na calcinação a vapor os íons de TR demorariam a perder a sua camada de hidratação podendo caminhar mais livremente para sítios mais internos da estrutura zeolítica. No caso da calcinação a seco (série A₃) os íons de TR perderiam mais facilmente a sua camada de hidratação, e a ruptura das moléculas de água com formação de grupos hidroxila os fixaria de forma precipitada à estrutura zeolítica, impossibilitando assim a sua migração para sítios mais internos, o que ocasionaria uma maior capacidade de troca destes íons.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Haynes, Jr., H.W., Catal.Rev.Sci.Eng., 17:273, 1978.
2. Magee, J.S. & Blazek, J.J., ACS Monograph 171:615, 1976.
3. Lee, E.F.T. & Rees, L.V.C., Zeolites, 7:143, 1987.
4. Moscou, L. & Lakeman, M., J.Catal., 16:173, 1970.
5. Sousa-Aguiar, E.F.; Rosa, I.L.V. & Serra, O.A.. Espectroscopia de Emissão de Eu³⁺ Dopando Zeólitas Y. In: Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 12, Rio de Janeiro, 1990. Anais. Rio de Janeiro, IBP, 1990 p.217-228.
6. Marczenko, Z. In: Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, John Wiley & Sons'Ed. London. 1986 p.468.
7. Lee, E.F.T. & Rees, L.V.C., Zeolites, 7:446, 1987.
8. Spiridonova et all., Kinetics and Catalysis, 30(5), 1989.
9. Carvajal, R. et all., J.Catal., 125:123, 1990.

AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq, FINEP, PETROBRÁS.

6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

INVESTIGAÇÃO DA MICROSSIMETRIA DO ION EUROPIO ANCORADO NA
ZEOLITA Ca/NaY POR ESPECTROSCOPIA ELETRONICA DE EMISSÃO

- Léa Barbieri Zinner¹
- Geraldo Vicentini¹
- Klaus Zinner¹
- Antonio Souza de Araújo²

RESUMO

Espectroscopia de luminescência foi usada para estudar a microsimetria do ion Eu(III) ancorado nas cavidades da zeólita Ca/NaY. Foi observado que a emissão do ion Eu(III) é fortemente influenciada pelo ambiente do microcristal. Isto foi evidenciado pelo aumento da intensidade da transição ⁵D₀->⁷F₂ (dipolo elétrico) comparada com a transição ⁵D₀->⁷F₁ (dipolo magnético) entre os níveis da configuração 4f perturbados pelo campo cristalino. A partir destes dados, foi sugerida a simetria D_{3h} distorcida para C_{3v} para o ion Eu(III) na matriz zeolítica.

ABSTRACT

Luminescence spectroscopy was used to study the microsymmetry of the Eu(III) ion anchored in the Ca/NaY zeolite cages. It has been observed that the Eu(III) emission is strongly influenced by the microcrystal environment. This is evidenced by an increasing of the ⁵D₀->⁷F₂ (electric dipole) as related to ⁵D₀->⁷F₁ (magnetic dipole) transitions between 4f levels configuration perturbed by the crystalline field. From these issues, it was suggested the D_{3h} distorted to C_{3v} symmetry of the Eu(III) in the zeolitic matrix.

1. INTRODUÇÃO

Zeólita Y contendo cátions di e trivalentes são usados como catalisadores em processos que envolvem reações via ion carbônio (1). A atividade e seletividade destes materiais estão relacionados com a localização dos cátions nos canais e cavidades da zeólita. As técnicas usadas para determinação das feições estruturais em aluminossilicatos

¹ Professor PH.D do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

² Professor M.Sc do Departamento de Química da UFRN; Doutorando em Química Inorgânica pelo IQ/USP.

contendo cátions di e trivalentes são métodos cristalográficos de raios-X e difração de neutrons (2), RMN do estado sólido (3), microscopia eletrônica de alta resolução (HREM) (4) e técnicas de modelagem por computador (5,6). Recentemente, tem sido usada a técnica de espectroscopia de luminescência na região do visível para determinação do ambiente de coordenação do Ion Eu(III) em zeólitas X e Y (7).

Os espectros eletrônicos de fluorescência são apropriados para se obter informações sobre os diferentes níveis energéticos, bem como a microsimetria ao redor do ion central em um ambiente químico. Para esse fim, as propriedades espectroscópicas do ion Eu(III) têm sido bastante estudadas. Considerando o ion Eu(III) ancorado na zeólita Y, o campo eletrostático provocado pelos grupos AlO_4^- que o circunda produz pequenas perturbações nos níveis $2s+1L$ característicos do ion livre. Normalmente, o ambiente ao redor do ion de terra rara é de uma microsimetria bem definida e os efeitos do campo cristalino produzem um desdobramento desses níveis (efeito Stark) que dependerá da simetria pontual ao redor do ion. O esquema dos desdobramentos dos níveis, devidos às perturbações sofridas pelo ion Eu(III), é mostrado na Figura 1.

As emissões de interesse surgem de transições entre os orbitais 4f do ion Eu(III). Como estes são blindados pelos orbitais 5s, 5p e são pouco envolvidos em ligações, as energias dos níveis 4f em um microcristal ou em um campo cristalino são comparáveis aos do ion livre. Consequentemente, as bandas de emissão associadas às transições eletrônicas aparecem em comprimentos de onda bem característicos, de acordo com a Tabela I.

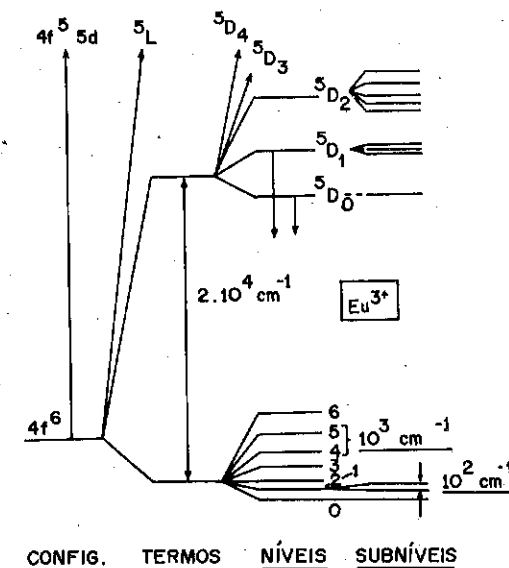


Figura 1 - Diagrama esquemático aproximado das energias devidas às perturbações sofridas pelo ion Eu(III) em um ambiente químico.

Tabela I - Bandas de fluorescência com as atribuições, comprimentos de onda, número de onda e mecanismos observados para o ion Eu(III) (8).

TRANSIÇÃO	COMPRIMENTO DE ONDA		MECANISMO
	(nm)	(cm ⁻¹)	
(*) ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_0$	580	17.250	D.E.
(*) ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_1$	595	16.800	D.M.
(*) ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_2$	615	16.200	D.E., Q.E.
${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_3$	650	15.370	D.M.
${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_4$	695	14.380	-

DE: Dipolo Elétrico; DM: Dipolo Magnético; QE: Quadrupolo Elétrico

(*) Bandas consideradas para determinação da simetria ao redor do ion Eu(III).

As investigações espectroscópicas neste trabalho foram feitas com a zeólita Y na forma Eu,Ca/NaY. O íon Eu(III) foi escolhido como sonda no lugar de outros íons mais comuns de terras raras, devido a forte emissão de luz, possibilitando a determinação da microsimetria ao redor da terra rara, quando forma sítio cataliticamente ativo nas cavidades da zeólita. Nestes materiais, a emissão é fraca devida à pequena concentração do íon de terra rara ancorado na matriz zeolítica. As análises estruturais e vibracionais da zeólita Y contendo sódio, cálcio e európio foram feitas por espectroscopia na região do infravermelho.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A zeólita Eu,Ca/NaY foi preparada a partir de troca iônica de NaY com soluções 0,5 N de cloreto de cálcio e de cloreto de európio, através de refluxo e subsequente tratamento térmico sob fluxo de nitrogênio.

A composição química dos elementos sódio, cálcio e alumínio foi determinada por espectrometria de absorção atômica; e silício, por perda de peso por calcinação. As análises estruturais das zeólitas NaY, Ca/NaY e Eu,Ca/NaY, foram realizadas por espectroscopia no infravermelho, na região de 1300-300 cm^{-1} , em um equipamento FT-IR BOMEM, modelo MB-112.

O espectro de fluorescência do európio na região do visível (540-720 nm) foi obtido à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), sob excitação da radiação ultravioleta (396 nm), usando um espectrofluorímetro na região do Ultravioleta-Visível, modelo MPF-4, PERKIN ELMER modificado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química da célula unitária da zeólita na forma Eu,Ca/NaY é: $\text{Eu}_{12,5}\text{Ca}_{6,0}\text{Na}_{9,1}(\text{AlO}_2)_{97,6}(\text{SiO}_2)_{134,4}$, onde os íons Na(I) e Ca(II) são residuais e compensadores de carga, respectivamente na matriz zeolítica, e apresenta cerca de 1,5 íon de Eu(III) por supercavidade, e razão AlO_2/Eu igual a 4,5.

A troca iônica inicial de Na(I) por Ca(II) na zeólita NaY ocorre de acordo com a relação $2\text{Na} = \text{Ca}$, e o refluxo favorece a substituição dos íons Na(I) e Ca(II) por Eu(III), de acordo com: $(\text{Ca},\text{Na}) = \text{Eu}$. Após as operações de filtração, lavagem e secagem da amostra, espécies hidratadas de Eu(III) são formadas; que após tratamento térmico adequado, sofrem hidrólise, formando hidroxilas catiônicas de Európio, do tipo Eu.OH^{2+} , que ficam ancorados nas cavidades da zeólita Ca/NaY.

Os espectros na região do infravermelho mostrando mudanças estruturais após troca iônica com cálcio e európio na matriz zeolítica, são apresentados na Figura 2. As atribuições feitas para cada banda vibracional são dadas na Tabela II.

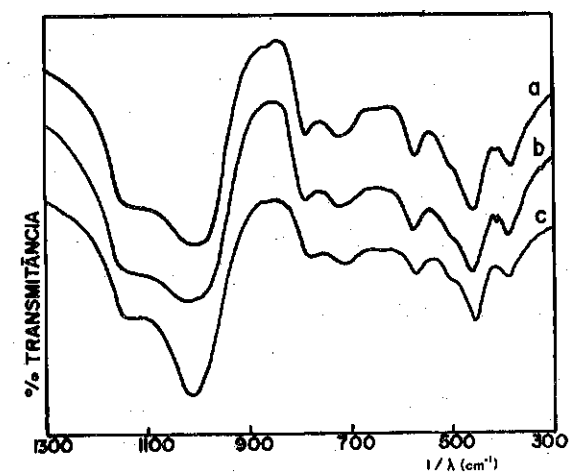


Figura 2:
Espectros FT-IR das zeólitas nas formas:
a) NaY;
b) Ca/NaY e
c) Eu,Ca/NaY

Tabela II - Atribuições feitas para os espectros na região do infravermelho ($1300-300\text{ cm}^{-1}$) para as zeólitas NaY, Ca/NaY e Eu,Ca/NaY.

FREQUENCIA (cm^{-1})			ATRIBUIÇÃO
NaY	Ca/NaY	Eu,Ca/NaY	
1135	1143	1147	estiramento assimétrico (E)
1016	1021	1019	estiramento assimétrico (I)
788	790	786	estiramento simétrico (E)
718	717	715	estiramento simétrico (I)
575	574	574	anel duplo (E)
462	461	457	deformação T-O (I)
384	390	388	abertura de poro (E)

E: ligações externas; I: tetraédro interno
T: átomo de Si ou Al.

Flanigen e Sand (9) demonstraram que o espectro no infravermelho na região de 1300 a 300 cm^{-1} , é uma ferramenta importante para indicar feições estruturais na armação de uma zeólita. Comparando os espectros mostrados na Figura 2, observam-se pequenos deslocamentos de frequências vibracionais quando uma zeólita é comparada com outra. As vibrações tetraédricas externas, como os anéis duplos e abertura dos poros são sensíveis à estrutura, como indicado por (E) e (I) na Tabela II. As mudanças nas intensidades das bandas a 1019 , 715 e 457 cm^{-1} são devidas às ligações dos tetraédros internos e evidenciam que o ion Eu(III) encontra-se ancorado nas cavidades internas da zeólita. Tais mudanças de intensidades são causadas provavelmente pela interação T-O-Eu-OH e aumento no campo eletrostático nas cavidades da matriz zeolítica.

Através das medidas por espectroscopia eletrônica de emissão, foi investigado o sítio de simetria da espécie Eu.OH^{2+} . O espectro de luminescência para a zeólita Eu,Ca/NaY é mostrado na Figura 3. Os comprimentos de onda correspondentes às transições observadas no espectro, são dados na Tabela III.

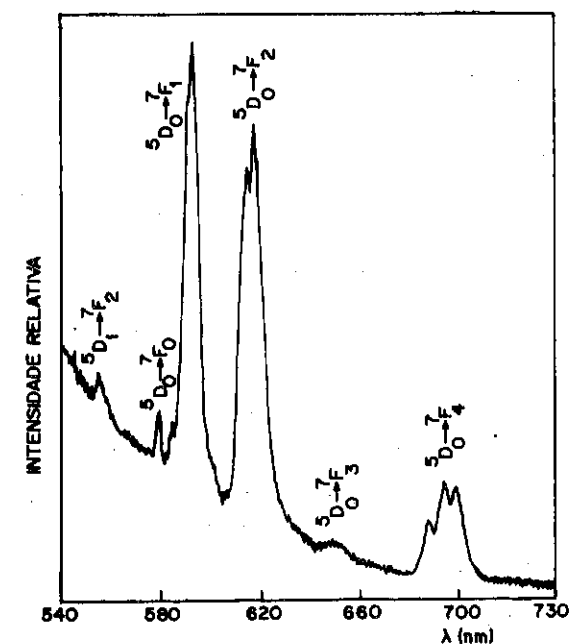


Figura 3 - Espectro de fluorescência por emissão do Eu(III) na zeólita Eu,Ca/NaY, sob excitação no ultravioleta de 396 nm , na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

Tabela III - Dados relativos às transições $D \rightarrow F$ do espectro de fluorescência por emissão do Eu(III) na zeólita Eu,Ca/NaY

TRANSIÇÃO	REGIÃO ESPECTRAL (nm)	
	Teórico (8)	Experimental
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	578-582	579
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	588-596	590
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	610-620	614,5
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	650	650
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	687-703	688

O espectro de emissão do Eu,Ca/NaY mostra especificamente três bandas principais a 579; 592 e 614,5 nm (Figura 3). A presença da transição ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_0$ sugere a ausência de um centro de inversão. Os valores das intensidades relativas integradas das bandas ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_2$ equivaleram a 0,06, 1,70 e 1,82 respectivamente, onde a razão entre as transições ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (DE) e ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (DM) é praticamente igual a 1.

A intensidade elevada da transição ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sugere um pequeno desvio da simetria de inversão para o íon Európio ancorado na zeólita. De acordo com Blasse et al. (10), para óxidos mistos suportados, se a razão de intensidade ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^7D_0 \rightarrow {}^7F_1$ for igual a 1, o sítio de simetria do íon Eu(III) estaria classificado no grupo pontual D_{3d} distorcido; e quanto maior for esta razão de intensidade, tanto maior será o desvio da simetria de inversão (11). Assim, devido à presença da transição ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_0$ no espectro, foi sugerido que o íon Eu(III) ancorado na zeólita Ca/NaY está numa simetria D_{3d} distorcida para C_{3v} . Um esquema ilustrativo do íon Eu(III) ancorado na cavidade da zeólita Y através da interação com os oxigênios dos tetraédros AlO_4^- na cavidade sodalita, é mostrado na Figura 4.

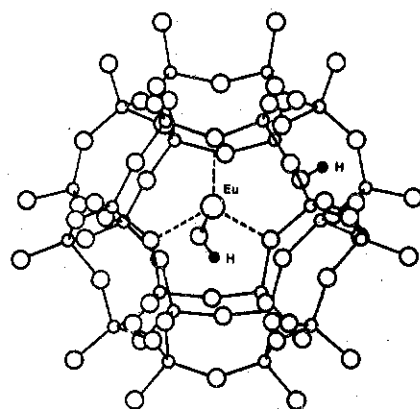


Figura 4 - Espécie Eu(III) ancorado na cavidade sodalita da zeólita Y.

Qualitativamente, os resultados obtidos confirmam o princípio da teoria das intensidades relativas de emissão dos íons de terra rara em matrizes de óxidos inorgânicos. Na presença de um centro de inversão, a transição ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_2$ não ocorreria exceto para transições vibrônicas fracas (10). Com este desvio da simetria de inversão, a intensidade da transição ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (permitida por dipolo elétrico) aumenta.

Esse mecanismo pode ser importante apenas para óxidos (10,11), e no caso específico de zeólitas, os ânions de oxigênio podem ser polarizados pela radiação aplicada, resultando num gradiente de campo elétrico através do íon de terra rara. Na zeólita tipo Y, os oxigênios terminais ligados aos anéis de doze membros (supercavidade) diferem dos oxigênios terminais ligados aos anéis de seis membros; portanto, a distorção do centro de simetria do íon európio é esperada, com uma provável contribuição à intensidade de transição ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (permitida por dipolo elétrico) devido a este mecanismo.

AGRADECIMENTOS

Aos órgãos CNPq e FINEP. Um dos autores (A.B.A.) agradece ao CNPq, pela bolsa de doutorado; e à DETEN QUIMICA S/A, pelo incentivo à pesquisa fundamental.

REFERENCIAS

1. JACOBS, P.A., *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Elsevier, New York, 1977, p. 15.
2. CHEETHAM, A.K., DAVID, W.I.F., EDDY, M.M., JAKEMAN, R.J.B., JOHNSON, M.W. e TOARDI, C.C., *Nature*, 320, 46 (1986).

3. THOMAS, J.M. E KLINOWSKI, J., *Adv. Catal.*, 33, 199 (1985).
4. THOMAS, J.M., MILLWARD, G.R., RAMDAS, S e AUDIER, M., *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 218, 1983, p. 182.
5. WRIGHT, P.A., THOMAS, J.M. e CHEETHAM, A.K. e NOWAK, A.K., *Nature*, 318, 611 (1985).
6. FITCH, A.N., JOBIC, J. e RENDUPREZ, A., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 284 (1985).
7. BARTLETT, J.R., COONEY, R.P. e KYDD, R.A., *J. Catal.*, 114, 58 (1988).
8. FORSBERG, J.H., *Coord. Chem. Rev.*, 10, 195 (1973).
9. FLANIBEN, E.M. e SAND, L.B., *Molecular Sieve Zeolites*, Vol. I, American Chemical Society, New York, 1971, p. 201.
10. BLASSE, G., BRIL, A. e NIEUWPOORT, W.C., *Proc. Int. Conf. Lumin.*, 1, 1966, p. 1649.
11. BLASSE, G., BRIL, A. e NIEUWPOORT, W.C., *J. Phys. Chem. Sol.*, 27, 1587 (1966).

ZEOLITOS ULTRAESTABILIZADOS HIDROTERMICAMENTE: LIXIVIAÇÃO DAS ESPÉCIES DE ALUMÍNIO FORA DA REDE CRISTALINA POR $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$

. Ruth Leibsohn Martins¹
 . Vera L. D. L. Camorim²
 . Mauri José B. Cardoso²
 . Maria Alice I. Duarte¹
 . Sonia M^a C. de Menezes¹

RESUMO

A cinética de lixiviação e as modificações estruturais e texturais que acompanham a remoção por $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$ das espécies de alumínio fora da rede cristalina, de um zeólito⁴ estabilizado hidrotérmicamente, foram monitoradas através de espectroscopias de absorção atômica, ao infravermelho, por ressonância magnética nuclear, por fotoelétrons excitados por Raios X e por distribuição de poros por adsorção de nitrogênio. A cinética de lixiviação mostrou ser de 1ª ordem em relação aos alumínio fora da rede retidos no volume intracristalino. O uso destas técnicas permitiu observar que as espécies de alumínio octaédrico, transformam-se, em grande parte, em espécies de coordenação tetraédrica, sendo lixiviadas como NH_4AlF_4 e em menor proporção, como $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Nos primeiros contatos com o reagente fluorado foram eliminadas, preferencialmente, a contribuição para o volume de poros com 60 \AA de diâmetro médio e as de alumínio concentradas na superfície. Observou-se a silanização lenta e gradual da superfície, ao longo do tempo de contato com o reagente.

ABSTRACT

The Kinetics and the monitoring of² structural and textural changes accompanying the $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$ NFA leaching of a hydrothermally treated Y zeolite were determined by using AAS, IR, ²⁷AlNMR, XPS and N₂ adsorption. With these techniques it was established that the kinetics of leaching was first order with respect to NFA retained in the intracrystalline volume. It was observed that octahedrally coordinated aluminum is transformed mainly into tetrahedrally coordinated species, which are leached as NH_4AlF_4 and, to a smaller extent, as $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. The pore volume contribution⁴ of pores in the 60 \AA region and the NFA located at the surface were eliminated at the first contact with the fluorinated reagent. A slow and gradual surface silanization was observed as the contact time with the reagent increased.

1. INTRODUÇÃO

Zeólitos Y ultraestáveis são atualmente usados como principal componente ativo de catalisadores de craqueamento, pelas suas estabilidades hidrotérmica e química e melhores seletividades a olefinas e coque, fornecendo, portanto, gasolina de mais alta octanagem que o zeólito Y precursor. Estes zeólitos ultraestáveis podem ser preparados por tratamentos

¹ Engenheiro Químico, Químico de Petróleo, PETROBRÁS/CENPES

² Físico, PETROBRÁS/CENPES

hidrotérmico, químico ou combinação de ambos e as suas propriedades (características físico-químicas e atividade catalítica) vão depender do processo de ultraestabilização usado. Na ultraestabilização hidrotérmica o alumínio removido da rede permanece no cristal, sob as formas catiônica e/ou neutra, esta última com baixo ou alto grau de condensação, uniformemente distribuídas no espaço intracristalino, ou concentradas na superfície da partícula, sendo estas alternativas controladas pelas condições de severidade do tratamento hidrotérmico (pressão do vapor e temperatura). O grau de desaluminização atingido vai depender, além das variáveis de processo, do teor de sódio e da relação sílica-alumina (SAR) do zeolito precursor.

A ultraestabilização, combinando os processos hidrotérmico e químico, objetiva a lixiviação das espécies de alumínio fora da rede cristalina, conferindo ao zeolito ultraestabilizado, novas propriedades. A remoção destas espécies é, geralmente, conduzida por ácidos, agentes quelantes, compostos fluorados etc, e o grau de facilidade vai depender da natureza destas espécies (variáveis do processo hidrotérmico) e do agente de lixiviação. Lohse e colaboradores (1) mostraram que a dissolução por tratamento ácido é um processo lento, sendo necessário um tempo de contato ácido-zeolito de 20 horas, em pH 2,5-2,8. Corma e colaboradores (2), utilizando hexafluorsilicato de amônio, observaram que a dificuldade de remoção cresce com o grau de ultraestabilização do zeolito.

Neste trabalho, estudou-se a cinética de lixiviação das espécies de alumínio fora da rede cristalina de um zeolito Y hidrotérmicamente estabilizado, utilizando-se como agente de lixiviação o hexafluorsilicato de amônio; paralelamente, determinaram-se as propriedades texturais, de volume e superfícies das amostras submetidas a diversos graus de lixiviação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Como precursor, utilizou-se um zeolito NaNH_4Y com SAR estrutural de 5,5 e teor de Na_2O de 3,9%, base seca, que foi submetido a tratamento hidrotérmico, seguido de troca catiônica com sal de amônio, fornecendo um zeolito ultraestável (USY) com SAR estrutural de 12,46 e teor de sódio de 0,4% em peso, base seca. Este zeolito ultraestável foi suspenso em solução tampão 1M de acetato de amônio e tratado em tempos diversos a 100°C , por solução 0,35M de hexafluorsilicato de amônio, em quantidade suficiente para reagir com todo o alumínio fora da rede cristalina. Os zeolitos

desaluminizados foram então filtrados e lavados com 1 litro de água a 100°C .

2.2. Equipamentos e Técnicas Utilizadas

Os produtos resultantes da lixiviação do alumínio fora da rede por $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, em tempos diversos, foram submetidos a:

- Análise por espectroscopia ao infravermelho (Infravermelho com Transformada de Fourier, Nicolet 60 SXR) para as determinações de SAR de rede, na região de vibração do retículo cristalino, e das espécies de Si e Al fora da rede cristalina, na região de vibração das ligações OH. Para a determinação do SAR foi utilizada a técnica de empastilhamento do material com KBr e observado o número de onda da vibração de estiramento simétrico da ligação O-T-O, relacionando-o com o número de Al por célula unitária da rede cristalina (3). Para a observação das espécies de Si e Al fora da rede cristalina foi utilizada a técnica de empastilhamento do material auto-suportado e observado o número de onda das vibrações de estiramento das ligações OH (4) após tratamento a 500°C , em vácuo de 10^{-5} torr.

- Análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS VG Scientific ESCALAB MK II) para o estudo da composição da superfície das partículas do zeolito. As amostras foram analisadas utilizando-se a radiação $\text{MgK}\alpha$ como fonte de excitação dos fotoelétrons (10 Kv, 10 mA) e a pressão na câmara de análises foi mantida menor que $8,0 \times 10^{-10}$ mbar durante os experimentos.

- Análise textural (ASAP 2400, Micromeritics) medindo-se a adsorção-desorção de N_2 a temperatura do N_2 líquido. A área total foi calculada com a equação de BET e o volume de microporos e a superfície externa dos mesmos foram obtidos pelo método "t-plot" empregando a equação de Harkins e Jura (5).

- Análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ^{27}Al (Varian WR 300, 300MHZ em ^1H) tanto na fase sólida (MAS-NMR) como na fase líquida (filtrado + águas de lavagem).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela I são mostradas as modificações texturais e estruturais (de volume e superfície) do zeolito USY submetido ao tratamento com hexafluorsilicato de amônio em tempos diversos. Observa-se pelo SAR estrutural (coluna 3, Tabela I) que o tratamento com o reagente fluorado não atacou a rede do zeolito, tendo somente solubilizado gradualmente o alumínio retirado da rede quando do tratamento hidrotérmico (coluna 4, Tabe-

TABELA I - Modificações texturais e estruturais (de volume e superfície) do zeolito USY submetido ao tratamento com hexafluorsilicato de amônio em função do tempo

AMOSTRA	TEMPO (min)	SAR(a) rede	Al ₂ O ₃ (b) mg/1	nº Al fora da rede/c.u. (c)	AREA BET m ² /g	V.micropor cm ³ /g	Area ext cm ² /g	%Al octaédrico (d)		SAR(e) superf.
								sem ACAC	com ACAC	
USY-0	0	12,46	0	23,15 (46,58)	659	0,264	73,55	38,2	48,4	0,8
USY-6	6	12,37	247,52	17,93 (40,30)	653	0,275	41,88	0	12,7	10,4
USY-11	11	12,43	271,76	16,85 (38,82)	650	0,274	39,61	0	13,1	10,8
USY-21	21	12,46	390,33	14,08 (34,66)	647	0,273	39,53	0	10,1	12,6
USY-36	36	12,46	585,89	9,55 (26,45)	718	0,305	39,56	0	8,6	-
USY-66	66	12,37	-	-	650	0,277	39,13	0	7,6	15,0
USY-180	180	12,51	964,72	0,74 (2,71)	640	0,275	27,08	0	6,0	15,8

a) determinada por I.V.

b) determinada por AA no filtrado + águas de lavagem

c) expresso percentualmente, entre parentesis

d) determinado por MAS NMR ²⁷Al sem e com acetilacetona

e) determinado por XPS (SAR superfície = 2 x Si2p/Al2p)

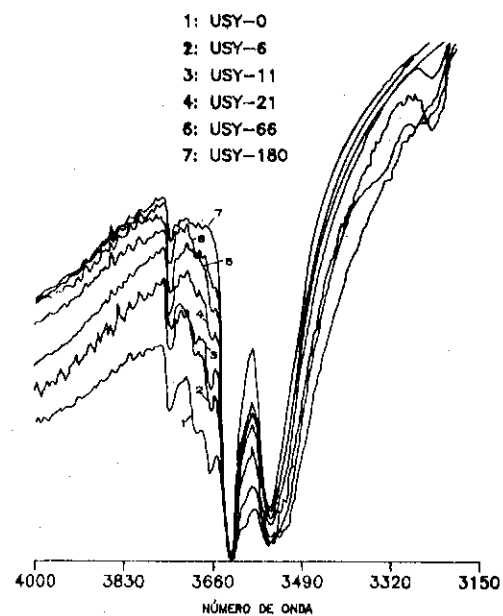


Figura I - Espectro ao infravermelho, na região de estiramento das ligações OH das amostras USY-0 a USY-180

la I). Esta lixiviação gradual é bem visualizada pela observação da Figura I, onde são mostrados os espectros ao infravermelho, na região de vibração das ligações hidroxilas das amostras USY-0 a USY-180. As bandas em 3690 cm⁻¹, 3678 cm⁻¹ e 3600cm⁻¹, atribuídas a hidroxilas de espécies de alumínio fora da rede cristalina (4) vão diminuindo de intensidade, até a amostra USY-180, quando encontram-se completamente ausentes. As bandas de hidroxilas estruturais (3650 cm⁻¹ e 3550 cm⁻¹) permanecem praticamente inalteradas.

Na coluna 5 da Tabela I são mostrados os números de alumínio fora da rede cristalina que persistem no volume intracristalino, por célula unitária, nos diversos tempos de tratamento. Os gráficos do nº de Al versus tempo e do log destes números versus o tempo (Figura II e III) sugerem que a cinética de lixiviação das espécies de alumínio fora da rede é de primeira ordem em relação a estas espécies presentes no zeolito (coeficiente de correlação -0,998).

As colunas 6, 7 e 8 da Tabela I mostram as modificações texturais introduzidas no USY-0 pelo tratamento com hexafluorsilicato de amônio. Observa-se que área BET e volume de microporos praticamente não foram alterados pelo tratamento mas a área externa foi diminuindo à medida que as espécies de alumínio fora da rede cristalina foram sendo lixiviadas.

A Figura IV mostra a distribuição de volume incremental dos poros versus diâmetro médio do poro para o ramo de dessorção das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ nos zeolitos USY-0, USY-66 e USY-180. Na amostra USY-0 observa-se, na região de mesoporosidade, contribuições no seu volume de poros, para poros de diâmetro médio em torno de 40 Å^o, 60 Å^o, 120 Å^o e mais acentuadamente em 240 Å^o. Após aproximadamente uma hora de tratamento a contribuição de mesoporos de diâmetro médio 40 Å^o diminuiu, a de 60 Å^o foi extinta, e a de 120 Å^o e 240 Å^o diminuíram sensivelmente. Após 3 horas de tratamento, acentuaram-se mais as diminuições das contribuições de poros de diâmetro médios 120 e 240 Å^o. A perda de área externa foi atribuída à lixiviação das espécies de alumínio fora da rede, que contribuem para a mesoporosidade do zeolito USY.

Nas colunas 9 e 10 da Tabela I são mostrados os percentuais em alumínio octaédrico (atribuído às espécies fora da rede cristalina) sem e com impregnação com acetilacetona. Observa-se que, sem a impregnação as amostras que sofreram tratamento com (NH₄)₂SiF₆ não apresentaram alumínio octaédrico visível. Após impregnação um percentual do Al octaédrico decrescente com o tempo de tratamento foi observado. O valor absoluto não pode ser considerado, uma vez que foi constatado algum ataque à rede pela acetilacetona. Mas tendo em vista que o tempo de impregnação foi igual

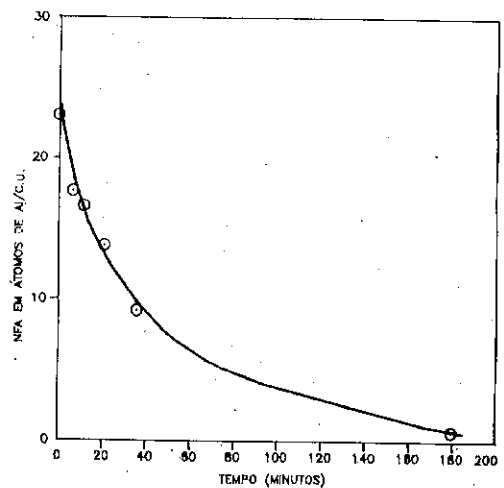


Figura II - Número de átomos de Al fora da rede cristalina por célula unitária não removidos por $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, em função do tempo.

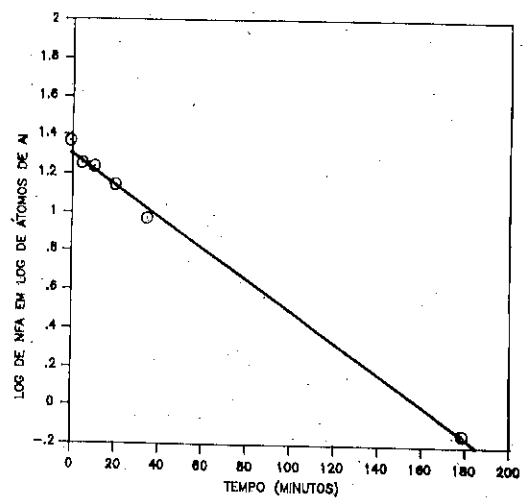


Figura III - Curva da cinética de lixiviação do Al fora da rede por $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

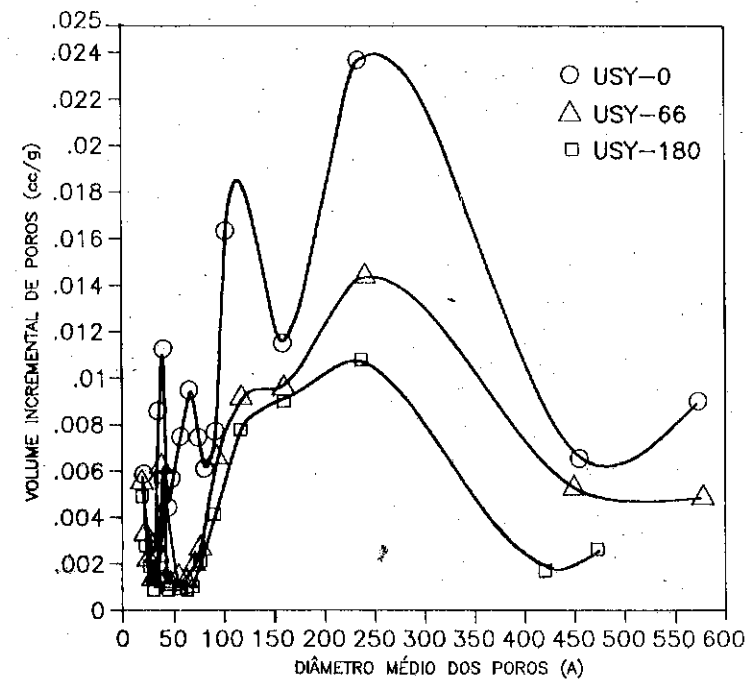
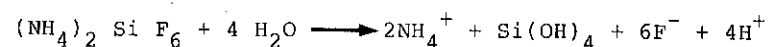


Figura IV - Distribuição de volume incremental de poros das amostras USY-0, USY-66 e USY-180

para todas as amostras, o valor relativo pode ser considerado. A comparação dos dados da coluna 10 com os da coluna 5 não foram, entretanto, coerentes, o que levou a suspeitar que parte do alumínio fora da rede cristalina continuava presente no espaço intracristalino do zeolito sob a coordenação tetraédrica. Com efeito, examinaram-se por NMR do ^{27}Al , as águas de lavagem que se seguiram ao tratamento da amostra USY-180 com $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ e observou-se presença de alumínio em coordenação tetraédrica (absorvendo em 60 ppm). Procedeu-se então a análise dos produtos resultantes das evaporações do filtrado e águas de lavagem desta mesma amostra. As Figuras V e VI mostram, respectivamente, os espectros ao infravermelho dos sólidos assim obtidos.

He e colaboradores (6) propuseram um mecanismo de dissociação do $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ para o ataque à estrutura zeolítica, cujas espécies em solução corresponderiam a:



Numa primeira etapa, ions F^- atacariam a rede, retirando o alumínio e formando os ninhos de hidroxilas, e, numa etapa subsequente, espécies reativas de $\text{Si}(\text{OH})_4$ iriam fornecer o Si para recomposição da rede cristalina.

No espectro da Figura V, correspondente ao sólido obtido pela evaporação do filtrado, observam-se bandas em 1108 cm^{-1} , atribuída a sílica proveniente das espécies reativas de $\text{Si}(\text{OH})_4$ presente na solução, em 737 cm^{-1} , atribuída ao próprio reagente $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, e em 571 cm^{-1} , atribuída ao $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ (7).

O espectro da Figura VI foi atribuído praticamente ao produto NH_4AlF_4 , por comparação com espectro de literatura (7), sendo detectada pequena contaminação de sílica (pequena banda em 1098 cm^{-1}). Esta espécie responderia, assim, pela presença de alumínio em coordenação tetraédrica, detectada nos espectros de MASNMR do ^{27}Al no zeolito lixiviado e no NMR do ^{27}Al das águas de lavagem após o tratamento do zeolito com $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

A coluna 11 da Tabela I apresenta o SAR da superfície das partículas dos zeolitos tratados em tempos diversos por $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. A amostra USY-0 mostrou ter uma superfície enriquecida de espécies de Al fora da rede proveniente da migração destas espécies à superfície durante o tratamento hidrotérmico. A presença destas espécies também é constatada pela energia de ligação da linha $\text{Al}2p$ ($74,85\text{ eV}$ - Figura VII-a), cujo máximo deslocou-se em $+0,5\text{ eV}$ devido a presença preponderante das mesmas na superfí-

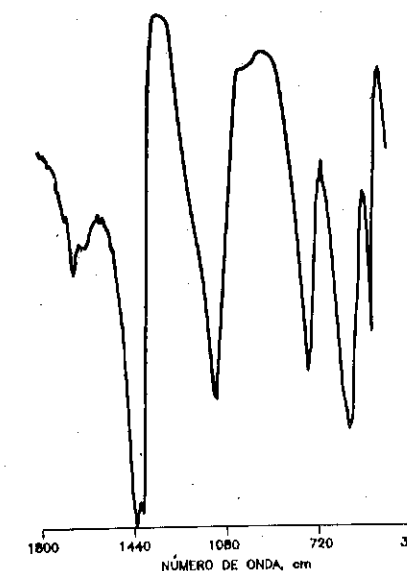


Figura V - Espectro ao IV do sólido resultante da evaporação do filtrado da amostra USY 180 tratada por $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

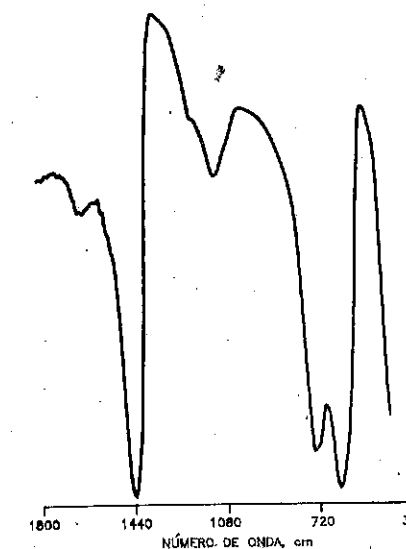


Figura VI - Espectro ao IV do sólido resultante da evaporação das águas de lavagem da amostra USY180 tratada por $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

cie do zeólito.

Na Figura VII-a pode-se observar claramente a remoção do Al fora da rede na superfície da partícula da amostra USY-6. O SAR da superfície, aproximando-se ao da rede, sugere uma quase completa remoção destas espécies na superfície aos primeiros contatos com o reagente fluorado. Ao longo do tratamento, o SAR da superfície continuou a crescer até o valor de 15,8 para a amostra USY-180. Este crescimento progressivo do SAR da superfície, sugere duas possibilidades: ou um ataque à rede, na superfície removendo alumínio, ou uma deposição de sílica na superfície. A primeira hipótese foi descartada ao observar-se as intensidades iguais das linhas Al 2p para as amostras USY-6 a USY-180 (Figura VII-a). Reforçando a segunda hipótese, observa-se na Figura VII-b um crescimento sistemático nas intensidades das linhas Si 2P das amostras USY-0 a USY-180 o que nos faz sugerir um enriquecimento em Si da superfície ao longo do tratamento com $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$. Este enriquecimento, provavelmente, tem como fonte de Si as espécies reativas de $\text{Si}(\text{OH})_4$, presentes durante o tratamento do zeólito com reagente fluorado (6). A existência destas espécies foi também observada no espectro ao infravermelho do sólido resultante da evaporação do filtrado obtido do tratamento por $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$ da amostra USY-180 (Figura V), corroborando os resultados de análise de superfície.

4. CONCLUSÕES

Os dados obtidos no presente estudo mostraram que o zeólito USY-0 estabilizado hidrotêrmicamente a uma relação sílica-alumina em torno de 12, e com teor de Na_2O de 0,4%, foi susceptível à remoção das espécies de alumínio fora da rede cristalina, sem o ataque da estrutura, quando tratado com $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$ em quantidades estequiométricas para reações com estas espécies. A lixiviação com este reagente mostrou cinética de 1ª ordem em relação ao alumínio extra estrutural presente no volume intracristalino e conduziu a zeólitos ultraestáveis com menor área externa que o precursor USY-0. A supressão da contribuição de poros com diâmetro médio de 60 Å aproximadamente foi evidente desde os primeiros minutos de tratamento. A alumina fora da rede, inicialmente em coordenação octaédrica, apresentou-se também aos primeiros contatos com o reagente, principalmente em coordenação tetraédrica, conforme observado por NMR do ^{27}Al , sendo lixiviada nas águas de lavagem sob a forma de $\text{NH}_4 \text{AlF}_4$. No filtrado, foram detectadas espécies correspondentes a $(\text{NH}_4)_3 \text{AlF}_6$, juntamente com grande quantidade de sílica proveniente da espécie reativa $\text{Si}(\text{OH})_4$ originada da dissociação do reagente fluorado. Os dados de XPS mostraram que a superfície foi desaluminizada aos primeiros contatos com o reagente, sendo

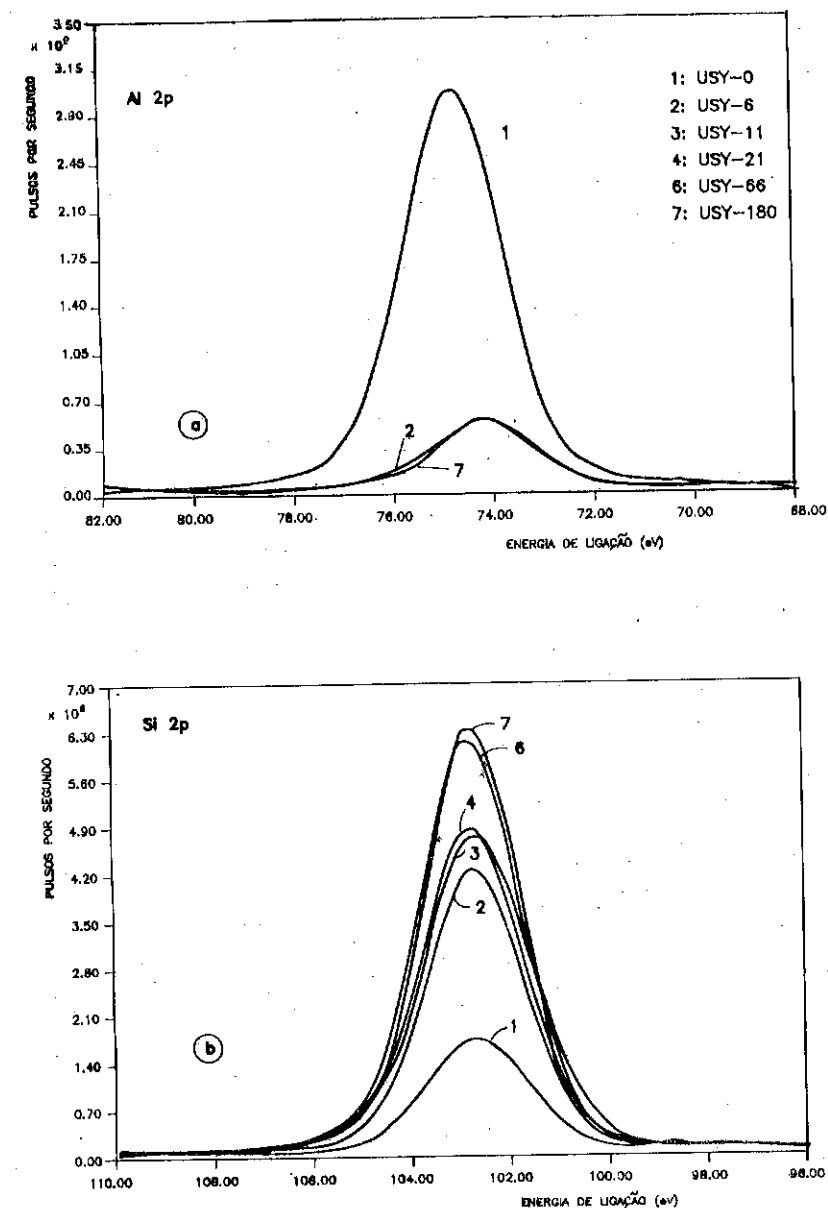


Figura VII - Espectros de XPS das regiões (a) Al 2p e (b) Si 2p ($E_b=102.8 \text{ eV}$) dos zeólitos submetidos ao tratamento com $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$, em função do tempo.

gradualmente silanizada ao longo do tempo de exposição ao mesmo.

5. AGRADECIMENTOS

Expressamos os nossos agradecimentos a Denise Diniz Leite, Cassia Maria Ciccone e Miriam S. de Souza pela dedicação na execução dos experimentos que contribuíram para o presente trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- 1) Lohse V. et alii - Y Zeolite Acidity Dependence on the Si-Al Ratio, Journal of Physical Chemistry **93**, 3677-3683 (1989).
- 2) Corma, A. et alii - Extraction of Extra-framework Aluminium in Ultraestable Y zeolite by $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ treatments I. Physico-Chemical Characterization, Applied Catalysis **59**, 267-274 (1990).
- 3) Sohn J.R. et alii - Determination of framework aluminium content in dealuminated Y-type zeolites: a comparison based on unit cell size and wavenumber of I.R. bands, Zeolites, **6**, 225-227 (1986).
- 4) Lohse V. et alii - Hydroxyl Groups of the nonframework aluminium species in dealuminated Y zeolites, Zeolites, **7**, 11-13 (1987).
- 5) Barret, E.P. et alii - The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms, Journal of American Chemical Society, **73**, 373-380 (1951).
Sing K.S.W., Assessment of Microporosity, Chemistry and Industry, **20**, 829-830 (1967).
- 6) He Y. et alii - A mechanism study of Framework Si-Al substitution in Y Zeolite during aqueous fluorsilicate treatment, Zeolites: Facts, Figure, Future 189-197 (1989).
- 7) Bentrup, V. et alii - IR Spektroskopische Untersuchungen von Alkalifluoroaluminaten, Zeitschrift fuer Chemie, **26**, 5, 187-188 (1986).

INFLUENCIA DO TEOR DE ALUMÍNIO NA ZEOLITA ZSM-5 SOBRE A DISMUTAÇÃO DO ETILBENZENO

.Ernesto A. Urquieta (1)
(2)
.Dilson Cardoso

RESUMO

O desproporcionamento do Etilbenzeno sobre Zeolitas ZSM-5 com razões Si/Al entre 14 e 61 mostrou que a diminuição do teor de Alumínio e da área externa dos cristais favorece a formação do para-Dietilbenzeno. O tratamento das zeolitas por solução ácida provocou um aumento da para-seletividade, o mesmo não ocorrendo quando a desaluminação foi realizada com vapor de água.

ABSTRACT

The Ethylbenzene disproportionation using ZSM-5 zeolites with Si/Al ratio between 14 and 61 showed that the reduction of the Aluminum content and of the external surface area of the crystals enhance the formation of para-Diethylbenzene. The dealumination of these zeolites by acid treatment increases the para-selectivity. This effect was not observed when the dealumination was carried out with water vapour.

1. INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos aromáticos para-dialquilados tem tido na indústria petroquímica uma demanda crescente nos últimos anos. Eles são utilizados como matéria prima para a fabricação de polímeros e resinas de aplicação muito diversificada. Entre aqueles aromáticos, o para-Dietilbenzeno é utilizado na fabricação do para-Etilestireno e do para-Divinilbenzeno (1), além de ser utilizado como dessorvente no processo de separação de xilenos.

Pela sua estrutura porosa particular, a zeolita ZSM-5 apresenta uma alta seletividade nas reações de obtenção de compostos para-alkilados. Esta seletividade pode ser influenciada por vários fatores, como teor de Alumínio estrutural (2), grau de conversão, tamanho do cristal (3), modificação na força ácida dos sítios ativos cataliticamente (4), etc.

O objetivo deste trabalho foi o estudo do efeito:

1º) do Alumínio estrutural da zeolita ZSM-5 na atividade de desproporcionamento do Etilbenzeno e na seletividade de formação do para-Dietilbenzeno.

(1)

PPG-Ciência e Engenharia de Materiais

(2)

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de S. Carlos
13.560 - S. Carlos - SP

2g) nas propriedades catalíticas acima, da desaluminação da zeolita ZSM-5 com Ácido clorídrico, ou por tratamento hidrotérmico.

2. MATERIAIS E METODOS

As zeolitas ZSM-5 (Tabela 1) foram sintetizadas a partir de soluções de Silicato de sódio e Sulfato de alumínio, utilizando n-Butil-amina como agente direcionador de estrutura (2). Após a síntese, o direcionador foi removido por calcinação a 500 °C sob fluxo de ar. A forma ácida da zeolita foi obtida por troca iônica da forma sódica com solução de Acetato de amônio e posterior calcinação a 500 °C.

A zeolita F14 (Tabela 1) foi submetida a desaluminação por tratamento a 90 °C com solução de Ácido clorídrico 1N, resultando na zeolita F15A. Esta última sofreu uma segunda desaluminação com solução de Ácido clorídrico 6N, obtendo-se a zeolita F16A. A forma amoniacal da zeolita F14 foi submetida também a desaluminação por tratamento hidrotérmico por 2 horas a 500 °C (5) e posterior retirada do Alumínio extraestrutural através de dois tratamentos a 90 °C com Ácido clorídrico 0,5N, resultando na zeolita F26H.

As amostras, na sua forma sódica e sem direcionador, foram caracterizadas por Microscopia eletrônica de varredura (para a determinação do tamanho e morfologia dos cristais), Difratometria de Raios-X (fases e cristalinidade) e por medida de Área específica. A determinação do teor de Alumínio foi realizada por Espectrofotometria de absorção atômica.

A dimerização do etilbenzeno foi realizada utilizando cerca de 0,2g da zeolita ZSM-5 em um micro-reator de leito fixo. Foi empregado Hidrogênio como gás de arraste (a uma relação molar H/Etilbenzeno = 1), a uma velocidade espacial do Etilbenzeno de 2

0,19 h⁻¹ e temperatura de 325 °C (6). Os produtos da reação foram analisados em linha por cromatografia gasosa utilizando a coluna FFAF (15%) sobre Chromosorb A-AW-DWCS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dos resultados apresentados na Tabela 1 podemos observar que:

1g) Mantendo todas as demais condições de síntese constantes, há uma tendência ao aumento do tamanho dos cristais da ZSM-5 com o teor de Silício, como já observado por outros autores (7).

2g) O grau de desaluminação da zeolita ZSM-5 aumenta com a concentração do Ácido clorídrico, sem que haja alteração

apreciável de sua cristalinidade. Devido à alta estabilidade desta zeolita, os níveis de desaluminação atingidos são baixos (menos que 12% do Alumínio inicial, na zeolita F16A).

3g) A desaluminação com vapor de água a alta temperatura permite a retirada de um maior teor de Alumínio (cerca de 50% na zeolita F26H), entretanto com perda de parte da cristalinidade. Como veremos nos resultados do ensaio catalítico, embora a zeolita F26H tenha sido tratada posteriormente com Ácido clorídrico para retirar o Alumínio extra-estrutural, é possível que ele não tenha sido completamente extraído.

Amostra ^a	Al/(Al+Si)	% C ^b	S (m/g) ^c	Tamanho ^c	Morfologia ^d
F14	0,067	90	511	2	A
F15A	0,064	90	521	2	A
F16A	0,059	90	535	2	A
F26H	0,038	80	-	2	A
F25	0,039	95	526	4	A
F37	0,026	100	511	18	P
F48	0,021	90	495	14	P
F61	0,016	100	512	-	-

Tabela 1. Propriedades das zeolitas.

- ^a - O número indica a relação Si/Al na zeolita ZSM-5
^b - % C = Cristalinidade medida por Difração de raios-X
^c - Tamanho médio da maior aresta dos cristais, em microns
^d - A = aglomerado de cristais, P = prismas hexagonais isolados

Pode-se observar da Figura 1 que o aumento do teor global de Alumínio nas amostras proporciona um aumento na atividade inicial de conversão do etilbenzeno, significando que estas contem um teor crescente de Alumínio na estrutura da zeolita.

Na Figura 1 pode-se observar também que há uma desativação dos catalisadores devida à reação paralela de formação de coque e que a velocidade de desativação das zeolitas aumenta com o teor de Alumínio. O aumento da desativação com o teor de Alumínio pode

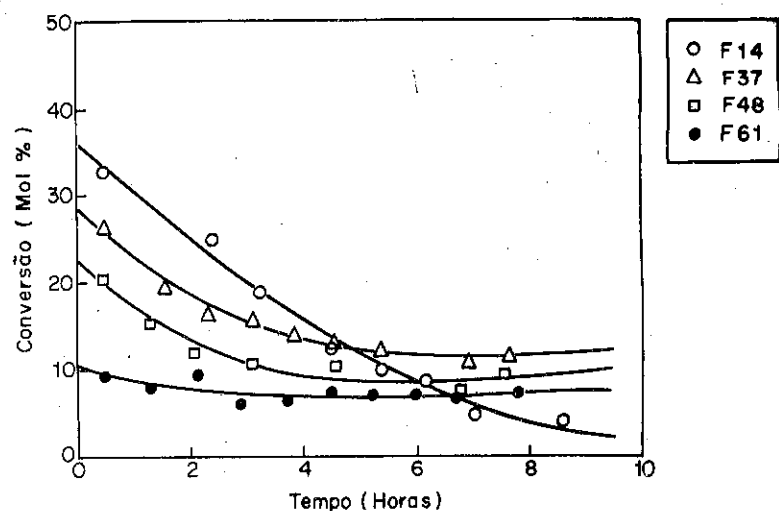


Figura 1 - Conversão do Etilbenzeno sobre ZSM-5 não desaluminadas, com diferentes teores de Alumínio estrutural, em função do tempo de reação a 325 °C e WHSV = 5,4 h

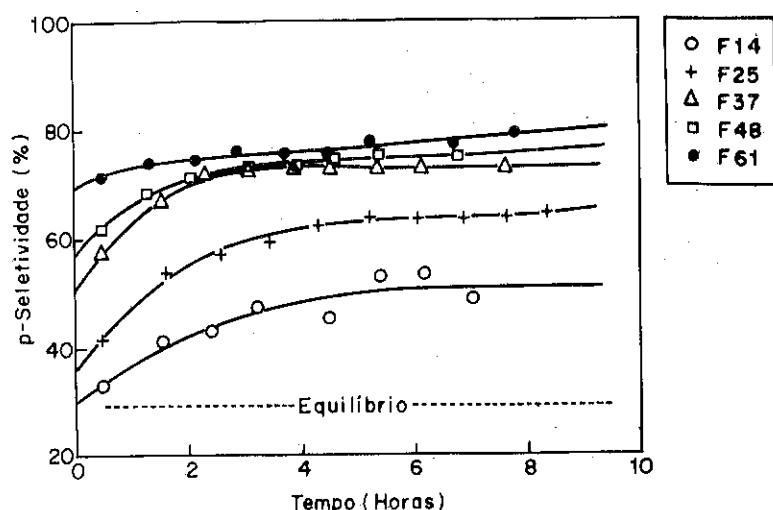


Figura 2 - Para seletividade da ZSM-5 não desaluminada, com diferentes teores de Alumínio estrutural, em função do tempo de reação a 325 °C e WHSV = 5,4 h

ser explicado pelo aumento na densidade de sítios ácidos, tendo em vista que a formação de coque é uma reação que envolve várias etapas sucessivas, aumentando, portanto, quanto maior for o número de sítios adjacentes (8).

A desativação mais acentuada na zeólita F14, atingindo conversões abaixo das demais, pode ser explicada levando em consideração que o coque, na zeólita ZSM-5, se forma preferencialmente na superfície externa dos cristais (9). Como a amostra F14 é formada por aglomerados de cristais (vide Tabela 1), possivelmente a formação de coque provoque, adicionalmente, um bloqueio dos mesoporos existentes entre os cristais, impedindo o acesso do etilbenzeno ao interior dos aglomerados.

Sem levarmos em consideração o tamanho dos cristais, a seletividade inicial de formação do para-Dietilbenzeno aumenta com a diminuição do teor de Alumínio nas zeólitas (Figura 2). Como já apontado em trabalho anterior (6), este aumento na para-seletividade pode ser explicado pela existência de um menor número de sítios protônicos externos, diminuindo-se assim a reação de isomerização do para-Dietilbenzeno proveniente do interior dos canais da zeólita. Nessa Figura observa-se também que a para-seletividade aumenta com o tempo de uso do catalisador, devido à formação do coque na sua superfície externa, provocando o envenenamento dos sítios responsáveis pela isomerização (8,9).

Da Figura 3 nota-se que, com as zeólitas aqui empregadas, só é possível se obter alta para-seletividade a baixas conversões do Etilbenzeno. A medida que a conversão aumenta, o teor de para-Dietilbenzeno no produto da reação tende ao valor de equilíbrio (aproximadamente 29%). A para-seletividade aumenta com a diminuição do teor de Alumínio, como já verificado na Figura 2. Entretanto, para uma mesma conversão, nota-se aqui a influência do tamanho dos cristais: a zeólita F37 é mais para-seletiva que a F48. Embora a primeira tenha um teor de alumínio 20% maior, o número de sítios externos por massa de catalisador aparentemente é menor, tendo em vista sua menor superfície externa decorrente do fato de seus cristais serem maiores (Tabela 1).

Pelos resultados apresentados na Figura 4 nota-se que a desaluminação da zeólita F14 com Ácido clorídrico não provocou alteração significativa na atividade inicial de desproporcionamento (zeólitas F15A e F16A) o que pode ser explicado tendo em vista que a redução do teor global de Alumínio foi muito baixa (Tabela 1).

A Figura 4 mostra ainda que a desaluminação com Ácido clorídrico, diminuiu apreciavelmente a desativação dos catalisadores. A análise por XPS de zeólitas ZSM-5 tratadas com solução de Ácido clorídrico (10) indica que a desaluminação ocorre preferencialmente na superfície externa. Isso significa que a desaluminação diminui a densidade de sítios ativos

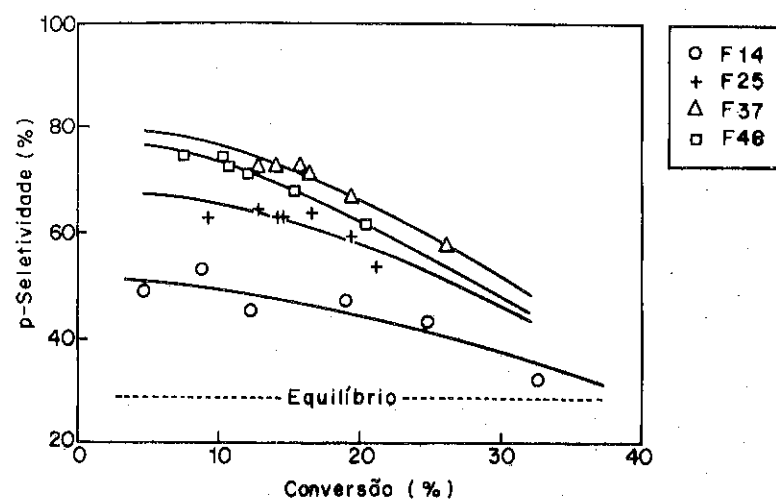


Figura 3 - Para seletividade da ZSM-5 não desaluminada, com diferentes teores de Alumínio estrutural, em função da conversão do Etilbenzeno a 325 °C e WHSV = 5,4 h⁻¹

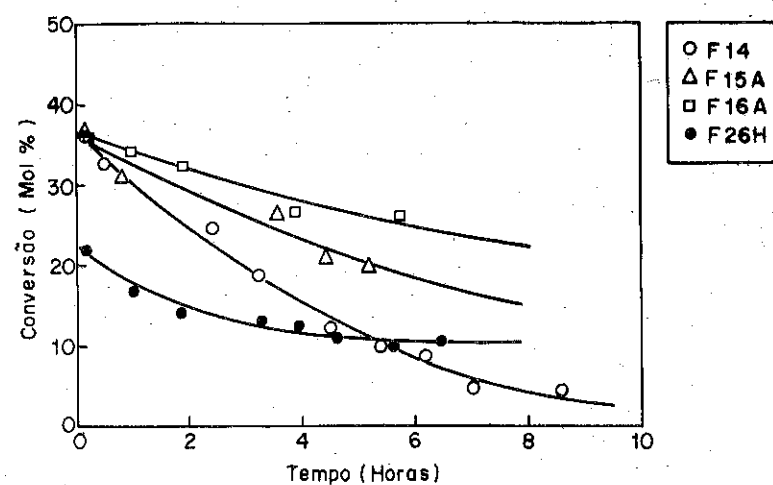


Figura 4 - Conversão do Etilbenzeno sobre ZSM-5 desaluminada, em função do tempo de reação a 325 °C e WHSV = 5,4 h⁻¹

externos, e portanto o aumento da estabilidade pode ser explicado pela diminuição da atividade para a formação de coque.

A desaluminação preferencial da superfície externa das zeólitas tratadas com solução de Ácido clorídrico também explicaria o aumento da para-seletividade inicial dessas amostras (Figura 5, e Figura 6 a altas conversões). É interessante observar que o aumento na estabilidade e a consequente diminuição na formação de coque durante o uso do catalisador, reduz a para-seletividade das zeólitas desaluminadas com Ácido clorídrico, em relação à zeólita inicial F14 (Figura 5).

A desaluminação da zeólita F14 com vapor de água a 500 °C diminuiu substancialmente a atividade da zeólita resultante (F26H) e aumentou sua estabilidade, tendo em vista que o teor de Alumínio foi reduzido em cerca de 50% (Figura 4).

A para-seletividade inicial da zeólita F26H, entretanto, foi menor que as desaluminadas com Ácido clorídrico (Figura 5). Devemos levar em consideração, entretanto, que a desaluminação da zeólita ZSM-5 com vapor de água provoca enriquecimento de Alumínio na superfície externa, como determinado por XPS (10). Embora a amostra F26H tenha sido tratada com Ácido clorídrico diluído após o tratamento hidrotérmico, eventualmente nem todo o Alumínio extra-estrutural tenha sido retirado da superfície externa. Se assim for, a diminuição da para-seletividade inicial dessa zeólita pode ser explicada pela existência de sítios de Lewis na superfície externa, os quais seriam responsáveis pelo aumento na formação de orto-Dietilbenzeno (Tabela 2) e consequente diminuição do isômero para.

Amostra	% Orto	% Para	% Meta
F14	3,5	31,8	64,7
F15A	3,6	32,6	63,8
F16A	0,8	33,6	65,6
F26H	7,7	27,3	65,0

Tabela 2. Proporção dos isômeros do Dietilbenzeno aos 30 minutos de dismutação a 325 °C sobre zeólitas desaluminadas

A Figura 6 mostra que a altas conversões (obtidas no início do uso do catalisador) as zeólitas desaluminadas com Ácido clorídrico são mais para-seletivas. A baixas conversões (obtidas após a desativação por formação de coque) a zeólita com maior teor de Alumínio (F14) passa a ser mais para-seletiva. Esse comportamento pode ser explicado considerando que essa zeólita

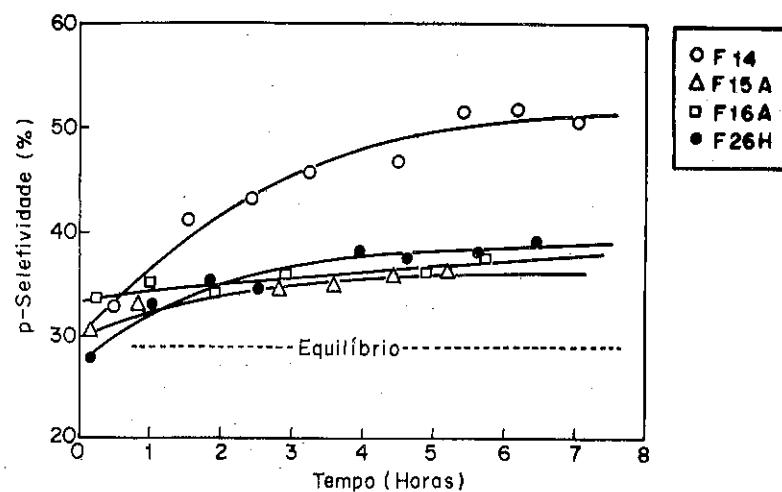


Figura 5 - Para-seletividade da ZSM-5 desaluminada, em função do tempo de reação a 325 °C e WHSV = 5,4 h⁻¹

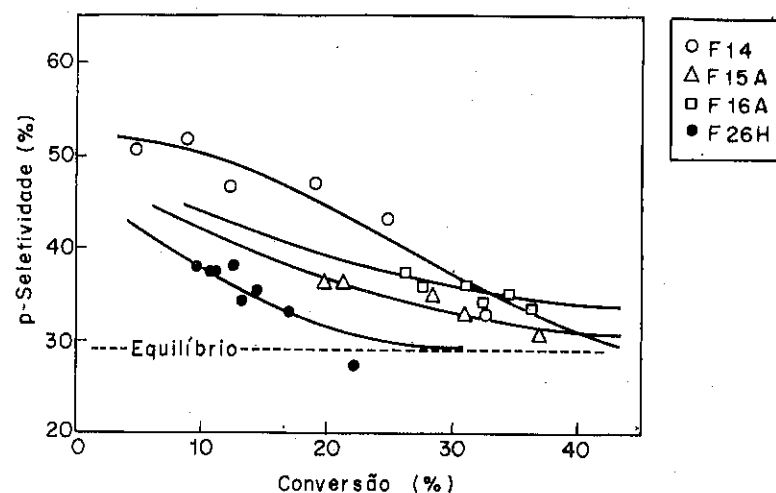


Figura 6 - Para-seletividade de ZSM-5 desaluminadas, em função da conversão do Etilbenzeno a 325 °C e WHSV = 5,4 h⁻¹

possui uma maior densidade de sítios ácidos externos. Estes, como já visto, aceleram a formação do coque, e, conseqüentemente, a diminuição da isomerização do para-Dietilbenzeno. O aumento na para-seletividade não é tão pronunciado nas zeolitas desaluminadas por ser mais baixa a densidade dos sítios externos, e portanto mais lenta a formação de coque, como já discutido no aumento da sua estabilidade (Figura 4).

4. CONCLUSOES

A atividade inicial das zeolitas ZSM-5 aumenta com o teor de Alumínio na sua estrutura. A para-seletividade, ao contrário, diminui com o teor de Alumínio (Figura 7). Este último comportamento pode ser explicado pelo aumento da quantidade de sítios protônicos na superfície externa, seja pelo aumento do teor global de Alumínio na estrutura ou pelo aumento da superfície externa dos cristais, em consequência da diminuição do seu tamanho.

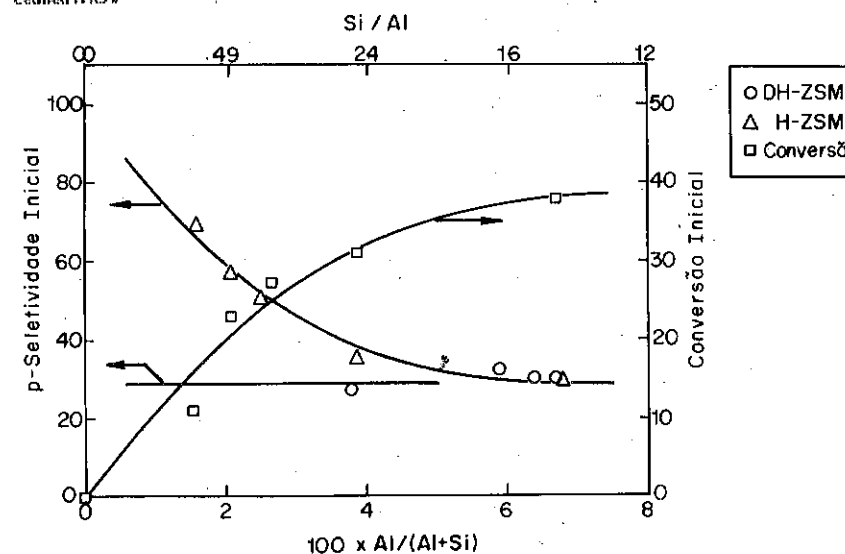


Figura 7 - Para-seletividade e conversão inicial do Etilbenzeno em função da porcentagem molar de Alumínio estrutural, a 325 °C e WSHV = 5 h⁻¹

O tratamento com Ácido clorídrico permitiu uma desaluminação moderada da estrutura da ZSM-5 a qual, possivelmente, ocorra em maior grau na superfície externa dos cristais. Este tipo de desaluminação melhorou a estabilidade catalítica e aumentou a para-seletividade inicial das zeolitas sem alterar substancialmente sua atividade. Um comportamento diferente foi observado ao se desaluminar com vapor de água. Neste caso houve maior formação do orto-Dietilbenzeno e diminuição na para-seletividade

possivelmente devido a um enriquecimento de Alumínio extraestrutural na superfície externa dos cristais.

5. AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças ao auxílio financeiro da COPENE-Companhia Petroquímica do Nordeste e do CNPq, bem como à concessão de bolsa de Pós-Graduação por este último órgão.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) W.W. Kaeding, G.C. Barile, M.M. Wu, Catal. Rev. Sci. Eng., 26 (3-4), 597-612, 1984
- (2) S.L. Jahn, D. Cardoso, Catalysis Today, 5, 515-521, (1989)
- (3) E. L. Gomes, D. Cardoso, Anais do 6º Simpósio Iberoamericano de Catálise, (1990), R. Janeiro
- (4) W.W. Kaeding, U.S. Patent 4.067.920, 1978
- (5) M. Richter, et alii, Zeolites, 9, 238-246, (1989)
- (6) A.A.M. Barzón, D. Cardoso, Anais do 6º Simpósio Iberoamericano de Catálise, (1990), R. Janeiro
- (7) G. Debras et alii, Zeolites, 5, 369-376, 1985
- (8) M. Guisnet, F. Magnoux, in: "Zeolite Microporous Solids", Portugal, 1991 (in press)
- (9) S.M. Csicsery, Zeolites, 4, 202-213, 1984
- (10) J. Dwyer et alii, J. Phys. Chem., 86, 4574-4578, 1982

Coadsorção Induzindo Ordenamento de Oxigênio com Etilidino sobre Pd(111)

- Pedro A. P. Nascente¹
- Michel A. Van Hove²
- Gabor A. Somorjai³

RESUMO

Sobrecamadas de oxigênio coadsorvido com acetileno numa superfície de Pd(111) foram estudadas por LEED e HREELS a temperaturas de 150 a 320 K. A adsorção de C₂H₂ a 150 K resultou em moléculas quimissorvidas não dissociativamente e a pré-adsorção de oxigênio não modificou os resultados de LEED e HREELS. À temperatura ambiente C₂H₂ converteu-se em etilidino (C₂H₃), que se ordenou fracamente na estrutura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°. A pré-adsorção de oxigênio induziu melhor ordenamento desta estrutura de C₂H₃, provavelmente pela (a) remoção eficiente do hidrogênio superficial e (b) interação atrativa com C₂H₃ resultando em ordenamento induzido de coadsorvidos.

ABSTRACT

Overlayers of oxygen coadsorbed with acetylene on a Pd(111) surface were studied by LEED and HREELS in the temperature range 150-320 K. Low temperature adsorption of C₂H₂ resulted in nondissociatively chemisorbed molecules, and the pre-adsorption of oxygen did not change the LEED and

¹Físico; Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas.

²Físico, Center for Advanced Materials, Materials Science Division, Lawrence Berkeley Laboratory.

³Professor de Química, Department of Chemistry, University of California at Berkeley, and Center for Advanced Materials, Materials Science Division, Lawrence Berkeley Laboratory.

HREELS data. At room temperature C_2H_2 converted to etylydyne (C_2H_3), which poorly ordered in a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ structure. The pre-adsorption of oxygen induced better ordering of the C_2H_3 overlayer, probably by (a) efficiently removing surface hydrogen and (b) attractively interacting with C_2H_3 to give coadsorbate induced ordering.

1 Introdução

A adsorção, o ordenamento e a reatividade de acetileno sobre a superfície de paládio(111) têm recebido considerável atenção nos últimos anos [1-9]. A ciclotrimerização de acetileno sobre Pd(111) em ultra-alto vácuo resultando em benzeno foi comunicada quase simultaneamente, em 1983, por Tysøe *et al.* [4] e Sesselmann *et al.* [5]. Etileno [4,6,8] e vinilidino (CCH_2) [4] também foram observados aquecendo-se a sobrecamada de C_2H_2 sobre Pd(111) em estudos por Espectroscopia por Dessorção Térmica (TDS) [4,6,8] e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Ultravioleta (UPS) [4]. Espectroscopia de Alta Resolução por Perda Energética de Elétrons (HREELS), por sua vez, mostrou CCH_2 a 250 K e etilidino (C_2H_3) a 300 K [2].

A 150 K uma sobrecamada de C_2H_2 fracamente ordenada na estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ é formada sobre Pd(111) [1]. À temperatura ambiente C_2H_2 converte-se em C_2H_3 [2,4], que se ordena fracamente na estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$. Para induzir ordenamento desta sobrecamada tentamos a coadsorção com CO, que foi bem sucedida em Rh(111) [10], mas não tivemos êxito em Pd(111). Decidimos então experimentar oxigênio, que de fato induziu ordenamento, provavelmente pela remoção de hidrogênio da superfície. Discutimos o ordenamento induzido de coadsorvidos de O + C_2H_3 em termos da combinação da interação dipolo-dipolo e transferência de carga

através do substrato.

2 Métodos Experimentais

Atualmente inúmeras técnicas experimentais estão disponíveis para o estudo de átomos e moléculas adsorvidos em superfícies. Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED), o análogo superficial da Difração de Raio X, pode determinar precisamente a localização atômica de ambas sobrecamada molecular e superfície do substrato e produz a maior parte das informações sobre estrutura superficial comparando dados experimentais com dados teóricos [11]. HREELS é uma técnica espectroscópica vibracional de superfície que pode, via comparação com espectros vibracionais padrões de moléculas conhecidas, identificar a configuração de ligação local de espécies moleculares sobre superfícies [12].

O sistema de ultra-alto vácuo (UHV) empregado neste trabalho consiste de uma câmara com bombeamento iônico (pressão de $8 \cdot 10^{-11}$ a $3 \cdot 10^{-10}$ Torr) equipada com LEED, HREELS, Espectroscopia de Elétrons de Auger (AES) e um espectrômetro de massa quadrupolar. O espectrômetro de HREELS, que é similar àquele de Froitzheim e Ibach [13,14], foi operado com energia do feixe incidente de 3 a 5 eV e com resolução (FWHM) de 7 a 12 meV (~ 55 a 95 cm^{-1}). O ângulo total de espalhamento foi fixado em 120° e todos os espectros foram tirados especularmente ($\theta_i = \theta_f = 60^\circ$).

Um monocristal de paládio(111), com área de $6 \times 8 \text{ mm}^2$ e espessura de 0,45 mm, foi soldado a um suporte de tântulo. O cristal podia ser resfriado a $\sim 130 \text{ K}$ por um par de tranças de cobre ligadas a um reservatório de nitrogênio líquido e podia também ser aquecido até $\sim 1200 \text{ K}$ por bom-

bardeamento eletrônico. Um termopar de cromel-alumel foi soldado a uma borda do cristal para monitoramento da temperatura. As principais impurezas no monocristal de Pd(111) eram enxofre e carbono, os quais segregavam à superfície durante aquecimento em UHV. O cristal de Pd(111) foi limpo por vários ciclos de bombardeamento com íons de argônio ($4 \cdot 10^{-5}$ Torr, 500 eV) a 300 K (~ 10 min) e a 850–900 K (~ 20 min) e recozimento a 770–900 K (~ 10 min). O carbono residual era removido por reações com oxigênio ($1-5 \cdot 10^{-7}$ Torr) a 800–900 K (20–30 min), seguidas por recozimento a 900–950 K (~ 5 min) em UHV. Pouco antes do experimento o cristal era rapidamente aquecido a ~ 1000 K para desorver CO, H₂ e O₂ e a limpeza era verificada por AES, LEED e HREELS.

3 Resultados e Interpretações

Padrões de LEED e espectros de HREELS foram obtidos para várias exposições (0,3 a 10 L) de C₂H₂ sobre Pd(111) a 150–170 K. Uma fraca estrutura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° foi observada após exposição de 0,5, 2,0 L, porém as manchas de ordem fracionária eram difusas. A figura 1 mostra um espectro de HREELS referente à adsorção de 1,5 L de C₂H₂ sobre Pd(111) a 150 K. Picos principais são observados a 680, 880 e 2985 cm⁻¹, correspondentes aos modos de dobramento simétrico de CH, dobramento assimétrico de CH e estiramento de CH [1,2,7,9]. Acredita-se que C₂H₂ está ligado a três átomos de Pd via duas ligações σ e uma ligação π , ou seja, na configuração di- σ/π [9], com seu eixo C–C paralelo à superfície [1,4]. Pré-adsorvendo-se 10–15 L de O₂ sobre a superfície de Pd(111) a 150–170 K não mudou os padrões de LEED nem os espectros de HREELS para exposição de C₂H₂.

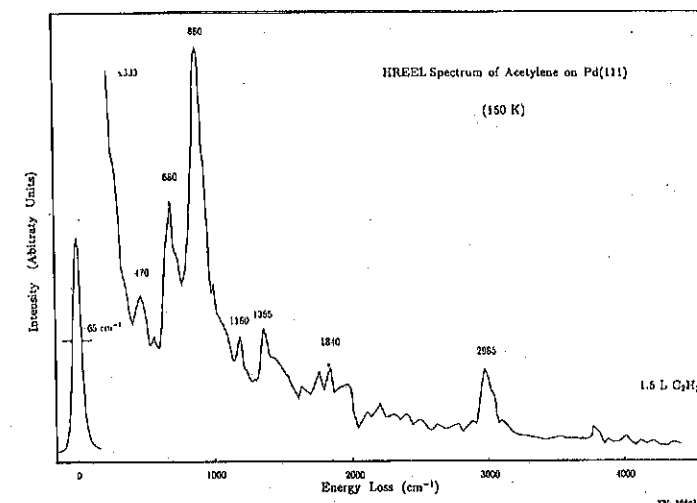


Figura 1. Espectro de HREELS de 1,5 L de C₂H₂ sobre Pd(111) a 150 K.

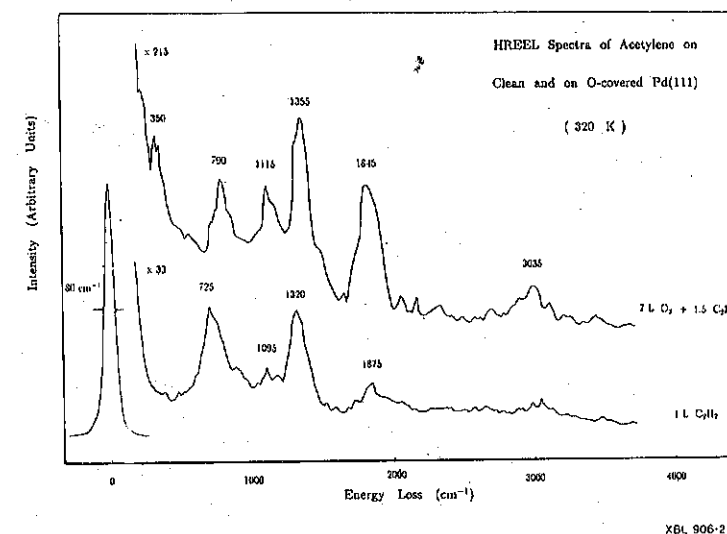


Figura 2. Espectro de HREELS de C₂H₂ adsorvido sobre Pd(111) limpo (em baixo) e pré-coberto por oxigênio (em cima) a 320 K.

A parte de baixa da figura 2 mostra um espectro típico de HREELS para C_2H_2 adsorvido sobre Pd(111) à temperatura ambiente. As perdas a 1095 e 1320 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de C-C e à deformação de metil, características de etilidino (C_2H_3) [3]. O intenso pico a 725 cm^{-1} pode ser devido a uma vibração de dobramento de CH, provavelmente de acetilido (C_2H). É interessante notar que o pico mais intenso para benzeno adsorvido sobre Pd(111) a 300 K ocorre a 720 cm^{-1} [15], assim não podemos descartar a reação catalisada homogeneamente de acetileno resultando em benzeno sobre Pd(111) a temperatura ambiente.

A figura 3b mostra os padrões de LEED obtidos após exposição de 0,5 L de C_2H_2 sobre Pd(111) a 300 K. As manchas difusas de ordem fracionária indicam a coexistência de domínios (2×2) e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$. Aumentando-se a exposição, uma fraca estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ é observada, correspondendo a $\theta = 1/3$ [2,4].

Para obter-se uma sobrecamada com estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ bem ordenada sobre Pd(111), usamos o seguinte procedimento:

1. Exposição a 5-20 L de O_2 produz um fraco padrão (2×2) , visto na figura 3c;
2. Aquecimento brando a 550 K durante 5 minutos gera um padrão (1×1) ;
3. Exposição a 1,0-2,5 L de C_2H_2 a 310-350 K resulta em um nítido padrão $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$, como ilustrado nas figuras 3d e 3e.

As espécies moleculares foram identificadas por HREELS (parte de cima da figura 2) como sendo C_2H_3 (modos a 1115 e 1355 cm^{-1}), C_2H (perda a 790 cm^{-1} e modo de estiramento de alta frequência de C-H a 3035 cm^{-1}) e CO (modo de estiramento a 1845 cm^{-1}). A perda de baixa frequência a

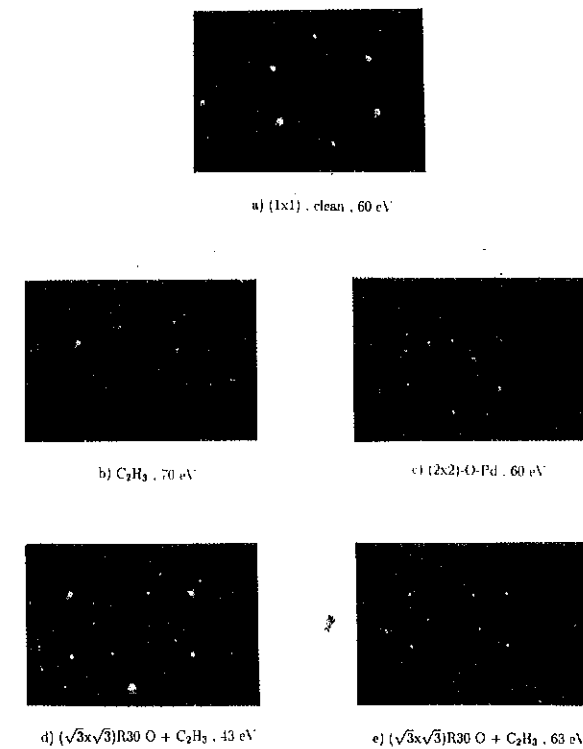


Figura 3. Padrões de LEED de sobrecamadas em Pd(111) a temperatura ambiente.

350 cm^{-1} é atribuída ao modo de dobramento de Pd-CC, de acordo com o caso de C_2H_3 sobre Pt(111) [16]. Nenhum pico devido a oxigênio adsorvido foi observado. O significativo aumento do pico de vibração de estiramento de C-O para a adsorção de C_2H_2 sobre Pd(111) coberto por oxigênio indica que o oxigênio reagiu com o hidrocarboneto. Os produtos de combustão, CO_2 e H_2O , não foram observados sobre superfície à temperatura ambiente, provavelmente devido à dessorção [17].

4 Discussão

A estrutura Pd(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R } 30^\circ\text{-O} + \text{C}_2\text{H}_3$ é um exemplo de ordenamento induzido por coadsorção, que é uma interação cooperativa entre dois adsorvidos diferentes resultando numa sobrecamada ordenada. Um adsorvido que sozinho se ordena fracamente, ou nem se ordena, pode ser induzido ao ordenamento pela adição de um coadsorvido apropriado.

A adsorção de oxigênio seguida pela adsorção de acetileno sobre Pd(111) à temperatura ambiente produziu um padrão LEED $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R } 30^\circ$ bem ordenado. A pos-adsorção de oxigênio sobre Pd(111) coberto por C_2H_3 não resultou em estrutura ordenada. Isto sugere que a pré-adsorção de oxigênio é uma etapa crucial no ordenamento da sobrecamada. Sabe-se que o hidrogênio quimissorvido dissolve-se abaixo da superfície de Pd(111) à temperatura ambiente [18]. Provavelmente o oxigênio remove o hidrogênio presente na região próxima à superfície, permitindo assim que o etilidino se arranje com uma periodicidade definida. A formação de C_2H_3 a partir de C_2H_2 pode, em parte, usar hidrogênio já presente na superfície, contudo é possível que hidrogênio seja transferido entre as espécies acetilênicas adsorvidas, uma

vez que C_2H é formado junto com C_2H_3 .

Dois mecanismos distintos poderiam ser responsáveis pela interação entre coadsorvidos sobre as superfícies: (a) transferência de carga através do substrato [19] e (b) interação dipolo-dipolo [20]. Transferência de carga através do substrato é uma interação doador-aceitador envolvendo doação de carga de um adsorvido ao substrato metálico e aceitação de carga pelo outro adsorvido desta superfície. O substrato metálico é um meio para transferência de carga, já que proporciona orbitais superficiais que aceitam elétrons de um adsorvido e depois doam-nos ao outro adsorvido. Já que a quimissorção de acetileno diminui a função-trabalho da superfície de Pd(111) ($\Delta\Phi_A = 0,8\text{ eV}$ para $\theta = 1,3$ a 300 K [21]). Assim, temos um par doador-aceitador que pode interagir via transferência de carga através do substrato, desta forma favorecendo ordenamento.

A interação dipolo-dipolo surge quando dois adsorvidos com momentos de dipolo superficiais orientados são coadsorvidos numa superfície. A coadsorção de duas espécies com dipolos paralelos resulta numa interação repulsiva, enquanto que coadsorvidos com dipolos antiparalelos são atrativos. Assim, estruturas com dipolos orientados opostamente adjacentes uma a outra são mais favoráveis energeticamente que aquelas com dipolos orientados de modo similar [20]. Etilidino e oxigênio têm dipolos orientados opostamente, já que suas correspondentes variações em função-trabalho têm sinais opostos. Logo a interação O- C_2H_3 é provavelmente atrativa e a interação dipolo-dipolo favorece também o ordenamento.

As variações em função-trabalho para a quimissorção tanto de oxigênio como de etilidino sobre Pd(111) poderiam ser responsáveis pelos dois meca-

nismos supracitados. Uma possível explicação para o ordenamento induzido por coadsorção de O + C₂H₃ é um efeito combinado. Os dipolos superficiais são mutuamente realçados pela transferência de carga através do substrato de paládio, permitindo assim a estabilização da sobrecamada ordenada.

5 Conclusão

A adsorção à baixa temperatura (150 K) de acetileno sobre Pd(111) resultou em moléculas quimissorvidas não dissociativamente. A principal espécie molecular à temperatura ambiente foi etilidino, que se ordenou fracamente numa estrutura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30°. Entretanto, a presença de oxigênio pré-adsorvido induziu o ordenamento da sobrecamada de C₂H₃.

A pré-adsorção de oxigênio ajudou no ordenamento de etilidino sobre Pd(111) por (a) possivelmente remover com eficiência os átomos livres de hidrogênio na superfície e (b) interagir com o hidrocarboneto por intermédio do mecanismo de ordenamento induzido de coadsorção.

6 Agradecimentos

Este trabalho teve o apoio do Departamento de Energia dos Estados Unidos (US DOE). P.A.P. Nascente agradece bolsas da CAPES e FAPESP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.A. Gates & L.L. Kesmodel, *J. Chem. Phys.* **76**, 4281 (1982).
- [2] J.A. Gates & L.L. Kesmodel, *Surf. Sci.* **124**, 68 (1983).
- [3] L.L. Kesmodel, G.D. Waddill & J.A. Gates, *Surf. Sci.* **138**, 464 (1984).
- [4] W.T. Tysse, G.L. Nyberg & R.M. Lambert, *Surf. Sci.* **135**, 128 (1983).
- [5] W. Sesselmann, B. Woratschek, G. Ertl, J. Küppers & H. Haberland, *Surf. Sci.* **130**, 245 (1983).

- [6] T.M. Gentle & E.L. Muettterties, *J. Phys. Chem.* **87**, 2469 (1983).
- [7] B. Marchon, *Surf. Sci.* **162**, 382 (1985).
- [8] T.G. Rucker, M.A. Logan, T.M. Gentle, E.L. Muettterties and G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **90**, 2703 (1986).
- [9] P.Y. Timbrell, A.J. Gellman, R.M. Lambert and R.F. Willis, *Surf. Sci.* **206**, 339 (1988).
- [10] G.S. Blackman, C.-T. Kao, B.E. Bent, C.M. Mate, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **207**, 66 (1988).
- [11] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg and C.-M. Chan. *Low-Energy Electron Diffraction*. Heidelberg, Springer-Verlag, 1986.
- [12] H. Ibach and D.L. Mills. *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. New York, Academic Press, 1982.
- [13] H. Froitzheim and H. Ibach, *S. Physik* **269**, 17 (1974).
- [14] H. Froitzheim, H. Ibach and S. Lehwald. *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 46 (1975).
- [15] G.D. Waddill and L.L. Kesmodel, *Phys. Rev. B* **31**, 4946 (1985).
- [16] H. Steininger, H. Ibach and S. Lehwald. *Surf. Sci.* **117**, 685 (1982).
- [17] H. Dannelun, I. Lundström and L.-G. Petersson, *Surf. Sci.* **193**, 109 (1988).
- [18] G.E. Gdowski, T.E. Felter and R.H. Stulen. *Surf. Sci.* **181**, L147 (1987).
- [19] H. Ohtani, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **92**, 3974 (1988).
- [20] C.M. Mate, C.-T. Kao and G.A. Somorjai. *Surf. Sci.* **206**, 145 (1988).
- [21] L. Surnev, G. Bliznakov and M. Kiskinova, *Surf. Sci.* **140**, 249 (1984).

ESTUDO DA INTERAÇÃO METAL-SUORTE EM CATALISADORES
À BASE DE PALÁDIO

Mário de Jesus Mendes¹
 Elizabete Jordão²
 Paulo Roberto Britto Guimarães³

RESUMO

Estudou-se os efeitos da presença do La_2O_3 nos catalisadores de Paládio, através da preparação e caracterização de catalisadores de 5% Pd/ Al_2O_3 , 5% Pd-1% La_2O_3 / Al_2O_3 , 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 e 5% Pd/ La_2O_3 . A preparação foi feita por impregnação por via seca, e o precursor foi o PdCl_2 . A caracterização foi feita pelos métodos de T.P.R. e T.P.D. Os resultados demonstraram que o La_2O_3 modifica sensivelmente os perfis de redução e de adsorção dos catalisadores de Paládio. Naqueles com quantidade significativa de La_2O_3 , as espécies presentes são de redução mais difícil, e é maior a quantidade de sítios com elevado calor de adsorção de H_2 .

ABSTRACT

The effects of using La_2O_3 on Palladium catalysts were studied through the preparation and characterization of 5% Pd/ Al_2O_3 , 5% Pd-1% La_2O_3 / Al_2O_3 , 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 and 5% Pd/ La_2O_3 catalysts. These were prepared by the incipient wetness impregnation method, and PdCl_2 was used as precursor. The catalysts were characterized through T.P.R. and T.P.D.. The results show that La_2O_3 greatly alters Palladium catalysts reduction and desorption profiles. In those catalysts with high La_2O_3 content, the reducibility of the species is more difficult, and the number of high temperature H_2 adsorption sites increases.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as numerosas reações de hidrogenação, a conversão do gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) tem sido alvo de muitas pesquisas nos últimos anos, principalmente devido ao grande interesse pela produção catalítica de hidrocarbonetos adequados ao uso como combustível. Dentre os possíveis produtos da conversão do gás de síntese, o metanol tem recebido especial atenção, principalmente após o desenvolvimento pela Mobil, em 1976, de um processo catalítico simples para a conversão de metanol a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos na faixa de pontos de ebulição correspondentes à gasolina. Além disso, o metanol em si possui uma larga gama de utilizações, seja como solvente industrial, matéria prima na produção de produtos químicos, ou ainda como combustível de automóveis, puro ou adiciona

¹ Professor Titular, Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP

² Professor Assistente, Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP

³ Engenheiro Químico, aluno de mestrado em Engenharia Química, UNICAMP

do à gasolina.

A maior parte dos catalisadores industriais usados na síntese do metanol a partir de $\text{CO} + \text{H}_2$, a baixa pressão (2 a 100 atm), é constituída de Cu e ZnO, depositados em Cr_2O_3 ou Al_2O_3 . Entretanto, desde o trabalho de Poustma et alii (1), em que ficou demonstrada a capacidade dos catalisadores de Pd suportado de promover a hidrogenação do CO a metanol com alta seletividade, diversos trabalhos de pesquisa têm sido realizados com estes catalisadores, como alternativa àqueles de Cu, em virtude da facilidade de envenenamento do Cu por enxofre.

Ryndin et alii (2), entre outros, demonstraram que a atividade e a seletividade dos catalisadores de Pd são fortemente influenciadas pela composição do suporte e pela presença de promotores. Dentre os suportes mais benéficos à atividade e seletividade do Pd em relação à síntese do metal está o La_2O_3 . De acordo com Driessen et alii (3), os efeitos do La_2O_3 se fazem sentir mesmo quando este é usado como promotor.

Inicialmente (2), atribuiu-se a influência do suporte como sendo função de sua maior ou menor acidez, considerando-se que suportes básicos, como o La_2O_3 favoreceriam a formação de metanol, enquanto suportes ácidos, como o Al_2O_3 , direcionariam a reação no sentido da formação de metano. Posteriormente, outros autores, entre eles Tauster et alii (4) demonstraram que a influência do suporte era devida à existência ou não de uma interação metal-suporte.

A interação metal-suporte tem sido bastante estudada nos últimos anos, principalmente após o trabalho de Tauster et alii, em que ficou evidenciada uma sensível diminuição da adsorção de CO e H_2 em catalisadores de metais do grupo VIII suportados em determinados óxidos metálicos, depois que estes foram submetidos à redução a uma temperatura elevada. Desde então diversos tipos de interação metal-suporte têm sido identificados, tais como a alteração da forma da partícula metálica, o spillover do metal para o suporte e vice-versa, a contaminação do metanol pelo suporte, a modificação da atividade catalítica do metanol, etc.

Originalmente (4), a interação metal-suporte foi atribuída a uma transferência de elétrons entre um suporte reduzido e uma partícula metálica. Atualmente, porém, segundo Burch (5), considera-se que esta interação eletrônica deve ocorrer de modo apenas localizado, não sendo a maior responsável pela alteração das propriedades do catalisador. Além do fator eletrônico, considera-se a existência de um fator estrutural, capaz de modificar a morfologia das partículas metálicas. Por fim, admite-se a possibilidade do encapsulamento das partículas metálicas por migração do suporte.

A interação metal-suporte manifesta-se através da alteração da atividade e da seletividade do catalisador, da sua capacidade de adsorver H_2 e CO, e do calor dessas adsorções. Em geral a interação provoca uma substancial diminuição tanto na atividade quanto na seletividade, principalmente nas reações estruturalmente sensíveis, como a hidrogenólise e a isomerização. A única reação para a qual tem sido observado um aumento, tanto de seletividade quanto de atividade, é a reação de $CO + H_2$, que é direcionada no sentido da formação de hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado.

Segundo Baker et alii (6) e Hicks & Bell (7), a interação metal-suporte tem sido observada em catalisadores de Pd suportado em diversos óxidos, entre eles o Ti_2O_3 e o La_2O_3 . Já quando suportado em SiO_2 ou Al_2O_3 , o Pd apresenta suas propriedades catalíticas normais.

No caso do Pd/ La_2O_3 , Fleisch et alii (8) observaram que o La_2O_3 provoca uma alteração na estrutura eletrônica do Pd. Porém, como apenas a interação eletrônica não explicaria a influência do La_2O_3 , os autores propuseram um modelo de interação metal-suporte, no qual placas de LaO_x cobririam parcialmente os cristalitos de Pd. Isso explicaria a diminuição na adsorção de CO observada por Hicks et alii (9), pois implicaria na existência de um bloqueio físico. Quanto à adsorção de H_2 , Hicks et alii (9) não verificaram qualquer alteração, atribuindo isto à adsorção tanto pelo Pd quanto pelas placas de LaO_x que cobririam os cristalitos.

Os métodos de caracterização de T.P.R. (Redução a Temperatura Programada) e T.P.D. (Dessorção a Temperatura Programada) são testes capazes de fornecer informações a respeito dos efeitos da interação metal-suporte, uma vez que permitem a obtenção dos perfis de redução e dessorção do catalisador, respectivamente. Apesar disso, relativamente poucos trabalhos têm sido publicados sobre a aplicação destes métodos para a caracterização de catalisadores de Pd.

Neste trabalho usaram-se estes métodos com o objetivo de avaliar o efeito do La_2O_3 nos catalisadores de Pd, em diversas concentrações. Num dos catalisadores o La_2O_3 foi introduzido como promotor, em outro foi utilizado em suporte misto com o Al_2O_3 , em iguais proporções, e no último foi empregado como suporte simples. O catalisador de Pd/ Al_2O_3 foi utilizado como sistema padrão, em função deste suporte não alterar as propriedades do Pd (6). Em todos os catalisadores adotou-se um teor de 5% em peso de Pd.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos Catalisadores

A preparação dos catalisadores foi feita através da técnica de impregnação por via seca. Para tanto, dissolveu-se o precursor, $PdCl_2$, em HCl 1N, em quantidade suficiente apenas para preencher o volume poroso do suporte. No catalisador de 5% Pd-1% La_2O_3/Al_2O_3 , o La_2O_3 foi dissolvido na solução de HCl 1N junto com o $PdCl_2$, já que foi utilizado como promotor.

Todos os suportes utilizados, Al_2O_3 , $Al_2O_3-La_2O_3$ e La_2O_3 , foram calcinados a 773 K ($500^\circ C$) por 4h, antes da preparação, a fim de garantir que quaisquer modificações estruturais ocorressem antes da adição do Pd.

Após a impregnação do suporte, os catalisadores foram submetidos à secagem a 393 K ($120^\circ C$) por 12h, sendo posteriormente calcinados a 773 K ($500^\circ C$) por 4h.

2.2. Caracterização dos Catalisadores

Na caracterização dos catalisadores via T.P.R. e T.P.D., foram utilizadas apenas amostras calcinadas. Além disso, os métodos de caracterização também foram aplicados ao reator vazio e aos suportes, a fim de eliminar quaisquer interferências destes nos espectros de redução e dessorção dos catalisadores.

A aparelhagem usada para ambos os métodos de caracterização foi composta basicamente por, um reator de aço, um forno elétrico, um programa linear de temperatura, e um detetor de condutividade térmica. A medição da temperatura do catalisador foi feita através de um termopar colocado junto à parede externa do reator, à altura do leito catalítico. A vazão dos gases foi determinada através de um fluxímetro de filme.

As condições experimentais e os procedimentos utilizados em cada um dos métodos foram os seguintes:

a) T.P.R. (Redução a Temperatura Programada)

As condições experimentais adotadas neste teste foram determinadas de modo a atender as premissas de perfil linear de concentração de H_2 ao longo do reator e de sensibilidade do detetor, de acordo com o método proposto por Monti & Baiker (10). Assim utilizou-se:

- 1) Massa de amostra = 0,200g
- 2) Vazão de H_2/N_2 = $60,0 \text{ cm}^3/\text{min}$
- 3) Teor de H_2 no H_2/N_2 = 2,20% vol.
- 4) Taxa de Aquecimento = $18^\circ C/\text{min}$

A temperatura de início do teste foi de 255 K ($-18^\circ C$), conseguida através de uma mistura de 21% em peso de NaCl em H_2O congelada. Após a es

tabilização da linha base a 255 K, o banho criostático foi retirado e esperou-se o reator voltar à temperatura ambiente. A partir daí procedeu-se ao aumento linear da temperatura, até à temperatura final de 873 K (600°C).

b) T.P.D. (Dessorção a Temperatura Programada)

O procedimento e as condições experimentais usadas neste teste, basearam-se num estudo de Falconer & Schwarz (11) a respeito da aplicação de T.P.D. em catalisadores suportados.

A etapa inicial do teste consistiu na redução da amostra de catalisador (0,100 a 0,200 g) a 573 K (300°C) por um período de 1h, em fluxo de H_2/N_2 (2,20% vol H_2) a uma vazão de 100 cm^3/min . Em seguida, manteve-se a amostra em contato com a corrente de H_2/N_2 (100 cm^3/min) por mais 1h, a fim de promover a adsorção do H_2 . Ao final deste período retirou-se o forno, deixando o reator retornar à temperatura ambiente, ainda sob fluxo de H_2/N_2 . Aí então procedeu-se à limpeza da amostra com N_2 puro (100 cm^3/min), à temperatura ambiente, por 30 min., com o intuito de eliminar o H_2 absorvido pelo Pd. Isto se deve à capacidade deste metal de, não apenas adsorver, mas também de absorver H_2 , formando os Hidretos de Paládio (α -PdH e β -PdH) (12). A etapa final do teste consistiu no T.P.D. propriamente dito, consistindo na elevação da temperatura, de modo linear, desde a temperatura ambiente até 873 K (600°C), a uma taxa de 18°C/min, e sob um fluxo de N_2 puro de 60 cm^3/min .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de T.P.R. e T.P.D. obtidos para cada um dos catalisadores, já deduzidos os efeitos do reator e dos suportes, encontram-se nas Figuras 1 e 2.

Dos perfis de redução dos diferentes catalisadores, observa-se que, nos catalisadores de 5% Pd/ Al_2O_3 e 5% Pd-1% La_2O_3/Al_2O_3 , surgem picos de redução a temperaturas baixas (255 e 295 K (-18 e 22°C)), verificando-se ainda um pequeno pico de redução a temperaturas mais altas (453 e 470 K (180 e 197°C)). Também nestes catalisadores observa-se um pico de liberação de H_2 a 403 K (170°C).

Nos catalisadores com mais alto teor de La_2O_3 , 5% Pd/ $Al_2O_3-La_2O_3$ e 5% Pd/ La_2O_3 , são praticamente inexistentes os picos de redução a baixa temperatura, e o pico de liberação de H_2 aparece apenas a altas temperaturas (700 K). Os demais picos de redução surgem a temperaturas elevadas (453 a 588 K (180 a 315°C)). No catalisador de 5% Pd/ $Al_2O_3-La_2O_3$ observa-se ainda um pico a 758 K (485°C).

Os picos de redução a baixa temperatura não podem ser atribuídos, segundo Lieske et alii (13), a óxidos de Pd contendo íons Cl^- , pois estes

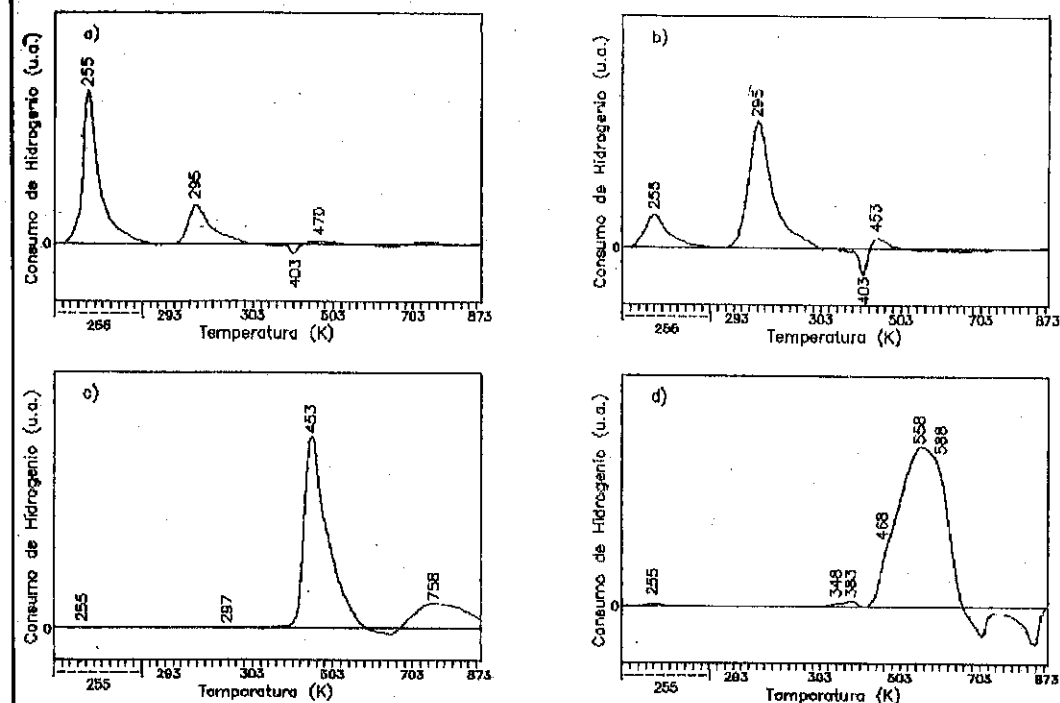


Fig. 1 - Espectros de T.P.R. dos catalisadores a) 5% Pd/ Al_2O_3 , b) 5% Pd-1% La_2O_3/Al_2O_3 , c) Pd/ $Al_2O_3-La_2O_3$ e d) 5% Pd/ La_2O_3 . Os picos de redução a temperaturas em torno de 433 K (160°C) são provavelmente referentes a PdO não quimicamente ligado ao suporte. A introdução de quantidades cada vez maiores de La_2O_3 , reduz significativamente estes picos.

O pico de liberação de H_2 a 403 K (130°C) pode ser relativo a H_2 absorvido, formando hidretos com o Pd, durante o processo de redução. A liberação de H_2 a altas temperaturas para os catalisadores com alto teor de La_2O_3 pode ser devida tanto a H_2 quimissorvido, quanto absorvido. A ocorrência simultânea de redução, absorção, quimissorção e liberação de H_2 é possível desde que as condições de temperatura e pressão parcial de H_2 sejam favoráveis (13).

Nos catalisadores com alto teor de La_2O_3 verifica-se ainda um aumento na temperatura máxima de redução, característica da interação metal-suporte.

Dos espectros de T.P.D. pode-se extrair informações a respeito dos calores de adsorção de H_2 para os diferentes catalisadores. Observa-se dos espectros que um aumento do teor de La_2O_3 torna maior o número de sí

tios com alto calor de adsorção, provocando ainda o aparecimento de novos sítios de adsorção, a temperaturas acima de 708 K (435°C). Um aumento da quantidade de H₂ adsorvido, com o aumento do teor de La₂O₃, pode ser devido a uma melhor dispersão de Pd nesses catalisadores.

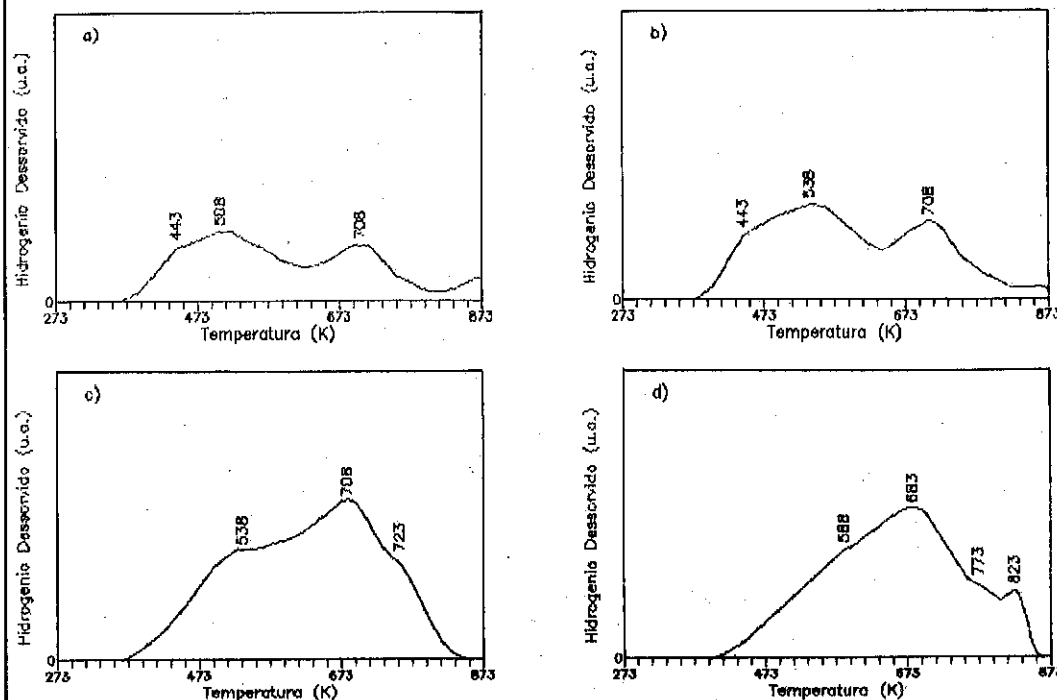


Fig. 2 - Espectros de T.P.D. dos catalisadores a) 5% Pd/Al₂O₃, b) 5% Pd-1% La₂O₃ La₂O₃, c) 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e d) 5% Pd/La₂O₃

4. CONCLUSÕES

Dos resultados analisados anteriormente, conclui-se que, um teor de apenas 1% de La₂O₃ não traz alterações sensíveis nos perfis de redução e dessorção dos catalisadores de Pd.

A interação entre o Pd e o La₂O₃ fica evidente a partir das modificações observadas nos espectros de T.P.R. e T.P.D., quando utilizam-se altos teores de La₂O₃. Tais modificações traduzem-se no aumento das temperaturas de redução e dos calores de dessorção de H₂.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) POUSTMA, M.L., ELEK, L.F., IBARBIA, P.A., RISCH, A.P., e RABO, J. A.; Selective Formation of Methanol from Synthesis Gas over Palladium Catalysts., J. Catal. 52, 1978, 157-168.

- (2) RYNDIN, Y.A., HICKS, R.F., BELL, A.T., e YERMAKOV, Y.U.; Effects of Metal-Support Interaction on the Synthesis of Methanol over Palladium, J. Catal. 70, 1981, 287-297.
- (3) DRIESSEN, J.M., POELS, E.K., HINDERMANN, J.P., e PONEC, V.; On the Selectivity of Palladium Catalysts in Synthesis Gas Reactions, J. Catal. 82, 1983, 26-34.
- (4) TAUSTER, S.J., FUNG, S.C., BAKER, R.T.K., e HORSLEY, J.A.; Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts, Science, 211 (4487), 1981, 1121-1125.
- (5) BURCH, R.; Strong Metal-Support Interactions. In: Hydrogen Effects in Catalysts, Marcel Dekker, Inc., 1988, 347-372.
- (6) BAKER, R.T.K., PRESTRIDGE, E.B., e MCVICKER, G.B.; The Interaction of Palladium with Alumina and Titanium Oxide Supports, J. Catal. 89, 1984, 422-432.
- (7) HICKS, R.F., e BELL, A.T.; Kinetics of Methanol and Methane Synthesis over Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃, J. Catal. 91, 1985, 104-115.
- (8) FLEISCH, T.H., HICKS, R.F., e BELL, A.T.; An XPS Study of Metal-Support Interactions on Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃, J. Catal. 87, 1984, 398-413.
- (9) HICKS, R.F., YEN, Q-J., e BELL, A.T.; Effects of Metal-Support Interactions on the Chemisorption of H₂ and CO on Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃, J. Catal. 91, 1984, 498-510.
- (10) MONTI, D.A.M., e BAIKER, A.; Temperature-Programmed Reduction. Parametric Sensitivity and Estimation of Kinetic Parameters, J. Catal. 83, 1983, 323-335.
- (11) FALCONER, J.L., e SCHWARZ, J.A.; Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts, Catal. Rev. Sci. Eng. 25(2), 1983, 141-227.
- (12) BENSON, J.E., HWANG, H.S., e BOUDART, M.; Hydrogen-Oxygen Titration Method for the Measurement of Supported Palladium Surface Areas, J. Catal. 30, 1973, 146-153.
- (13) LIESKE, H., LIETZ, G., HANKE, W., e VÖLTER, J.; Oberflächenchemie, Sintern und Redispersieren von Pd/Al₂O₃-Katalysatoren, Z. Anorg. Allg. Chem. 527, 1985, 135-149.

CATALISADORES Ir/Nb₂O₅

INFLUÊNCIA DA ORIGEM DO SUPORTE SOBRE AS PROPRIEDADES DESIDROGENANTES

- . Wilma de Araujo Gonzalez¹
- . Yiu Lau Lam²
- . Regina Bufon³
- . Roger Frety⁴

RESUMO

Catalisadores Ir/Nb₂O₅ foram preparados por impregnação de vários óxidos de nióbio com Ir₄(CO)₁₂. A reação de desidrogenação do ciclohexano em ausência e em presença de 4 ppm de tiofeno foi usada como teste catalítico. A tiotolerância e as propriedades desidrogenantes foram dependentes do método de preparação e da natureza do suporte.

ABSTRACT

Iridium catalysts were prepared by impregnation of Ir₄(CO)₁₂ on different samples of niobium pentoxide. The supports were obtained by different methods of syntheses as complexation, precipitation and flame hydrolysis and from industry (CBMM). The various catalysts have been listed in the dehydrogenation of cyclohexane. The thiotolerance level of the various catalysts was measured with a feed contaminated with 4 ppm of thiophene. The thiotolerance level and dehydrogenating properties were affected by the preparation methods and the acid-base properties of the carrier.

1. INTRODUÇÃO

A reação de desidrogenação do ciclohexano é uma reação insensível às variações de estrutura. Assim, a atividade catalítica é proporcional ao número de sítios metálicos acessíveis, representativos da superfície metálica.

A interação entre S ou compostos contendo enxofre com o metal é do tipo covalente, Me-S, com uma leve transferência eletrônica do metal para o átomo de enxofre.

A tiotolerância e a tioresistência de vários catalisadores foi verificada utilizando como contaminante o tiofeno. De acordo com a literatura (3,4,5) as modificações do sistema catalítico, causadas pela presença de S, a regeneração e a descontaminação podem ser causadas pelo tipo de ligação, pela variação do tamanho das partículas metálicas ou pelas pro-

¹ Químico, Doutor em Ciências, Instituto Militar de Engenharia.

² Engenheiro Químico, Químico de Petróleo, PETROBRÁS/CENPES/DICAT.

³ Químico, atualmente cursando doutorado no IRC/CNRS - França.

⁴ Químico, Docteur d'Etat, IRC-CNRS, França.

priedades ácido-base do suporte. Foi verificado que para a Pt/Al₂O₃ a tiotolerância é mais afetada pela acidez do suporte do que pela variação do tamanho das partículas de Pt (1,2).

Portanto, o objetivo deste estudo foi verificar o comportamento do Nb₂O₅, de diferentes origens, como suporte de catalisadores de irídio, usando a reação de desidrogenação do ciclohexano puro e contaminado com tiofeno como teste catalítico.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparação do Ir/Nb₂O₅

O complexo de Ir₄(CO)₁₂, previamente solubilizado em ciclohexano () foi impregnado aos suportes Nb₂O₅, utilizando um sistema de evaporador rotativo. Em seguida, os sólidos foram secos ao ar a 100°C durante 12h. O teor de irídio foi cerca de 0,5%.

2.2. Caracterização

Os suportes foram caracterizados pela medida de superfície específica, método de BET e por difração de raios-X. As propriedades superficiais foram verificadas por adsorção de moléculas sonda, acompanhada por espectrofotometria de infravermelho.

2.3. Teste Catalítico

A reação de desidrogenação do ciclohexano em ausência e em presença de tiofeno, foi utilizada como teste catalítico. Para isso, foi usado um sistema dinâmico contendo dois pares de saturador-condensador e um microreator diferencial (6), S₁ contém ciclohexano puro e S₂ contém a mistura de ciclohexano e 4 ppm de tiofeno. A massa de catalisador foi de 15 mg e a temperatura reacional de 300°C.

A figura 1 mostra o procedimento seguido da medida de atividade catalítica.

A fase de referência (A₁) corresponde a medida de atividade com C₆H₁₂ puro após a redução a 300°C, durante 2h. A fase de contaminação (A₂) corresponde a medida de atividade com a mistura. A terceira fase (A₃) corresponde a medida de atividade com o C₆H₁₂ puro depois do catalisador ter sido reduzido a 300°C durante 2h, isto é, após a descontaminação e finalmente a quarta fase (A₄) em que o catalisador foi reduzido a 500°C durante 2h.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos Suportes

A comparação dos resultados obtidos por adsorção de moléculas sonda

acompanhadas por IV, mostra que os óxidos obtidos por hidrólise de chama, complexação e o fornecido pela CBMM possuem sítios ácidos de Brønsted e Lewis na superfície (Tabela 1).

Tabela 1: Resumo das propriedades superficiais do Nb_2O_5 obtido por hidrólise de chama, por complexação e do fornecido pela CBMM.

Tratamento	Catalisador		
	Nb_2O_5 (HC)	Nb_2O_5 (C)	Nb_2O_5 (CBMM)
Desidroxilação	4 grupos OH ff, m, f e OH interno	superfície bastante hidroxilada, 1 banda larga (4000-3000 cm^{-1}) presença CO_3^{2-} e $HOCO_2^-$	
Adsorção de C_5H_5N (sítios ácidos)	Sítios de Lewis e Brønsted H_2O B $\xrightarrow{H_2O}$ L	Sítios de Lewis ----- Sítios de Brønsted fracos (ads. NH_3)	Sítios de Lewis e Brønsted
Adsorção CO_2	Sítios básicos $HO-CO_2^-$	Sítios básicos bloqueados	Sítios básicos

Durante a desidroxilação do Nb_2O_5 preparado por complexação foram observadas no espectro de IV, as vibrações nas regiões de 1462, 1367 e 1230 cm^{-1} , referentes àquelas do CO_2 adsorvido. Foi verificado, portanto, que os sítios básicos da superfície estavam bloqueados. Este CO_2 é decorrente da decomposição do $C_2O_4^-$.

Para os óxidos preparados por hidrólise de chama e o da CBMM foi feita a adsorção de CO_2 verificando-se a presença de sítios básicos (7,8).

O sólido preparado por precipitação, que não apresentou transparências a radiação de IV, foi utilizada então a reflectância difusa de IV, observando-se que este sólido possuía também os sítios básicos bloqueados por CO_2 quimissorvido.

A analogia das propriedades superficiais com a atividade catalítica de desidratação do etanol mostrou que a maior atividade foi apresentada pelo Nb_2O_5 -T preparado por complexação. Assim, o catalisador preparado por este método é provavelmente o mais ácido.

3.2. Identificação dos Óxidos

Na Tabela 2 estão mostrados os resultados de identificação dos óxidos.

Tabela 2: Resultados de identificação dos óxidos.

Método	S (área) ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Identificação MET	Estrutura	Morfologia (MEV e MET)
PP	33	Nb_2O_5 TT	pseudo-hexagonal	aglomerados
C	50	Nb_2O_5 T	ortorrômbico	pseudoparalelogramo
HC	58	Nb_2O_5 T	ortorrômbico	esféricos
CBMM	46	Nb_2O_5 TT	pseudo-hexagonal	

Observa-se que o óxido preparado por precipitação (pp) é o que possui menor superfície específica, provavelmente devido a hidrólise do Nb (V), que favorece a polimerização, gerando partículas aglomeradas (7).

O óxido preparado por hidrólise de chama (HC) possui partículas esféricas finamente divididas de superfície específica de 58 $m^2 \cdot g^{-1}$ e não porosas. Já o obtido por complexação possui superfície específica de 50 $m^2 \cdot g^{-1}$, apresenta mesoporosidade (7) com maior contribuição de volume de poros para poros de raio médio igual a 74 Å. O volume total de poros é 0,02.

3.3. Teste Catalítico

3.3.1. Atividade catalítica - Desidrogenação do ciclohexano puro

Os resultados de atividade catalítica dos catalisadores Ir/ Nb_2O_5 , após a redução a 300°C, durante 2h estão mostrados na Tabela 3. Estes foram calcinados previamente a 500°C, durante 12h.

Tabela 3: Atividade catalítica - Ir/ Nb_2O_5 .

t (min)	ai ($\mu mol \cdot g_{Ir}^{-1} \cdot h^{-1}$) Ir/ Nb_2O_5			
	PP	C	HC	CBMM
10	50,0	0,16	20,0	16,2
20	46,0	0,25	19,0	14,0
30	44,0	0,22	16,5	12,4
40	41,0	0,26	15,0	10,4

Observa-se que a atividade para a desidrogenação C_6H_{12} (etapa 1) varia com os diferentes suportes na seguinte ordem $pp > HC \approx CBMM > C$. A baixa atividade catalítica verificada para o catalisador Ir/ Nb_2O_5 pode ser devido a maior acidez do suporte, uma vez que este óxido, preparado por complexação, foi o que apresentou maior atividade catalítica para a desidratação do etanol.

3.3.2. Efeito da temperatura de calcinação

Os catalisadores foram calcinados ao ar, antes da redução, a tempera

tura de 700°C durante 12h. A seguir foram reduzidos a 300°C. Na Tabela 4 estão mostrados os resultados das atividades catalíticas, que foram medidas através da reação de desidrogenação do ciclohexano puro.

Tabela 4: Desidrogenação do C₆H₁₂ após calcinação a 700°C.

t (min)	ai (μmol.g _{Ir} ⁻¹ .h ⁻¹)			
	pp	C	HC	CBMM
10	0,9	0,2	0,2	0,0
20	0,4	0,0	0,0	0,0
30	0,3	0,0	0,0	0,0
40	0,1	0,0	0,0	0,0

Comparando os resultados da Tabela 4 com os da 3, observa-se que o aumento da temperatura de calcinação, 700°C, causa um decréscimo pronunciado da atividade catalítica, independente da temperatura de redução. Esta queda de atividade pode ser decorrente do aumento da interação metal-suporte ou da sinterização. Somente o catalisador preparado por precipitação apresentou uma atividade significativa.

3.3.3. Atividade catalítica - Desidrogenação do ciclohexano com 4 ppm de tiofeno

A figura 2 mostra a curva de atividade normalizada de formação de C₆H₆.

Observa-se que a presença de tiofeno (etapa 2) causou uma desativação e que a ordem de tiotolerância segue a sequência CBMM=HC>pp. Esta sequência está concordante com a acidez dos suportes, exceto para o Nb₂O₅ preparado por complexação. Ainda verificou-se que o catalisador preparado com o Nb₂O₅ obtido por precipitação (pp) foi o que apresentou maior tiotolerância.

3.3.4. Atividade catalítica após a descontaminação

Em seguida estes catalisadores foram reduzidos a 300°C, em H₂, durante 12h. Após esta etapa de descontaminação a atividade catalítica foi avaliada utilizando-se como reagente o ciclohexano puro. Os resultados estão mostrados na Tabela 5.

Verifica-se que há uma desativação dos catalisadores e que a atividade catalítica obedece a seguinte sequência HC=CBMM>pp=C.

Em virtude da baixa atividade catalítica estes catalisadores foram novamente reduzidos a 500°C durante 2h. Verificou-se que a atividade catalítica decresce fortemente. Não foi observado o mesmo comportamento ca-

talítico para todos os catalisadores, pois a intensidade de decréscimo de atividade catalítica obedece a ordem COMP=CBMM>HC>pp.

Tabela 5: Desidrogenação do C₆H₁₂ após a descontaminação.

Tr (°C)	t (min)	ai (μmol.g _{Ir} ⁻¹ .h ⁻¹)			
		pp	C	HC	CBMM
300	10	1,1	2,0	2,8	3,0
	20	1,2	1,7	3,2	3,6
	30	1,2	1,5	3,4	3,4
500	10	9,6	0,0	0,8	0,0
	20	11,6	0,0	0,8	0,0
	30	10,0	0,0	0,8	0,0

Após a redução a temperatura mais alta parece não existir sítios desidrogenantes na superfície do Nb₂O₅ preparado por complexação e hidrólise de chama.

Os catalisadores de Iridio suportados sobre pentóxido de nióbio de diferentes procedências, mostraram resultados bastante complexos. Verificou-se que a tiotolerância não é unicamente função da acidez do suporte, uma vez que o Nb₂O₅ preparado por complexação apresentou maior acidez e menor tiotolerância. Uma possível explicação é que o carbonato presente na superfície, bloqueando os sítios básicos, poderia de algum modo estar causando modificações na superfície. Na literatura existem alguns trabalhos (9) sobre Ni, Pt e Pd suportados em que o aumento de tiotolerância também não variam com a acidez do suporte.

A baixa atividade catalítica encontrada após a redução a 500°C poderia ser decorrente da formação de outros venenos, tais como SO₄²⁻, conforme foi observado por Wang (10) sobre Rh/MgO.

O catalisador mais ativo e mais tiotolerante foi aquele preparado com o suporte obtido por precipitação. Durante este processo de obtenção, a reação de hidrólise favorece a obtenção de um óxido de propriedades particulares. Provavelmente o tamanho das partículas de Nb₂O₅ está afetando as propriedades do catalisador final.

4. CONCLUSÃO

Os estudos preliminares mostraram que os resultados obtidos com catalisadores de irídio suportado em Nb₂O₅, preparado por vários métodos, possuem propriedades desidrogenantes diferentes e dependência com a natureza do suporte.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) APESTEGUIA, C.R. e Barbier, J. J.Catal. 78, 352 (1982).
- (2) GUENIN, M. Marecot, P. and Frety, R. Acad.Sci, Paris 299, 285(1984).
- (3) GUENIN, M., Breysse, M., Frety, R., Tifouti, K., Marecot, P. and Barbier, J. J.Catal. 105, 144 (1987).
- (4) RABO, J.A., Schomaker, V. and Pickert, P.E. in "Proceedings 3rd International Congress on Catalysis, Amsterdam, 1964", Vol.2, p. 1264. North Holland, Amsterdam, 1965.
- (5) MELCHOR, A.E. Thesis, Lyon (1983).
- (6) DA SILVA, P.R.W. Thesis, Lyon (1983).
- (7) GONZALEZ, W.A. Tese, IME (1990).
- (8) TIZUKA, T., Ogasawara, K. and Tanabe, K. Bull.Chem.Soc.Jpn 56, 2927 (1983).
- (9) ECHEVESKII, G.V. e Ione, K.G. in "Catalyses by Zeolites" - Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam 5, 273, 1980.
- (10) WANG, J., Lercher, J.A. and Haller, G.L. J.Catal. 88, 18 (1984).

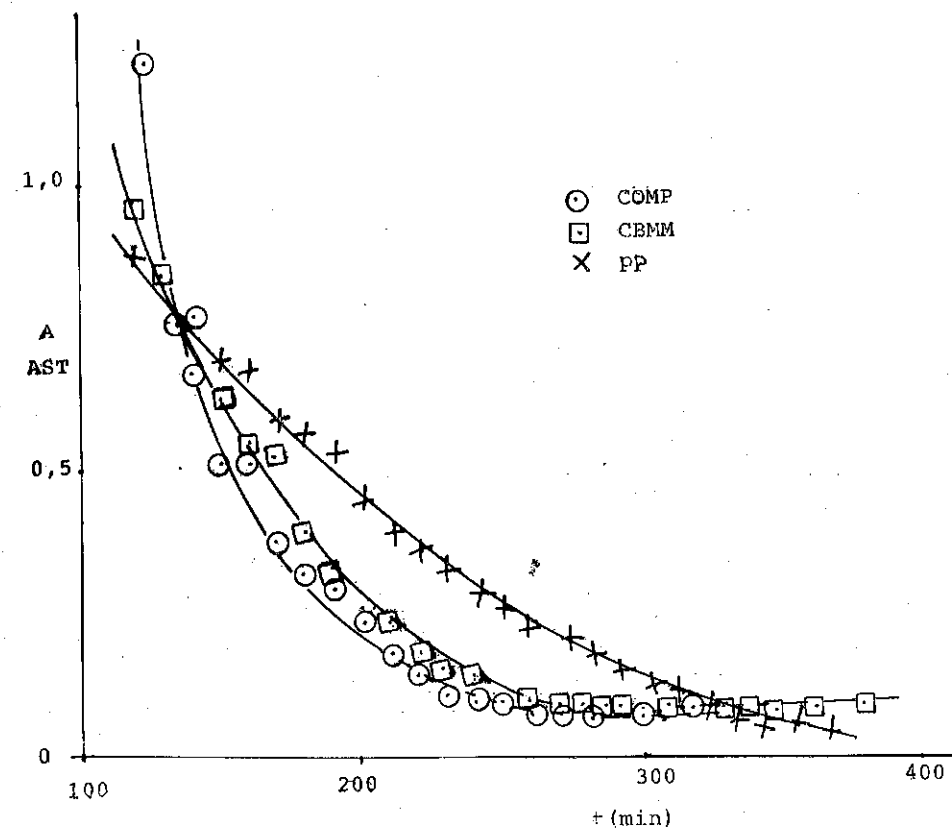


Figura 2: Atividade normalizada de formação de C_6H_6 .

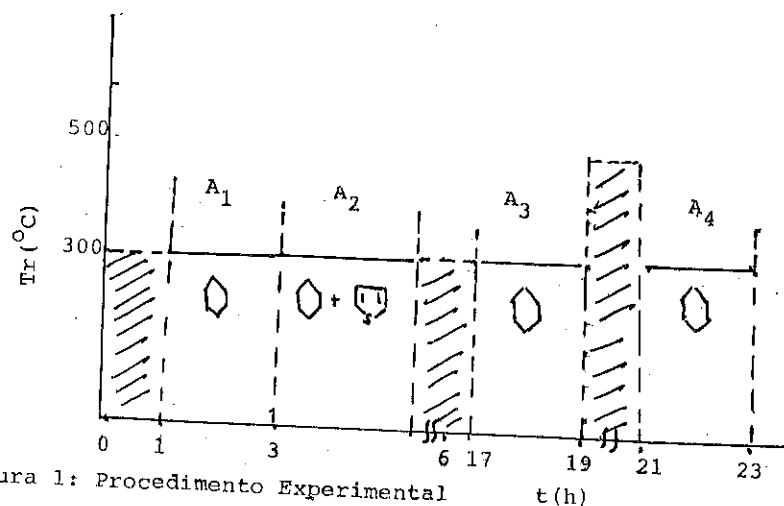


Figura 1: Procedimento Experimental
Tr : Temperatura de Redução

HIDROGENAÇÃO DO BENZENO SOBRE Ir/Al₂O₃ - APARENTE SENSIBILIDADE
AO TAMANHO DAS PARTÍCULAS METÁLICAS

. Gilberto M. da Cruz¹
. David dos S. Cunha²
. Carlos O. B. Falcão³

RESUMO

Catalisadores Ir/Al₂O₃ foram preparados a partir de H₂IrCl₆. Devido à elevada faixa dos teores metálicos destes catalisadores (1 a 36%), obteve-se diâmetros médios de partículas compreendidos entre 1,1 e 3,3nm. A caracterização foi feita por: adsorção de H₂, titulação H₂-O₂ e microscopia eletrônica de transmissão. Estes catalisadores foram testados na reação de hidrogenação do benzeno. Os resultados mostraram que tanto a velocidade de rotação na reação de hidrogenação do benzeno quanto a porcentagem de sítios intersticiais (adsorção de H₂ do tipo "s") aumentam com o crescimento das partículas metálicas. Pode-se suspeitar que a sensibilidade à estrutura esteja ligada a efeitos eletrônicos e geométricos provocados pela variação das dimensões das partículas metálicas em torno de 2nm.

ABSTRACT

Ir/Al₂O₃ catalysts were prepared from H₂IrCl₆ solutions. Due to the high metallic contents of such catalysts (1 to 36%), mean particle diameters in the range 1.1 - 3.3nm were obtained. The characterization was performed by transmission electronic microscopy, H₂ adsorption and H₂-O₂ titration. The catalysts were tested in the benzene hydrogenation reaction. The results showed that both the benzene hydrogenation reaction turnover frequency and the percentage of interstitial sites (type s H₂ adsorption) increased with the size of metallic particles. It can be conjectured that the sensitivity to the structure is linked to electronic and geometric effects caused by the variation in metallic particle dimensions around 2nm.

1. INTRODUÇÃO

M. Boudart (1), em 1969, classificou as reações em sensíveis ou insensíveis à estrutura das partículas metálicas de catalisadores. O termo estrutura se refere ao número de coordenação dos átomos metálicos superficiais, o qual pode variar em função dos planos cristalográficos expostos, pela existência de imperfeições superficiais ou em função do

¹ Docteur-Ingénieur, Prof. da Pont. Univ. Católica - PUC - RJ e da Fund. Tecn. Industrial - Lorena-SP.

² Mestre em Ciências, Pesquisador do Inst. Nac. de Pesquisas Espaciais-INPE-SP.

³ Mestre em Ciências, Prof. do Instituto Militar de Engenharia-IME-RJ.

tamanho de partículas, o que pode ser feito no caso de metais suportados.

Atualmente, as reações podem ser classificadas em quatro categorias (2): reações insensíveis ao tamanho de partículas, quando a velocidade de reação por sítio metálico é invariável com o aumento do tamanho de partículas; reações sensíveis à estrutura antipáticas, quando a velocidade de reação por sítio metálico diminui com o decréscimo do tamanho de partículas; reações sensíveis à estrutura simpáticas, quando a velocidade de reação por sítio metálico aumenta com a diminuição do tamanho de partículas; e reações sensíveis que apresentam uma velocidade de reação máxima para um tamanho intermediário de partículas.

Entre as reações conhecidas como insensíveis à estrutura tem-se a hidrogenação do benzeno (3). No entanto, em recente trabalho de revisão, Che e Bennett (4) questionaram tal classificação, já que entre dez trabalhos examinados, dois demonstraram ser tal reação insensível (sobre Pt e Pd) enquanto os oito restantes mostraram algum tipo de sensibilidade (sobre Ni, Pt, Pd e Rh).

No caso da reação de hidrogenação do benzeno sobre irídio o número de trabalhos é bem mais reduzido, particularmente no que refere ao estudo da sensibilidade ou insensibilidade à estrutura. Barbier e Marecot (5) estudaram a hidrogenólise do etano e do ciclopentano sobre Pt/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃, bem como a deuteração do benzeno sobre Ir/Al₂O₃. Os autores verificaram que a reação de hidrogenólise do etano é sensível à estrutura dos dois metais, que a hidrogenólise do ciclopentano é sensível à estrutura da Pt mas não à do Ir e que a reação de deuteração do benzeno é insensível à estrutura do Ir. Tais autores utilizaram como precursor do Ir uma solução de ácido cloroirídico e a maior parte de seus catalisadores foi calcinada sob O₂ a 773K/1h ou 903K/8h, antes de serem reduzidos sob H₂ a 773K/8h.

Da Silva e outros (6) utilizaram a reação de hidrogenação do benzeno como técnica de caracterização de catalisadores irídio suportado sobre MgO, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, CeO₂ e Nb₂O₅. Os autores concluíram que os dados de velocidade de rotação, compreendidos entre 40 e 100h⁻¹, correspondiam ao conceito de reação insensível à estrutura, apesar de terem sido obtidos para materiais suportados sobre diferentes óxidos e, no caso do emprego da Al₂O₃, esta estar modificada em várias amostras pela adição de KCl, KOH e KHSO₄.

O objetivo do presente trabalho foi o de testar catalisadores Ir/Al₂O₃, com teores metálicos compreendidos entre 1 e 36%, bem como um catalisador mássico, na reação de hi

drogenação do benzeno, visando verificar o seu comportamento em função da estrutura metálica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação dos catalisadores

Todos os catalisadores suportados foram preparados pelo método de impregnação sucessiva, utilizando para isso, soluções de H₂IrCl₆ preparadas a partir de Ir metálico em pó com 99,9% de pureza (7). Os teores de impurezas foram mantidos extremamente baixos. Após cada impregnação, os catalisadores foram secados a 423K/8h e reduzidos sob fluxo de H₂, com temperaturas entre 673 e 873K por períodos variáveis de 4 a 48h. Foram utilizadas duas aluminas diferentes, previamente ativadas: Al-111-71 (Sg=300m²/g e Vp=0,9ml/g) e A-201 (Sg=168m²/g e Vp=0,5ml/g), fornecidas pela Rohco do Brasil.

O catalisador mássico foi preparado pela precipitação de Ir a partir de uma solução de H₂IrCl₆ em NH₄OH, seguindo-se lavagem, secagem e redução.

Os catalisadores são apresentados na tabela 1.

2.2 - Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por: adsorção de H₂, titulação H₂-O₂ e microscopia eletrônica de transmissão.

As adsorções químicas foram efetuadas em um aparelho volumétrico clássico, após o seguinte tratamento: H₂ (60ml/min) a 773K por 1h; He (60ml/min) a 773K por 1h, e vácuo (0,13 x 10⁻³ Pa) por 1/2h a temperatura ambiente. A adsorção de H₂ e titulação H₂-O₂ foram realizadas a temperatura ambiente (293K).

Os principais resultados podem ser visto na tabela 1.

2.3 - Teste catalítico

Os catalisadores foram testados na reação de hidrogenação do benzeno (em fase gasosa) a pressão atmosférica, utilizando-se um microreator dinâmico diferencial. As amostras foram ativadas, antes de cada teste, da seguinte maneira: He (42,70ml/min) a 383K por 1/2h, H₂ (9,7ml/min) a 383K por 10 minutos. A pressão do benzeno foi mantida em 5,17kPa e a de hidrogênio em 16,66kPa, utilizando-se o hélio como gás de arraste. A temperatura de reação ficou compreendida entre 333 e 373K e a vazão total foi de 52,4ml/min. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A tabela 1 resume os principais resultados obtidos. A dispersão da fase metálica, área metálica específica e tamanho médio de partícula foram determinados por duas diferentes técnicas, adsorção de H_2 e microscopia eletrônica de transmissão, tendo ocorrido uma boa concordância dos resultados.

Tabela 1 - Resultados das caracterizações dos catalisadores

CATALISADOR	SUPORTE	Nº DE IMPREG.	% Ir	(a) % CLORO RESIDUAL	(b) \bar{d}_{OH} (nm)	(c) \bar{d}_{MET} (nm)	(d) D %	(e) % t_3	(f) \bar{V}_0 (s ⁻¹)	CONDIÇÕES DE REDUÇÃO
01/71	AL-III-71	1	1.0	—	—	1.1	81.8	—	0.020	673 K/4 h
07/71	AL-III-71	1	4.8	1.3	1.4	1.3	69.2	1.7	0.037	673 K/4 h
08/71	AL-III-71	1	13.6	1.1	1.8	1.6	56.2	1.8	0.037	673 K/4 h
10/71	AL-III-71	3	27.3	3.2	2.0	2.0	45.0	19.0	0.070	673 K/4 h
4/77	A-201	1	4.0	1.4	—	1.2	75.0	—	0.012	423K/4h+773K/29h +673K/19h
20/96	A-201	2	20.0	1.0	2.8	2.9	31.0	49.0	0.113	423K/4h+ 673K/10h
30/98	A-201	2	30.0	0.7	3.3	3.3	27.3	56.1	0.102	423K/4h+ 673K/10h
(g) SHELL 408	Al ₂ O ₃	—	29.7	2.2	2.0	1.8	50.0	13.0	0.047	(8)
(g) CNESRO	Al ₂ O ₃	—	36.0	2.0	2.4	3.2	28.1	51.0	0.094	(9)
Ir Mássico	—	—	100.0	—	36.1	—	2.5	71.4	0.152	673 K/4 h

a) % cloro residual = (massa de cloro/massa da amostra) x 100; b) \bar{d}_{OH} = diâmetro médio de partículas, determinado por adsorção de H_2 ; c) \bar{d}_{MET} = diâmetro médio de partículas, determinado por microsc. eletrôn. de transmissão; d) D% = dispersão da fase metálica em porcentagem, determinada por M.E.T.; e) % t_3 = porcentagem dos sítios metálicos que sofrem adsorção intersticial de H_2 , medida por titulação H_2 - O_2 ; f) \bar{V}_0 = velocidade de rotação inicial na reação de hidrogenação do benzeno (moléculas de C_6H_6 , formadas/átomo metálico exposto x tempo) a 333K; e g) SHELL 408 e CNESRO = catalisadores americano e francês, respectivamente, utilizados para fins de comparação (8 e 9).

A existência de dois diferentes tipos de sítios em catalisadores de Ir/Al₂O₃, já citados na literatura (10 e 11), foi investigada pela técnica de titulação H_2 - O_2 . Os sítios " t_2 ", situados nas bordas das partículas, sofrem adsorção normal de hidrogênio (adsorção tipo r), enquanto que os sítios " t_3 ", com o número de coordenação mais elevado, sofrem adsorção intersticial de hidrogênio (adsorção tipo "s").

4. DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o comportamento da velocidade de rotação na reação de hidrogenação do benzeno a 333K, em função do tamanho médio de partículas.

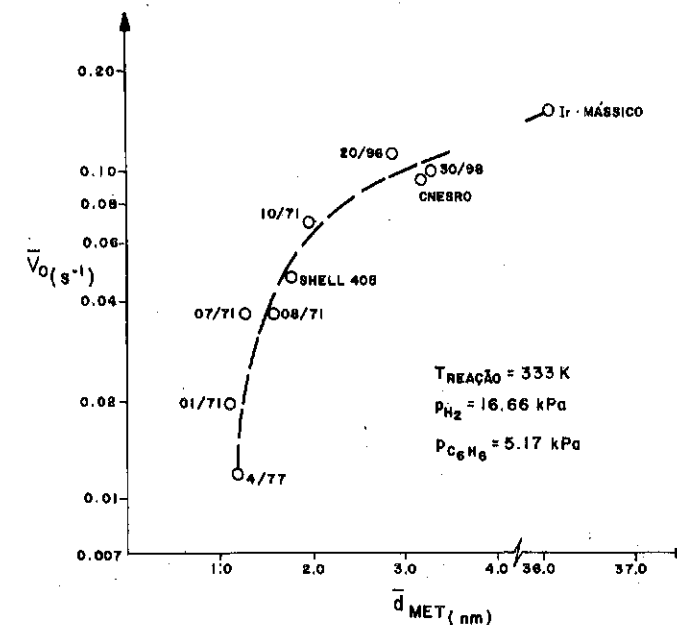


Figura 1 - Velocidade de rotação versus diâmetro médio de partículas de irídio.

Constata-se um comportamento de reação sensível à estrutura, antipático. Para que tal resultado fosse julgado confiável, todas as medidas experimentais foram exaustivamente repetidas, variando-se a vazão dos gases e/ou as massas dos catalisadores, não tendo ocorrido qualquer modificação dos dados mostrados na figura acima. Sabendo-se que utilizaram-se, nestas experiências, catalisadores monodispersos, totalmente reduzidos, não envenenados e não promovidos e, sabendo-se ainda não terem ocorrido problemas de difusão de massa ou de calor, julgou-se conveniente repetir o teste catalítico em outras temperaturas. A figura 2 mostra os resultados obtidos a 333, 343 e 373K para alguns catalisadores representativos.

A manutenção do comportamento sensível à estrutura nas três temperaturas reacionais, e o emprego de velocidades iniciais no tempo zero (obtidas por extrapolação, segundo uma cinética de 2ª ordem) asseguram a confiabilidade dos resultados experimentais.

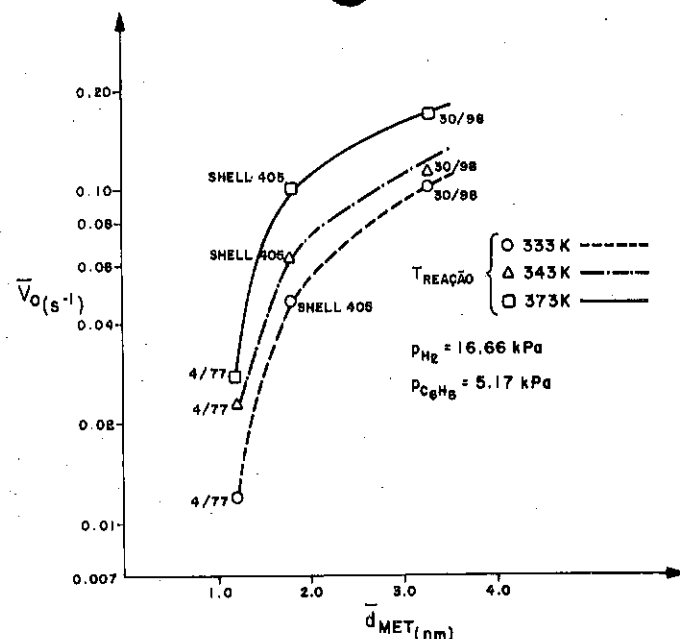


Figura 2 - Velocidade de rotação versus diâmetro médio de partículas de Ir.

Cinco hipóteses podem ser formuladas para justificar tal comportamento discordante da literatura:

- erros experimentais e/ou problemas causados por difusão. Tal hipótese foi afastada dada a excelente concordância dos resultados, após exaustivas repetições dos testes catalíticos, com vazões e/ou massas de catalisadores diferentes, bem como pelos resultados de tamanho médio de partículas, praticamente iguais pela microscopia eletrônica e pela adsorção de H_2 .

- forte interação metal-suporte. Tal hipótese não parece plausível, já que apenas se utilizou alumina como suporte e apesar de terem sido empregados quatro tipos diferentes deste material, todos os catalisadores testados apresentaram resultados que se encontram na mesma curva para uma dada temperatura.

- influência do cloro residual. A manutenção de teores de cloro residual nos catalisadores, após o tratamento de redução, pode ser uma causa da sensibilidade à estrutura da reação sobre os catalisadores Ir/Al_2O_3 , preparados a partir de H_2IrCl_6 . Em princípio, tal causa pode ser eliminada, já que Barbier e Marecot (5), utilizando materiais seme-

lhantes ao deste trabalho, inclusive contendo teores de cloro residual compreendidos entre 0,25 e 1,1%, concluíram pela insensibilidade à estrutura. Da Silva e outros (6) utilizaram alguns catalisadores de irídio preparados a partir de H_2IrCl_6 , concluindo também pela insensibilidade à estrutura. Da mesma forma, Basset e outros (12) prepararam catalisadores Pt/Al_2O_3 a partir de H_2PtCl_6 ou $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ e verificaram que a velocidade de rotação da reação de hidrogenação do benzeno não variou com o tamanho de partículas (1,0 a 5,0nm) ou com o teor de cloro residual (0,11 a 1,75%).

- desproporcionamento de um intermediário reacional. É considerado que o desproporcionamento do cicloexeno é sensível à estrutura do metal. A existência de uma lenta desativação, durante a hidrogenação do benzeno, poderia ser causada pelo benzeno recém formado na reação de desproporcionamento do intermediário reacional cicloexeno. Devido à impossibilidade do emprego de maiores temperaturas de reação, o que permitiria diminuir a desativação e observar o comportamento de sensibilidade à estrutura, esta hipótese será melhor estudada com a hidrogenação do propeno, que não forma intermediário, embora Otero-Schipper e outros (13) já tenham verificado que a hidrogenação do propeno é sensível à estrutura de Pt/SiO_2 .

- existência de dois tipos de sítios diferentes. Como foi citado anteriormente, os catalisadores de Ir/Al_2O_3 possuem dois tipos de sítios: tipo " t_2 " (adsorção "r") e tipo " t_3 " (adsorção "s"). Medidas de titulação H_2-O_2 mostraram que o percentual dos sítios " t_3 " aumenta de aproximadamente 2 a 71%, quando os diâmetros médios de partículas passam de 1,2 a 36,1nm. A figura 3 mostra tal evolução.

A curva porcentagem de sítios tipo " t_3 " versus diâmetro médio de partículas é muito semelhante àquelas das figuras anteriores, as quais relacionam velocidade de rotação com diâmetro médio de partículas. Tal semelhança indica poder haver uma relação entre os " t_3 " e a velocidade de reação. Enquanto neste trabalho a velocidade de rotação foi determinada a partir do número de sítios totais fornecidos por microscopia eletrônica de transmissão e por adsorção de H_2 , os resultados de Barbier e Marecot (5) se basearam exclusivamente na técnica de adsorção de H_2 . A possibilidade de que o tratamento de calcinação precedendo a redução, utilizado por esses autores, para a maioria de seus materiais, tenha modificado o comportamento catalítico dos mesmos, poderia justificar a aparente insensibilidade à estrutura da reação de hidrogenação do benzeno por eles relatada, já que os únicos três catalisadores não-calcinados por eles mostraram aumento da velocidade

de de rotação com o crescimento das partículas, o que acabou sendo desprezado, quando da análise dos resultados relativos ao conjunto completo dos catalisadores.

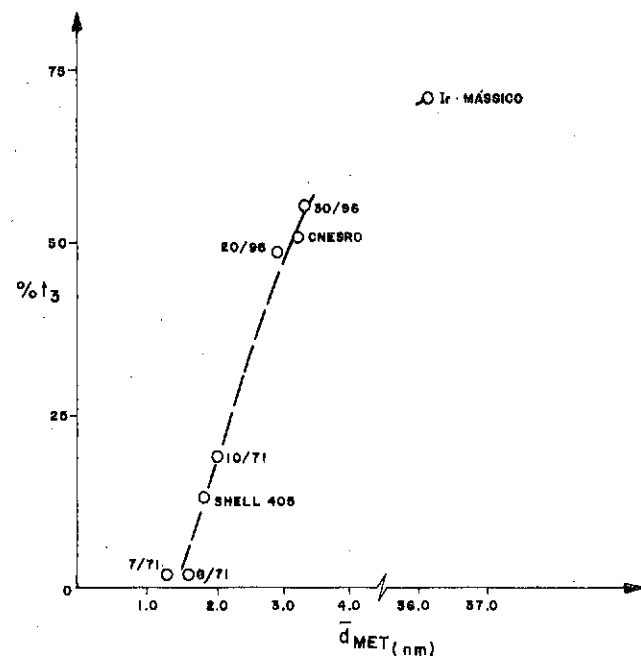


Figura 3 - Porcentagem de sítios " t_3 " versus diâmetro médio de partículas.

No caso deste trabalho, suspeita-se que a reação de hidrogenação do benzeno ocorra com maior velocidade nos sítios " t_3 ", onde a adsorção do H_2 é mais forte, sendo que o computo da soma dos sítios t_2 e t_3 na determinação da velocidade de rotação conduz à conclusão da sensibilidade à estrutura do irídio. Segundo Che e Bennett (4), é de se esperar que as propriedades físicas e catalíticas dos metais comecem a mudar quando as dimensões de suas partículas se aproximam de 2nm, quer por efeitos eletrônicos ou geométricos.

5. CONCLUSÕES

A reação de hidrogenação do benzeno mostrou-se sensível à estrutura de catalisadores Ir/Al_2O_3 , preparados a partir de H_2IrCl_6 , reduzidos sob H_2 sem prévia calcinação, e apresentando tamanhos médios de partículas compreendidas entre 1,1 e 3,3nm. As quantidades de sítios que sofrem adsorção de H_2 do tipo r ou do tipo s (sítios t_2 ou t_3 , respectivamente)

tivamente) foram determinadas, constatando-se que a porcentagem destes últimos aumenta com o crescimento das partículas. Pode-se suspeitar que a sensibilidade à estrutura esteja ligada a efeitos eletrônicos e geométricos provocados pela variação das dimensões das partículas metálicas em torno de 2nm.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BOUDART, M. Four decades of active centers, *Journal of Catalysis*, **20**, 153, (1969).
- (2) BOUDART, M. & DJEGA-MARIADASSOU, G. *Cinétique des réactions en catalyse hétérogène*. Paris, Masson, 1982, 240 p.
- (3) BOND, G.C. The origins of particle size effects in heterogeneous catalysis. *Surface Science*, **156**, 966 (1985).
- (4) CHE, M. & BENNETT, C.O. The influence of particle size on the catalytic properties of supported metals. *Advances in Catalysis*, **36**, 55-172, (1989).
- (5) BARBIER, J. & MARECOT, P. Comparative study of "structure sensitive" reactions on Pt- Al_2O_3 and Ir- Al_2O_3 catalysts. *Nouveau Journal de Chimie*, **5**, (7):393 (1981).
- (6) DA SILVA, P.N. et alii. Metallic area of supported iridium catalysts. *Applied Catalysis*, **54**, 203 (1989).
- (7) CRUZ, G.M. et alii. Correlação entre o teor metálico e tipos de sítios existentes em catalisadores Ir/Al_2O_3 . In: 4º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE. Canela, 1987. *Anais*. Rio Grande do Sul, IBP, 1987, p. 346-357.
- (8) AMSTRONG, W.E. et alii. Catalyst comprising Ir or Ir and Ru for hydrazine decomposition. *U.S. Patent* nº 4, 124, 538. Houston, Texas, Nov. 1978.
- (9) PANNETIER, G. Application de la décomposition catalytique de l'hydrazine à la micropropulsion spatiale, mise au point du catalyseur CNESRO. Properties of hydrazine and its potential applications as an energy source. In: *International Conference - Poitiers October 22/25 (1974)*.
- (10) ESCARD, J. et alii. The state of supported iridium in hydrazine decomposition catalyst. *Journal of Catalysis*, **29**, 31-39, (1973).
- (11) CRUZ, G.M. et alii. Correlation between metal content and types of sites in

Ir/Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Today*, 5, 473-482, (1989).

- (12) BASSET, J.M. et alii. A study of benzene hydrogenation and identification of the adsorbed species with Pt/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 37, 22-36 (1975).
- (13) OTERO-SCHEPPER, P.H. et alii. Platinum-Silica. III Activity and selectivity for some hydrogenation reactions. *Journal of Catalysis*, 50, 494, (1977).

INFLUÊNCIA DO CLORO RESIDUAL SOBRE O COMPORTAMENTO DE
CATALISADORES Ir/Al₂O₃ E Rh/Al₂O₃

. Gilberto M. da Cruz ¹
. David dos S. Cunha ²
. Carlos Oscar B. Falcão ³
. Turíbio Gomes Soares Neto ⁴

RESUMO

Catalisadores Ir/Al₂O₃ (% Ir = 11-30) e Rh/Al₂O₃ (% Rh = 2) foram preparados com diferentes graus de descloração, sendo investigada a influência deste cloro residual na atividade de catalisadores em reações tomadas como modelo. Em catalisadores Ir/Al₂O₃, teores residuais de até 30% de cloro não afetaram o comportamento catalítico nas reações de hidrogenação do benzeno e de decomposição de hidrazina. Os catalisadores Rh/Al₂O₃ apresentaram a mesma atividade nas reações de hidrogenação do benzeno e do ciclohexeno com teores de cloro residual de até 85%. Nestes últimos catalisadores foi observada uma mudança na estequiometria de adsorção do H₂ e do O₂ de H/Rh = 0/Rh = 1 para H/Rh = 0/Rh = 0,5.

ABSTRACT

Ir/Al₂O₃ (% Ir = 11-30) and Rh/Al₂O₃ (% Rh = 2) catalysts were prepared with different chlorine contents and the influence of the residual chlorine in the catalyst activity in model reactions was investigated. In Ir/Al₂O₃ catalysts with chlorine contents up to 30%, the catalytic behavior in benzene hydrogenation reactions and hydrazine decomposition was not affected. Rh/Al₂O₃ catalysts with chlorine residual contents up to 85% presented the same activity in benzene and cyclohexene hydrogenation reactions. For the Rh/Al₂O₃ catalysts a change in the adsorption stoichiometry of H₂ and O₂ was observed from H/Rh = 0/Rh = 1 to H/Rh = 0/Rh = 0,5.

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas, quando da preparação de catalisadores de metais do grupo VIII suportados em alumina, é saber se um dado tratamento térmico sob hidrogênio foi

¹ Docteur Ingenier, Prof. da Pont. Univ. Católica-FUC-RJ e da Fund. Tec. Industrial de Lorena - SP.

² Mestre em Ciências, Pesquisador do Inst. Nac. de Pesquisas Espaciais - INPE - SP.

³ Mestre em Ciências, Prof. do Instituto Militar de Engenharia - IME - RJ.

⁴ Mestre em Ciências, Pesquisador do Inst. Nac. de Pesquisas Espaciais - INPE - SP, Prof. da Fac. de Eng. Química de Lorena.

suficiente para a total redução do material. É conhecido da literatura que catalisadores que sofreram descloração parcial se comportaram como totalmente reduzidos (1). Em consequência, a técnica de acompanhamento da descloração por condutometria revela-se importante, por permitir a definição de condições de redução mais brandas, que não afetem a dispersão do metal. No entanto, a presença de teores relativamente elevados de cloro residual pode afetar os resultados de caracterização físico-químicas dos catalisadores, bem como deve existir um limite acima do qual o teor do cloro passa a influenciar a velocidade de reação quando da utilização desses materiais em testes catalíticos (2,3).

O objetivo do presente trabalho foi verificar que influências teores elevados de cloro poderiam apresentar, em catalisadores Ir/Al₂O₃ e Rh/Al₂O₃, quando de suas caracterizações por quimissorção de H₂ ou titulação de H₂ - O₂, bem como em reações tomas como teste.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação dos Catalisadores

Catalisadores Ir/Al₂O₃ com teores metálicos compreendidos entre 11 e 30% foram preparados pelo método de impregnação, a partir de soluções de H₂IrCl₆ - 1,0N HCl. Utilizou-se como suporte a alumina A-201, fornecida pela Rohco do Brasil. Após secagem, os materiais foram submetidos a tratamento de redução sob fluxo de H₂, em condições de temperatura e tempo suficientes para se atingir graus de descloração variáveis.

Catalisadores Rh/Al₂O₃ contendo 2% de metal foram preparados pelo método de impregnação utilizando-se uma solução ácida de cloreto de ródio (RhCl₃ . 0,92N HCl). Após secagem, estes materiais foram, também, reduzidos sob fluxo de H₂ em condições tais que permitissem a obtenção de diferentes percentuais de descloração.

2.2 - Caracterização dos Catalisadores

Foram utilizadas como técnicas de caracterização a condutometria, microscopia eletrônica de transmissão e, no caso dos catalisadores de ródio, a titulação H₂ - O₂.

2.3 - Testes Catalíticos

Os catalisadores Ir/Al₂O₃ foram testados na reação de hidrogenação do benzeno e na reação de decomposição de hidrazina. No caso da primeira reação utilizou-se temperatura de reação de 333K, pressão parcial de H₂ de 11 kPa e pressão parcial de C₆H₆ de 5,15 kPa, He como gás diluente e vazão total de 52,3 cm³/min. Na reação de decomposição de

hidrazina, a temperatura de reação foi de 324K, pressão de N₂H₄ de 1,5 kPa, argônio como gás diluente e vazão total de 60 cm³/min. Ambos os testes foram efetuados em microreatores dinâmicos diferenciais.

Os catalisadores de ródio foram testados com as reações de hidrogenação do benzeno e do cicloexeno também em um microreator dinâmico diferencial. No caso de hidrogenação do benzeno, a temperatura de reação foi de 318K, pressão parcial de H₂ de 94,1 kPa e vazão de H₂ de 40 cm³/min. A hidrogenação do cicloexeno foi efetuada a 280,8 K, com pressão do cicloexeno de 4 kPa, pressão parcial do H₂ de 14 kPa, He como gás inerte e vazão total de 42 cm³/min.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A tabela 1 mostra os resultados obtidos na hidrogenação do benzeno em presença de catalisadores Ir/Al₂O₃, total ou parcialmente desclorados.

Tabela 1 - Velocidades Iniciais de Reação Obtidas com Catalisadores Ir/Al₂O₃ na Hidrogenação do Benzeno.

CATALISADOR	% IRÍDIO	% CLORO RESIDUAL	d _{part} (nm) (MET)	VELOCIDADE INICIAL DE REAÇÃO (MOLECULAS C ₆ H ₆ /S.gcat.) 10 ¹⁷
30-98	30	2	3,3	290
30-90	30	10	3,1	258
30-82	30	18	2,9	262
30-70	30	30	2,8	243
20-96	20	4	2,9	157
20-82	20	18	2,8	177
20-70	20	30	2,7	182
11-95	11	5	2,1	96
11-67	11	33	2,0	99
11-33	11	67	1,9	26
11-22	11	78	1,9	16

Os percentuais de descloração, constantes da tabela 1 foram calculados em relação ao cloro introduzido nos catalisadores durante a impregnação. Os diâmetros médios de partículas foram determinados por microscopia eletrônica de transmissão.

A figura 1 mostra os resultados obtidos na reação de decomposição da hidrazina, com os catalisadores de 11% de irídio os quais apresentam uma faixa mais ampla de teores residuais de cloro.

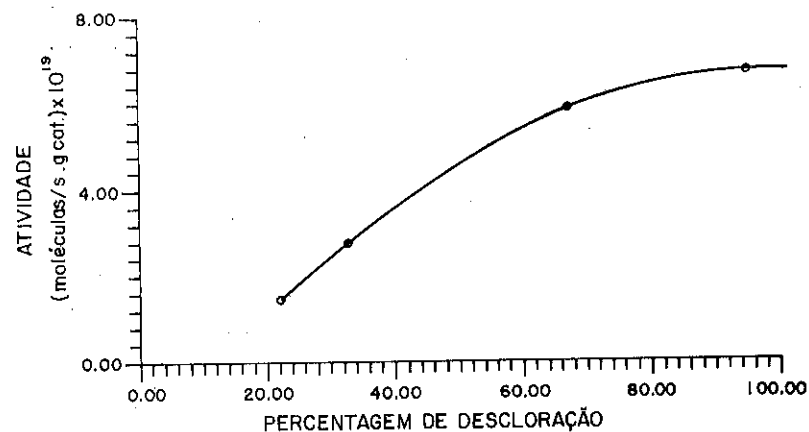


Figura 1 - Velocidade específica versus % de descloração para a reação de decomposição de hidrazina.

A tabela 2 resume os resultados de atividade dos catalisadores de ródio para a hidrogenação do benzeno e do cicloexeno.

Tabela 2 - Velocidades de Rotação Obtidas com Catalisadores Rh/Al₂O₃, na Hidrogenação do Benzeno e Cicloexeno.

CATALISADOR	% CLORO RESIDUAL	d _{part.} (nm) (MET)	VELOCIDADE DE ROTAÇÃO (S ⁻¹)	
			3H ₂ + C ₆ H ₆ → C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₀ + H ₂ → C ₆ H ₁₂
82-11-J	0	2,0	0,20	—
82-11-L	0	2,0	0,18	1,70
83-1	52	2,0	0,18	1,64
83-2	73	2,2	0,26	1,76
83-4	33	1,8	0,19	—
83-5	85	2,3	0,17	—

A figura 2 apresenta os resultados da titulação H₂ - O₂ com catalisadores de ródio.

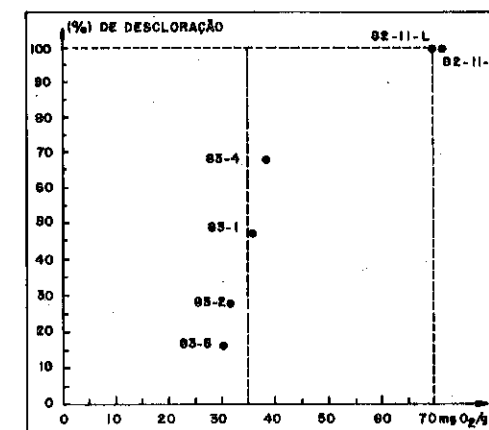


Figura 2 - Quantidade de O₂ adsorvido por grama de metal versus % de descloração dos catalisadores Rh/Al₂O₃.

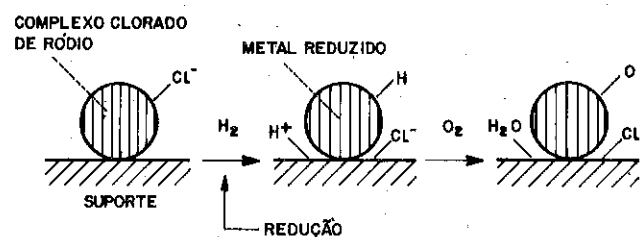
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados na tabela 1 revelam que teores residuais de cloro de até 30% não afetam significativamente a velocidade de reação de hidrogenação do benzeno em presença de catalisadores Ir/Al₂O₃. Pode-se supor em consequência que tais materiais, apesar da elevada porcentagem de cloro ainda presente, já se encontram totalmente reduzidos, o que pode ser explicado pela migração do cloro do metal para o suporte alumina (4). No entanto, os catalisadores com percentuais de cloro residual superiores a 30% apresentam atividades muito inferiores à de um catalisador totalmente desclorado e reduzido; pode-se afirmar assim que os mesmos não estão totalmente reduzidos. Tal fato é corroborado pelos resultados apresentados na figura 1, com a reação de decomposição de hidrazina. Enquanto o catalisador contendo 33% de cloro apresenta a mesma atividade de um catalisador totalmente reduzido, aqueles contendo 67 e 78% de cloro residual apresentam atividades bem inferiores.

Já no caso dos catalisadores Rh/Al₂O₃, sabe-se que as reações de hidrogenação do benzeno (5) e do cicloexeno (6) são insensíveis a estrutura do metal. Pode-se ver na tabela 2 que a velocidade de rotação tanto na reação de hidrogenação de benzeno quanto na do cicloexeno, não é afetada por teores de cloro residual de até 85%. Constata-se, assim, que a atividade do ródio não é afetada pela presença de elevados teores de cloro sobre o suporte, diferentemente do que ocorre com o irídio.

A figura 2 mostra que catalisadores de Rh/Al_2O_3 , parcialmente desclorados adsorvem aproximadamente a metade da quantidade de H_2 ou O_2 adsorvida por catalisadores totalmente desclorados e totalmente reduzidos. Pode-se suspeitar então que a estequiometria de adsorção é modificada de $H/Rh = O/Rh = 1$ (catalisadores sem cloro) para $H/Rh = O/Rh = 0,5$ (catalisadores com cloro). Tal hipótese está baseada no fato de todos esses materiais apresentarem a mesma dispersão e as mesmas velocidades específicas de reação nas hidrogenações do benzeno e cicloexano. Além disso, as velocidades de rotação constantes da tabela 2 já foram calculadas levando-se em consideração tal estequiometria.

No caso de uma redução sem pré-calcinação, o esquema mostrado a seguir poderia representar a influência dos ions Cl^- , limitando a quimissorção de H_2 e de O_2 , devido à sua vizinhança imediata às partículas.



Este esquema mostra também porque nas titulações $H_2 - O_2$, a água formada que permanece adsorvida sobre a alumina pode modificar a reação após 5 ou 6 sequências de titulação. Ela desempenharia um papel análogo àquele do Cl^- , bloqueando a migração da água formada sobre o metal para o suporte.

Convém observar que a mudança de estequiometria observada nesse trabalho não tem qualquer relação com o tamanho de partículas.

5. CONCLUSÕES

A presença de cloro residual sobre catalisadores Ir/Al_2O_3 , com teores de até 30%, não afeta o comportamento catalítico desses materiais. Nas reações de hidrogenação de benzeno e na decomposição de hidrazina pode-se supor, então, que os mesmos estejam totalmente reduzidos. Teores de cloro residual superiores a 30% fornecem resultados de atividade catalítica que indicam não estarem os catalisadores totalmente reduzidos.

As atividades de catalisadores Rh/Al_2O_3 , nas reações de hidrogenação do benzeno

e do cicloexeno não são afetadas por teores de cloro residual de até 85%.

A presença de cloro residual, para catalisadores Rh/Al_2O_3 , altera a estequiometria de adsorção de H_2 e de O_2 de $H/Rh = O/Rh = 1$ para $H/Rh = O/Rh = 0,5$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CRUZ, Gilberto Marques da et alii. Chloride evolution during the temperature programmed reduction of a support rhodium precursor. Activity of partly dechlorinated catalysts in benzene hydrogenation. *Applied Catalysis*, 17: 205, 1985.
- (2) FALCÃO, Carlos Oscar Brandão. Tese de Mestrado - "Catalisadores de Ir/Al_2O_3 - Influência da Descloração", Instituto Militar de Engenharia, 1989.
- (3) BARBIER, J. & Marecot, P. Comparative study of "structure sensitive" reactions on Pt - Al_2O_3 and Ir - Al_2O_3 catalysts. *Nouveau Journal de Chimie*, 5, (7): 393, 1981.
- (4) NERWICK, A.E. & McKee, D.W. Thermal decomposition of rhodium, iridium and ruthenium chlorides. *J. of Catalysis*, 11: 370, 1968.
- (5) FUENTES, S. & Figueira, F. Influence of particle size on catalytic properties of alumina - supported rhodium catalyst. *J. of Catalysis*, 61: 443, 1980.
- (6) CRUZ, Gilberto Marques da et alii. Cyclohexene hydrogenation on Rhodium Catalyst in the gas-phase: kinetics of the reaction and origin, mechanism and kinetics of the deactivation process. *Applied Catalysis*, 46: 131, 1989.

REDUÇÃO POR TEMPERATURA PROGRAMADA. EFEITO NOS PARÂMETROS CINÉTICOS
EM FUNÇÃO DO TEOR DE CÉRIO NO CATALISADOR Pt, Ce/Al₂O₃.

- Renata Ghiringhelo Sakamoto⁽¹⁾
- Wagner Aldeia (1)
- João Guilherme Rocha Poço (1)
- Solange Lassandro Fahmy (1)
- Walter Antonio Gomes (1)

RESUMO

Tem sido demonstrado que a interação entre o CeO_x e a Pt, no catalisador de Pt, CeO_x/Al₂O₃, afeta a dispersão do metal de uma forma bastante pronunciada. A fim de verificar o efeito promotor do CeO₂, foram preparados, por impregnação, diversos catalisadores contendo 1,5% de Pt e concentração de até 15% de CeO₂. A ordem de adição dos sais precursores também foi variada. Os catalisadores foram caracterizados quanto à composição química, área metálica, área específica e ensaios de termo redução programada (TPR). A partir dos perfis do TPR, foram calculados os parâmetros cinéticos da redução (E_a, k_o). Os resultados mostraram que a energia de ativação diminuiu com a adição do CeO₂ ao catalisador de Pt/Al₂O₃ em qualquer ordem, mas com teores de 8 e 10% de CeO₂ ocorre o mínimo de energia de ativação, dependendo da ordem de adição do CeO₂.

ABSTRACT

It has been shown that the interaction between CeO_x and Pt in the Pt, CeO_x/Al₂O₃ catalyst, modify the metal dispersion. Many catalysts with 1,5% Pt and until 15% CeO₂ were prepared, by impregnation, to verify the promoter effect of CeO₂. The salt addition was changed, too. The composition, metallic area, surface area and TPR. The reduction kinetics parameter (E_a, k_o) were calculated by the TPR profiles. The results showed that activation energy decrease when CeO₂ was added to Pt/Al₂O₃ catalyst, in any order addition, but with 8 and 10% CeO₂, the minimum activation energy occur depending on the order addition of CeO₂.

1. INTRODUÇÃO

A caracterização de catalisadores bimetálicos suportados é bastante complexa devido às interações que ocorrem entre metal-suporte e metal-metal.

Com o desenvolvimento da técnica de termo redução programada (TPR), em 1975 por Robertson et al. (1), vários estudos foram realizados sobre as interações que ocorrem entre os compostos químicos de um catalisador (2, 3, 4).

(1) Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. Laboratório de Catalise

Neste trabalho foram preparadas duas séries de catalisadores de platina/cério suportados em alumina. Numa 1^a série adicionou-se alumina com concentrações de cério que variaram de 0 a 15% com teor de platina em torno de 1,5%. Na 2^a série adicionou-se alumina, inicialmente cerca de 1,5% de platina e a seguir o cério nas mesmas concentrações da série anterior.

Estes catalisadores foram caracterizados e determinou-se, utilizando a técnica de termo-redução programada (TPR), as interações que ocorrem entre a platina, o cério e a alumina, através da energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial da velocidade de redução (k_o) da platina, interagindo com diversos intermediários formados durante a calcinação do catalisador.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os catalisadores da primeira série foram preparados segundo a metodologia descrita em trabalho anterior (5), sendo impregnada a alumina com cério e a seguir com ácido cloroplatínico, porém a temperatura de calcinação foi de 600°C. Na segunda série, a metodologia foi similar à da primeira, alterando-se somente a ordem de adição do cério e da platina. Os teores de cério foram 0%, 5%, 8%, 10% e 15% e o teor de platina foi mantido em torno de 1,5%.

Os catalisadores preparados foram caracterizados quanto à área específica, pelo método BET, teor quantitativo da platina, por absorção atômica, área metálica, determinada por adsorção de hidrogênio, e foi obtido o perfil de termo-redução programada (TPR), em sistema montado no laboratório.

A concentração de platina foi mantida, em todos os ensaios de TPR, em 17,84 μmols. Utilizou-se uma mistura redutora com 2,17% de H₂ em N₂, vazão de 30 cm³/min, taxa de aquecimento de 15°C/min e temperaturas de 25 até 1000°C.

Em cada ensaio de TPR, foi adotado o seguinte procedimento: no início da análise, passa-se N₂ puro à temperatura ambiente, sobre o catalisador para eliminar as impurezas.

Desvia-se o fluxo de gás para o detector (TCD), faz-se passar a mistura H₂/N₂ e espera-se estabelecer o equilíbrio no detector. O fluxo é desviado para o reator e é registrado um pico que corresponde ao volume de gás necessário para o enchimento do reator com H₂ ("Volume morto" e eventual absorção pela amostra). Após restabelecido o equilíbrio, inicia-se o aquecimento e registra-se o consumo de H₂ em função da temperatura.

Monti e Baiker (6), desenvolveram uma análise de sensibilidade para-

métrica nos ensaios de TPR, verificando quais fatores que deveriam ser levados em conta para otimização dessa técnica. Mostraram que a estimativa de E_a e k_0 pode ser feita sobre um único perfil de TPR, usando regressão não linear. Dessa forma os parâmetros cinéticos para reação de primeira ordem foram determinados usando um programa de regressão não linear de modelos de equações diferenciais e algébricas (7), segundo as equações:

$$V \frac{dC_A}{dt} = 2Q (C_A - C_{A0}) - k \bar{C}_A S V \quad \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{s}} \right)$$

$$\frac{dS}{dt} = k \bar{C}_A S V \quad \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{s}} \right), \text{ com } \bar{C}_A = \frac{C_A + C_{A0}}{2}$$

onde: Q = fluxo total do gás de redução (cm^3/s nas CNTP)

V = volume da amostra (cm^3)

C_A = concentração final de hidrogênio; índice 0 - concentração inicial ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3$)

S = quantidade existente de espécie redutível (μmol)

t = tempo (s)

k = constante de velocidade do processo de redução ($1/\text{mol}\cdot\text{s}$)

Nesse único perfil, toma-se um número indefinido de pontos e os valores estimados apresentam um erro da média menor que 2% (com limites de confiança de 95%) (6). Uma abordagem completa dos procedimentos utilizados será publicada posteriormente (8).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de área específica dos catalisadores (Tabela 1), contendo apenas diferentes concentrações de cério, sem adição de platina, mostraram que ocorre uma diminuição da área específica com o aumento da concentração de cério devido à baixa área específica do CeO_2 adicionado ao catalisador.

As análises quantitativas por absorção atômica determinaram o efetivo teor de platina das amostras preparadas, conforme Tabela 1.

Os ensaios de área metálica mostraram que o catalisador sem cério apresenta uma área metálica bem menor, quando comparado com os catalisadores da 1ª série, que possuem área metálica em média 3 vezes maior que os da 2ª série e que atingiram um valor máximo na concentração de 8% de CeO_2 na 1ª série.

Tabela 1 - Propriedades químicas e físico-químicas dos catalisadores preparados

Catalisador	Pt (%)	Área específica (m^2/g)	Área metálica (m^2/g) (**)
CeO_2 (*)	-	47	-
Pt/ Al_2O_3	1,61	137	0,65
5% CeO_2 .Pt/ Al_2O_3	1,16	141	10,9
8% CeO_2 .Pt/ Al_2O_3	2,12	131	14,0
10% CeO_2 .Pt/ Al_2O_3	1,37	121	10,4
15% CeO_2 .Pt/ Al_2O_3	1,36	111	3,35
Pt. 5% CeO_2 / Al_2O_3	1,46	128	4,36
Pt. 8% CeO_2 / Al_2O_3	1,47	121	2,92
Pt.10% CeO_2 / Al_2O_3	1,46	120	1,45
Pt.15% CeO_2 / Al_2O_3	1,38	110	4,19

(*) Nota: Somente para comparação de área específica.

(**) Única determinação.

O espectro de TPR do sistema Pt/ CeO_2 / Al_2O_3 é bastante complexo e foram estudados por Shyo, J. e Otto, K. (3).

Inicialmente realizou-se o ensaio de uma amostra contendo 15% CeO_2 / Al_2O_3 . Observa-se a presença de 2 picos bem definidos à 540°C e 950°C que correspondem a formação de óxido de cério não estequiométrico e ao Ce_2O_3 .

Observa-se também uma região mal resolvida por volta de 750°C que corresponde a formação do CeAlO_3 , a partir do cério disperso na alumina.

O TPR do catalisador Pt/ Al_2O_3 nos mostra um pico à 450°C que é atribuído ao resíduo da fase dispersa da Pt isolada, que é característico da platina quando está em pequenas concentrações.

A amostra contendo Pt/5% CeO_2 / Al_2O_3 apresenta picos à aproximadamente 190, 260, 405 e 750°C, que se refere à formação de complexo PtO_2 . Al_2O_3 , interação de Pt- CeO_2 , Pt na fase dispersa e formação de CeAlO_3 respectivamente.

Quanto ao catalisador Pt/8% CeO_2 / Al_2O_3 ocorre uma diminuição da interação Pt- CeO_2 (260°C) e um aumento da formação do complexo PtO_2 - Al_2O_3 (190°C); da fase dispersa da platina (360°C), observa-se uma diminuição da interação CeAlO_3 (750°C), notando-se a redução do CeO_2 a Ce_2O_3 (900°C).

O espectro do TPR da amostra Pt/10% CeO₂/Al₂O₃ apresenta os picos nas temperaturas próximas do caso anterior, mas nota-se que com o aumento da concentração de cério de 8% para 10% diminui a interação da Pt-Al₂O₃ na forma de complexo bem como a platina na forma dispersa e, devido ao aumento do teor de CeO₂, nota-se um pico mais acentuado à 920°C, característico da redução de CeO₂ para Ce₂O₃.

Na Figura.1, no espectro do TPR da Pt/15% CeO₂/Al₂O₃, nota-se que devido às altas concentrações de cério, este está excedendo grandemente a formação de monocamada na alumina (6%), existindo uma forte tendência da platina formar interação com o CeO₂ na forma de Pt-CeO₂ (250°C).

Nota-se um pico à 380°C que indica a platina residual dispersa, a formação de CeAlO₃ (750°C) e um pico acentuado à 910°C que é responsável pela redução de CeO₂.

Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Shyo J. e Otto K. (3).

Na 2ª série de catalisadores, onde adicionou-se inicialmente a platina e depois diversas concentrações de cério, na Figura 2, podemos observar uma grande semelhança entre eles.

Todos apresentaram um pico à temperatura de aproximadamente 280°C que é devido a interação Pt-CeO₂, um pico a cerca de 450°C, correspondente a Pt dispersa na Al₂O₃, um pico não bem definido à 750°C, correspondente a formação de CeAl₂O₃ e um pico bem característico da formação do Ce₂O₃, à aproximadamente 920°C.

Os valores obtidos para os parâmetros cinéticos (E_a e k₀) dos picos referentes as interações da platina se encontram na Tabela 2 e nas Figuras 3 e 4.

Na Tabela 2 e Figura 2 observa-se que existe a ausência dos primeiros picos na 2ª série de catalisadores e diminuição de temperatura de máximo em alguns espectros dos catalisadores da 1ª série.

Embora exista variação no nível de temperatura onde ocorre o máximo de velocidade de redução, a alteração da energia de ativação correspondente aos picos 1, 2 e 3 não é tão significativa como a variação do fator pre-exponencial.

Se for levado em conta que o fator pre-exponencial (k₀) é a composição de k₀, N_s, S_w e n (fator pre-exponencial verdadeiro, nº de sítios ativos, área específica e fator de efetividade) e desconsiderando a interferência entre os parâmetros obtidos no método de regressão, é possível con

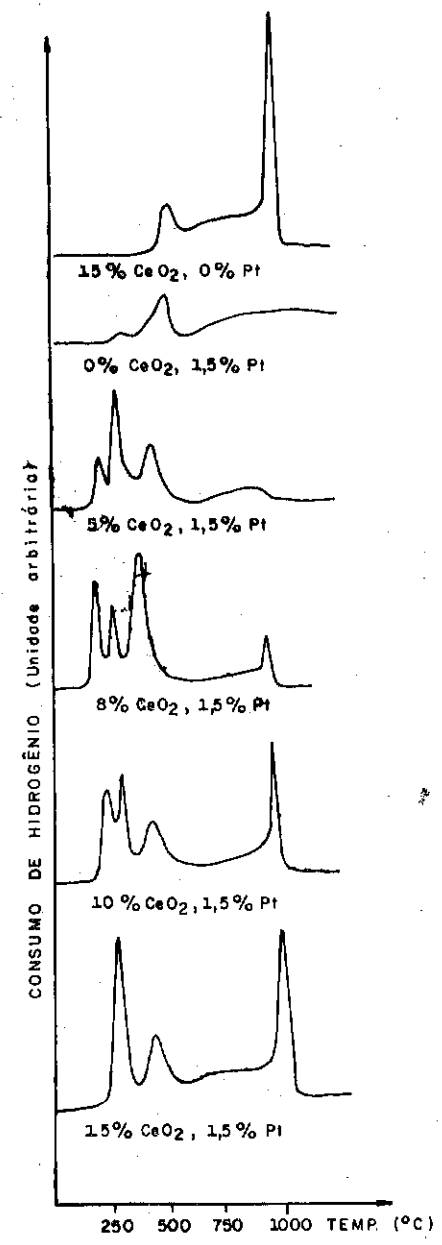


FIG 1 - ESPECTROS DE TPR DA SÉRIE X% CeO₂, Y% Pt/Al₂O₃

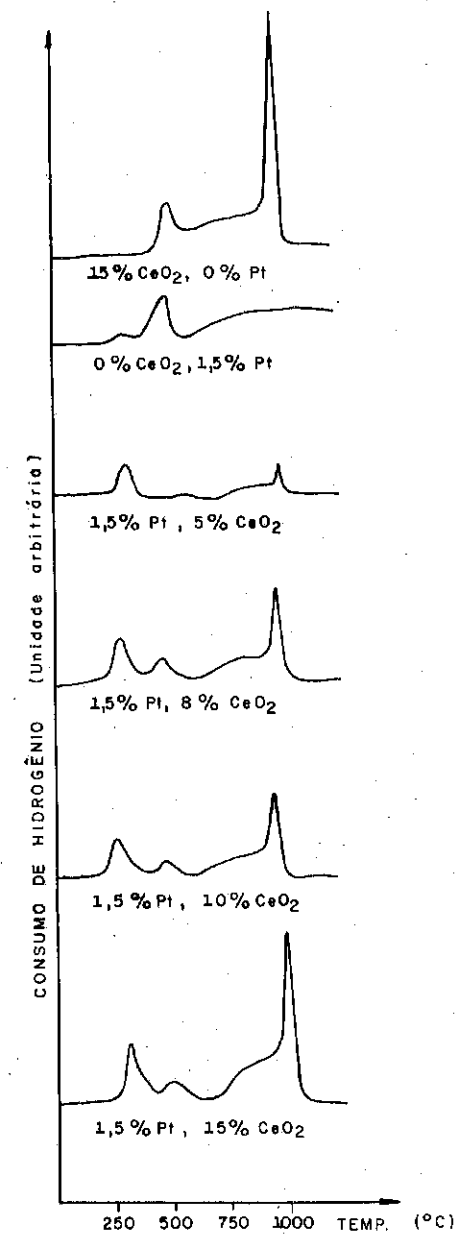


FIG. 2 - ESPECTROS DE TPR DA SÉRIE Y% Pt, X% CeO₂/Al₂O₃

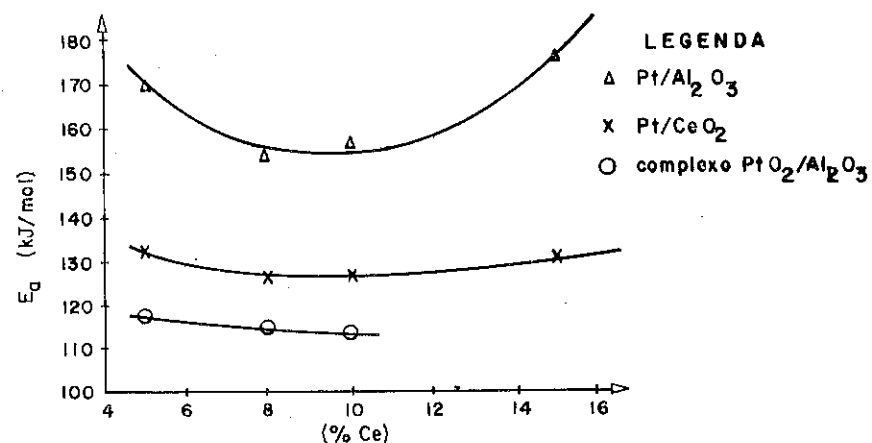


FIG. 3 - Efeito da concentração de CeO₂ na energia de ativação - 1ª série

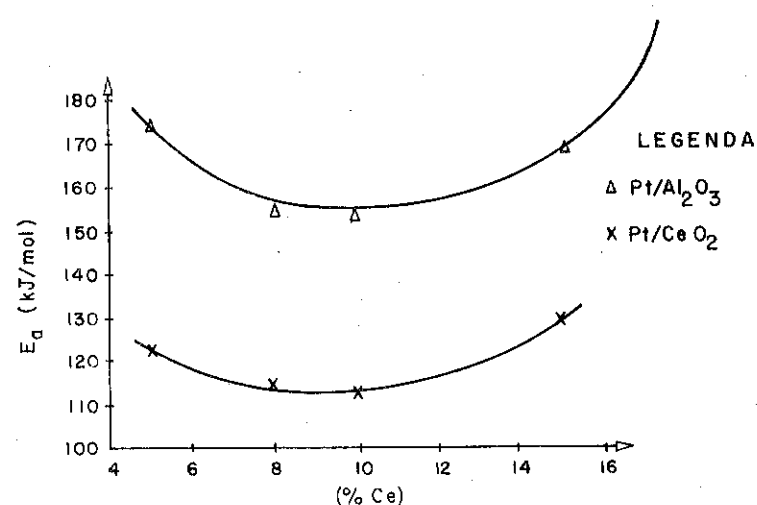


FIG. 4 - Efeito da concentração de CeO₂ na energia de ativação - 2ª série

cluir que o método de preparação da 2ª série de catalisadores altera o número de centros ativos e/ou área metálica.

As medidas de área metálica revelaram uma redução por um fator 3 e isso pode significar uma redução importante do número de centros ativos.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos de redução

Teor de cêrio (%)	1ª série (X% CeO ₂ , Y% Pt/Al ₂ O ₃)			2ª série (Y% Pt, X% Ce ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃)		
	T _M (*) (°C)	E _a (kJ/mol)	k ₀ (l/mols)	T _M (*) (°C)	E _a (kJ/mol)	k ₀ (l/mols)
0	-	-	-	-	-	-
5	190	117	.410E11	-	-	-
8	190	115	.235E12	-	-	-
10	220	113	.198E11	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-
0	-	-	-	-	-	-
5	260	132	.293E11	285	122	.100E11
8	260	125	.292E11	280	114	.202E09
10	280	127	.193E11	280	112	.487E09
15	250	131	.273E11	255	130	.970E10
0	450	190	.796E12	-	-	-
5	405	170	.450E11	505	174	.885E10
8	360	153	.258E12	460	155	.587E09
10	405	157	.135E11	435	153	.183E10
15	380	176	.125E12	450	169	.640E11

(*) Nota: T_M - temperaturas nos pontos de máximo dos picos dos perfis dos TPR.

4. CONCLUSÕES

A área específica dos catalisadores preparados decresce com o aumento do teor de cêrio.

A presença do cêrio nos catalisadores promove a dispersão da platina confirmada pelo aumento da área metálica de 5 vezes para os catalisadores da 2ª série (cêrio sobre Pt/Al₂O₃) e de 15 vezes para os da 1ª série (platina sobre Ce/Al₂O₃).

A ordem de adição de cêrio e da platina ao suporte alumina interfere na dispersão do metal nobre. Nos catalisadores da 1ª série a área metálica é em média 3 vezes maior que a da 2ª série.

As medidas dos parâmetros cinéticos podem fornecer informações sobre a estrutura do catalisador, desconsiderando a eventual interação entre k_0 e E_a . É possível concluir pela diminuição de k_0 , que existe redução no número de centros ativos e/ou área metálica.

Entre os catalisadores estudados verificou-se através do TPR que os da 1ª série contendo 8% de cério apresentam vantagens sobre os demais, pois ocorre maior dispersão devido a menor interação Pt/CeO₂ e maior área metálica devido ao favorecimento da formação da platina na fase dispersa.

Verifica-se também a influência do cério nos parâmetros cinéticos de redução, obtendo-se menor energia de ativação na 1ª série, para o catalisador contendo 8% de cério e na 2ª série para o de 10% de cério.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a:

- Reinaldo Giudici, pela indispensável colaboração na utilização do programa de regressão não linear.
- Dirlene R. Fragoso e Nelson K. Saito, pela execução dos ensaios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) ROBERTSON et alii - J. Catal. 37, 424 (1975).
- 2) YAO, H.C. and YAO Y.F.YU - J. Catal. 86, 254 (1984).
- 3) SHYU, J.Z. and OTTO, K. - J. Catal. 115, 16 (1989).
- 4) DIESYE, H. et alii. - J. Catal. 81, 8 (1983).
- 5) SAKAMOTO, G.R. and SCHMAL, M. - 5º Seminário Brasileiro de Catálise, A nais 247 (1989).
- 6) MONTE, D.A.M. and BAIKER, A. - J. Catal. 83, 323 (1983).
- 7) GIUDICI, R. - Estimativa de parâmetros de sistema de equações diferenciais ordinárias utilizando o método de Marquardt (versão 1).
In: SIMPRO - Simulador de Processo da Indústria Química - LSQP - DEQ/EPUSP; DEQ-UFSCAR, DESQ-UNICAMP.
- 8) POÇO, J.G.R. et alii - Metodologia para obtenção dos parâmetros cinéticos (k_0 e E_a) e estudo da sensibilidade paramétrica na análise de TPR (a ser publicado).
- 9) BECK, D.D. and CARR, C. J. - J. Catal. 110, 285 (1988).
- 10) GENTRY, S.J. et alii - J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 75, 1688 (1979).

- 11) TOKORO, Y. et alii - J. Catal. 56, 110 (1979).
- 12) CVETANOVIC, R.J. and AMENOMIYA, Y. - "Advances in Catalysis", vol.17, pg. 103, Academic Press, New York, 1967.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO CATALISADOR Pt-Sn/Al₂O₃

- . Donato Alexandre Gomes Aranda¹
- . Fabio Barboza Passos²
- . Roger Frety³
- . Martin Schmal⁴

RESUMO

A fase metálica dos catalisadores Pt-Sn/Al₂O₃, preparados por diferentes sequências de impregnação dos precursores, foi investigada. As técnicas utilizadas foram a redução a temperatura programada (TPR), o método frontal de quimissorção de H₂ e a desidrogenação de ciclohexano. Os perfis de TPR dos catalisadores bimetalicos indicaram uma interação entre a platina e o estanho. Entretanto, o consumo de hidrogênio na redução e os resultados na medida de dispersão da platina não confirmaram a hipótese de formação de liga metálica. A adição de estanho reduziu a quantidade de hidrogênio irreversivelmente adsorvido e a atividade catalítica na reação de desidrogenação do ciclohexano. A energia de ativação aparente da reação não foi alterada pela adição de estanho. A modificação na ordem de impregnação do estanho não alterou sensivelmente as propriedades metálicas do catalisador Pt-Sn/Al₂O₃.

ABSTRACT

The metallic phase of Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts, that were prepared by different impregnation sequences of the metallic precursors, was studied. Temperature programmed reduction (TPR), the frontal method of H₂ chemisorption and cyclohexane dehydrogenation were the techniques used. TPR profiles of the bimetallic catalysts provide evidence that there was an interaction between tin and platinum. However, the hydrogen uptake during the reduction and the values of the dispersion did not confirm the alloy formation hypothesis. Tin addition reduced the hydrogen irreversibly adsorbed uptake and the catalytic activity at cyclohexane dehydrogenation. The apparent activation energy was not changed by tin addition. The change in the sequence of the impregnation steps did not alter markedly the metallic properties of Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts.

1. INTRODUÇÃO

O catalisador de platina suportado em alumina é bem conhecida conversão de diversos hidrocarbonetos. Em alguns casos, o catalisador convencional pode ter seu desempenho substancialmente modificado pela

¹ Engenheiro Químico, aluno de M.Sc. - COPPE/UFRJ.

² Engenheiro Químico, M.Sc - Prof. Assist. - TEQ/UFF.

³ Químico, Dr d'État, Inst. Rech. Catalyse, Villeurbanne, França.

⁴ Engenheiro Químico, Dr. Ing., Prof. Titular, EQ/COPPE/UFRJ.

adição de certos metais, alterando-se atividade, seletividade e estabilidade. Os catalisadores bimetalicos, assim chamados, vem sendo comercialmente manufaturados a partir da década de 60, sendo a combinação bimetalica Pt-Sn largamente utilizada em processos como a reforma da nafta ou na desidrogenação de parafinas utilizadas na produção de detergentes. Os resultados são vantajosos na seletividade e na estabilidade, com baixas taxas de desativação. Verifica-se ainda, uma maior atividade em relação ao catalisador monometálico (Platina/Alumina), nas condições severas de reforma (1).

O mecanismo de promoção e o estado de oxidação do estanho, é motivo de controvérsia. Dautzenberg et alli (2) apresentaram o primeiro trabalho a defender a formação de liga metálica, o que foi recentemente detectado por análises de XPS (3) e Mossbauer (4). Entretanto há vários trabalhos que defendem a idéia de que Sn⁺² modifica a superfície da -Al₂O₃ e a reatividade mudaria provavelmente devido a interação eletrônica entre Pt e Sn⁺²-Al₂O₃ (5,6,7), uma vez que a formação de liga não foi detectada.

O presente trabalho visa caracterizar o catalisador bimetalico Pt-Sn/Al₂O₃ quanto a interação e o grau de redução dos metais, em função de diferentes ordens de adição do estanho.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores empregados foram suportados em Alumina Harshaw Al 3996, na forma de pó, pré-calcinada a 773 K, cuja área específica BET é 200 m²/g e volume de poros igual a 0.7 cm³/g.

Os precursores utilizados foram H₂PtCl₆.6H₂O (Reagen) e SnCl₂.2H₂O (Analar).

Catalisadores monometálicos Pt/Al₂O₃ (A-1) e Sn/Al₂O₃ (A-2) foram preparados pela técnica de impregnação seca, com solução aquosa do precursor correspondente. Após a impregnação, seguia-se de secagem a 393 K durante 16 h em uma estufa, e calcinação a 773 K por duas horas.

Os catalisadores bimetalicos foram preparados segundo três métodos:

a) Coimpregnação: - Foi empregada uma solução aquosa de H₂PtCl₆ e

SnCl_2 para realizar a impregnação a seco, seguida de secagem a 393 K por 16 h e calcinação a 773 K por duas horas. As amostras serão representadas por A-3.

b) Reimpregnação com Sn: - O catalisador de platina, seco e calcinado, foi reimpregnado a seco com solução aquosa de SnCl_2 , seguida de secagem e calcinação nas mesmas condições. Os catalisadores correspondentes serão designados A-4.

c) Reimpregnação com Pt: - Neste caso, foi preparada amostra $\text{Sn/Al}_2\text{O}_3$ seca e calcinada a 773 K, sendo então reimpregnada a seco com solução aquosa de H_2PtCl_6 , com secagem e calcinação nas condições anteriores. Este catalisador será identificado por A-5.

A tabela 1 lista os vários catalisadores preparados e os teores nominais de Pt e Sn.

Tabela 1 - Catalisadores Preparados

Catalisador	% Pt (peso)	% Sn (peso)	Preparação
A-1	1%	-	impregnação
A-2	-	1%	impregnação
A-3	1%	1%	coimpregnação
A-4	1%	1%	reimpregnação
A-5	1%	1%	reimpregnação

2.2 - Redução a Temperatura Programada (TPR)

Foi utilizado um equipamento convencional de TPR, já descrito anteriormente (8). O gás redutor empregado foi uma mistura de 1,5% em volume de H_2 em argônio, purificada pela passagem através de um catalisador Pd/C, para remoção de traços de oxigênio e sobre uma peneira molecular para remoção de água. Antes da análise do TPR, a amostra era seca "in situ" por corrente de argônio à 393 K por 30 minutos. Em seguida, um fluxo da mistura, a vazão de 30 cm^3/min , escoava pelo reator, que era aquecido a uma taxa de 10 K/min, até a temperatura final de 773 K. A massa de amostra utilizada foi de 1g. O consumo de H_2 era monitorado por um detetor de condutividade térmica acoplado a um registrador. A composição da mistura redutora foi determinada usando a redução do óxido de cobre como padrão.

2.3 - Adsorção por Método Frontal

As medidas de quimissorção de H_2 foram efetuadas no equipamento de TPR. Ao final da redução, a amostra era desgaseificada a 773 K, por 30 min. sob um fluxo de argônio puro. Em seguida, a amostra era resfriada a 298 K, temperatura na qual a quantidade de H_2 irreversivelmente adsorvido no metal era medida, alternando-se o fluxo gasoso escoando pelo reator entre a mistura redutora e o argônio puro. Com base na quantidade de H_2 irreversivelmente adsorvido no metal, calculava-se a fração exposta dos átomos metálicos, na hipótese de que $\text{H}/\text{Pt}^* = 1$, Pt^* sendo um átomo da superfície das partículas metálicas.

2.4 - Desidrogenação do Ciclohexano

A desidrogenação do ciclohexano foi efetuada em um micro-reator de vidro, a 101 kPa, em regime dinâmico. As amostras de catalisadores (10 mg), eram inicialmente secas in situ sob fluxo de N_2 , 393 K, sendo então ativadas, em H_2 , até a temperatura do teste. A mistura reagente foi obtida a partir da saturação de H_2 por borbulhamento em ciclohexano ($p_{\text{H}_2}/p_{\text{CH}} = 13,2$). Usou-se uma velocidade espacial mássica (WHSV) de 170 h^{-1} . A energia aparente da reação foi determinada entre 520 e 580 K. Nas condições utilizadas, a taxa de reação não era limitada por efeitos difusionais, nem pelo equilíbrio termodinâmico. Os catalisadores não mostraram desativação significativa durante o período de medida da atividade catalítica, isto é, de 4 a 6h.

A composição da fase gasosa efluente do sistema era medida por um cromatógrafo de ionização de chama (Modelo VARIAN 2400), acoplado em linha à unidade experimental.

3. RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta, para todos catalisadores, os dados de consumo total de hidrogênio durante o procedimento de TPR, bem como os valores da dispersão correspondente de Pt, obtida a partir da medida de hidrogênio irreversivelmente adsorvido.

Os valores da tabela 2 indicam um grau de redução próximo a 100% na estequiometria Pt^{+4} a Pt^0 (redução completa) para o catalisador monometálico A-1, e, 50% de redução do catalisador A-2 na hipótese Sn^{+4} Sn^0 .

Para os catalisadores bimetalicos, o consumo de hidrogênio durante o TPR, é equivalente a soma do montante gasto nos catalisadores monometálicos separadamente, exceto na espécie A-5, onde há um consumo pouco maior.

Os perfis de redução apresentados na Figura 1, estão de acordo com resultados apresentados na literatura para catalisadores obtidos a partir dos mesmos precursores utilizados neste trabalho (8). O pico máximo de redução para os catalisadores bimetalicos encontra-se em torno de 553 K, mesma localização do pico máximo do catalisador monometálico Pt/Al₂O₃. Verifica-se que os perfis de todos os bimetalicos não são equivalentes à superposição dos catalisadores A-1 e A-2, o que mostra a interação entre as espécies metálicas nestas condições.

Tabela 2 - Consumo no TPR e Dispersão
Catalisador TPR (1) Dispersão

A-1	$8,9 \cdot 10^{-5}$	95%
A-2	$7,6 \cdot 10^{-5}$	-
A-3	$16,8 \cdot 10^{-5}$	59%
A-4	$16,1 \cdot 10^{-5}$	49%
A-5	$19,0 \cdot 10^{-5}$	61%

(1)Estes valores correspondem a consumo de H₂ (mol/gcatal.)

Os dados obtidos na quimissorção de H₂ irreversível, mostram que a adição de estanho resulta em queda na dispersão da platina para todos os catalisadores bimetalicos. Os valores obtidos apresentam reprodutibilidade com erro relativo na faixa de 7%. O catalisador Sn/Al₂O₃ (A-2) não adsorve H₂ nas condições empregadas.

A tabela 3 apresenta resultados obtidos na reação de desidrogenação do ciclohexano, com valores de taxa inicial na temperatura de 543 K, que juntamente com os valores da quimissorção irreversível possibilitaram o cálculo da atividade por sítio - TON (s⁻¹). Nas condições empregadas na reação, benzeno foi o único produto detectado. A reação também se mostrou insensível a estrutura, possibilitando uma relação proporcional de taxa inicial com a dispersão dos catalisadores. Sn/Al₂O₃ não demonstra atividade na

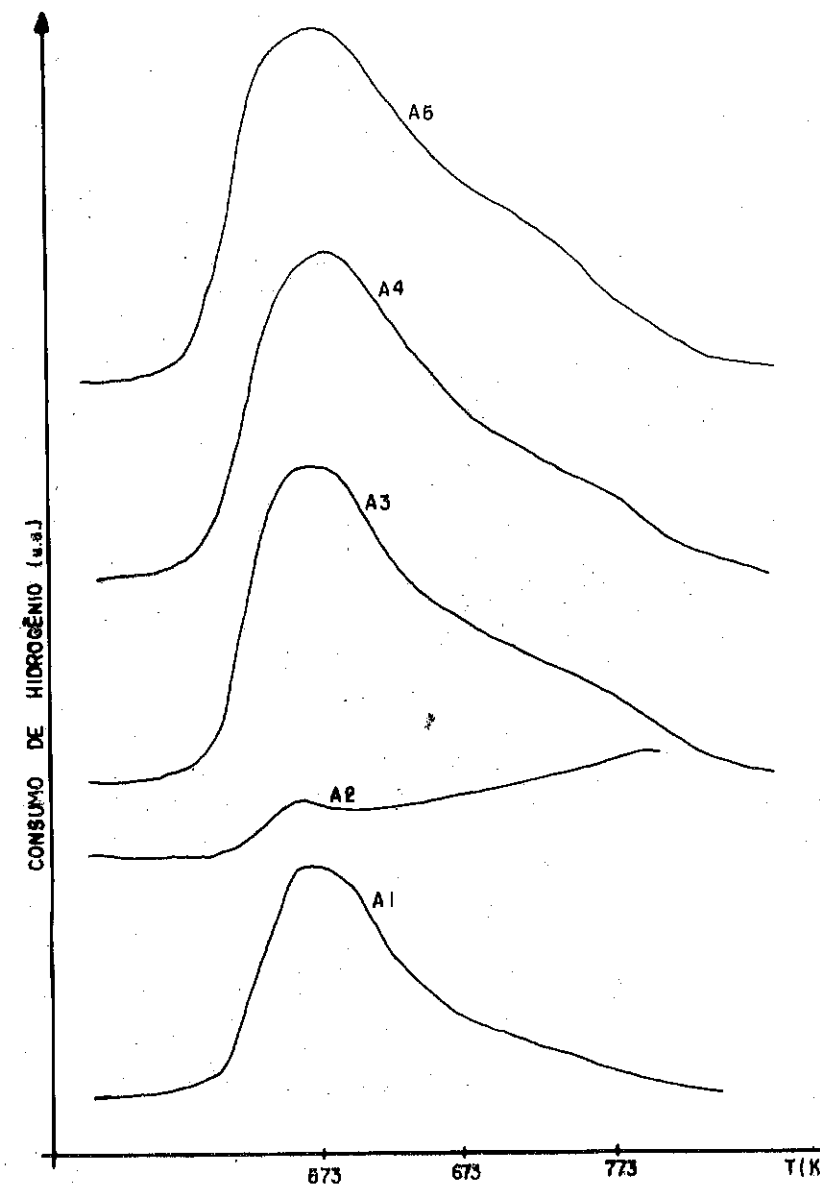


Figura 1 - Perfis de TPR

faixa experimental do trabalho.

Tabela 3 - Desidrogenação do Ciclohexano

Catalisador	Adsorção de H ₂ (1)	Taxa Inicial(2)	TON(3)
A-1	$2,14 \cdot 10^{-3}$	11,30	0,73
A-2	-	-	-
A-3	$1,51 \cdot 10^{-3}$	7,43	0,68
A-4	$1,22 \cdot 10^{-3}$	5,28	0,60
A-5	$1,58 \cdot 10^{-3}$	5,77	0,51

(1) Estes valores correspondem a consumo de H₂ (mol/gPt).

(2) Unidade da taxa inicial em mol Ciclohexano/h.gPt a 543 K.

(3) Unidade de TON em g

A figura 2, mostra o gráfico de Arrhenius para cálculo da energia de ativação. Observa-se, dentro dos erros experimentais, uma Energia de ativação em torno de 100 kJ/mol.

4. DISCUSSÃO

A literatura mostra que os catalisadores Pt-Sn/Al₂O₃, quando preparados por impregnação sucessiva ou por coimpregnação formam bimetálicos ou ligas Pt-Sn que alteram as propriedades catalíticas em relação ao catalisador Pt/Al₂O₃. A interação entre as espécies presentes foi verificada neste trabalho através dos resultados de TPR uma vez que a superposição dos perfis dos catalisadores monometálicos (A-1 e A-2) difere nitidamente dos perfis obtidos para todos os bimetálicos. Castro et alii (9) obtiveram um comportamento semelhante atribuindo-se a existência distinta de graus de interação entre os metais. Esta interação ocorre após o tratamento térmico e devido a presença de complexo do tipo $[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$ durante a impregnação, que, após calcinação e redução poderiam formar as ligas Pt-Sn.

Davis et alii.(3) e Castro et alii. (9) observaram a partir de análises de XPS a formação de liga metálica em catalisadores Pt-Sn/Al₂O₃, partindo de preparações diferentes. Dautzemberg et alii. (2) defenderam a formação de liga metálica Pt-Sn trabalhando com alumina não-ácida e a partir de outros precursores metálicos, ainda assim, a formação foi detectada em condições drásticas de redução e relacionada com o teor dos metais presentes.

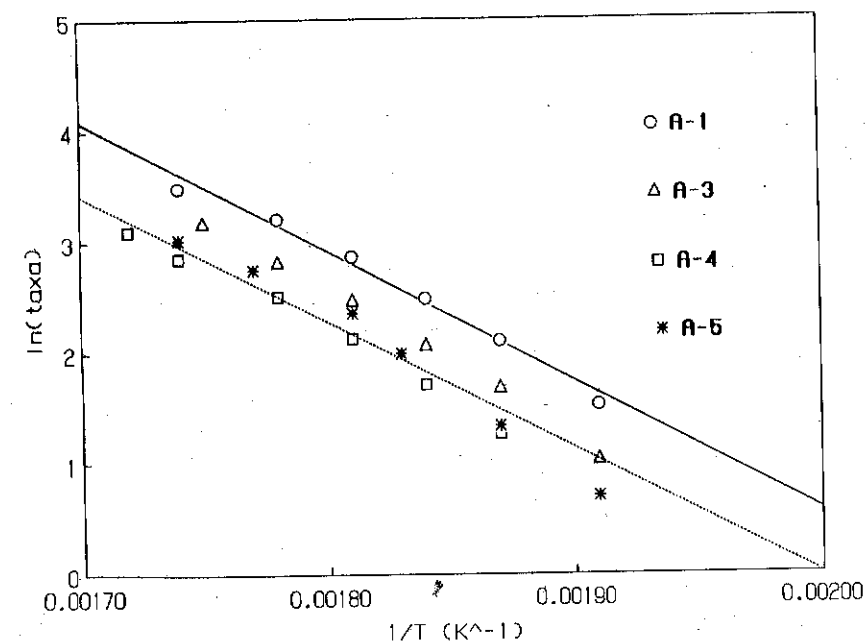


Figura 2 - Gráfico de Arrhenius

Observando porém o consumo total de hidrogênio durante o TPR, verifica-se para o catalisador coimpregnado (A-3), bem como para o catalisador reimpregnado com estanho (A-4), um consumo equivalente a soma do hidrogênio gasto para reduzir as espécies Pt/Al_2O_3 e Sn/Al_2O_3 separadamente. Este resultado afasta, inicialmente a hipótese de formação de ligas metálicas pela estequiometria da redução. Nestes catalisadores, o hidrogênio consumido é suficiente para formar apenas Pt^0 e Sn^{+2} .

Com o catalisador reimpregnado com platina (A-5) há um consumo sensivelmente maior de hidrogênio durante a redução. Neste caso, a estequiometria indica a formação de estanho metálico (Sn^0) ou possivelmente de liga metálica.

Os resultados obtidos para a quantidade de hidrogênio irreversivelmente adsorvido mostram queda de 40 a 50% na dispersão relativa a platina para todos os catalisadores bimetalicos. Esta queda de dispersão reforça a idéia de uma interação entre os metais presentes, uma vez que estanho metálico, bem como as ligas metálicas não adsorvem hidrogênio à temperatura ambiente. Entre os três métodos utilizados para a impregnação do estanho não houve diferença considerável na dispersão. Deste modo, podemos concluir que o catalisador reimpregnado com platina (A-5), também não forma liga metálica, que causaria uma maior queda na dispersão desta espécie.

Estes resultados quando comparados com os obtidos por Castro et alii. (9), indicam que há interação entre os metais na formação do complexo $[PtCl_2(SnCl_3)]^{2-}$ mas que após calcinação e redução formam predominantemente bimetalicos Pt-Sn e não ligas de Pt-Sn, já que independente do método de preparação a dispersão não varia sensivelmente, mas o TPR indica interação Pt-Sn a temperaturas mais altas. Esta diferença pode ser atribuída a etapa de calcinação intermediária efetuada neste trabalho, provavelmente nivelando o comportamento dos catalisadores reimpregnados.

O modelo proposto é uma interação bimetalica que ocorre sem a formação de liga metálica, embora tenha efeito marcante sobre a quimissorção de hidrogênio e as demais propriedades do catalisador (10). Deste modo, a maior redução de estanho obtida no catalisador reimpregnado com platina é provavelmente causada pela presença de átomos de platina de mais fácil acesso à redução, com possível

superposição de platina sobre o estanho. As moléculas de hidrogênio além de reduzirem completamente a platina, como ocorre para os demais bimetalicos, migrariam para os átomos de estanho, causando maior redução total. Nos catalisadores coimpregnado (A-3) e reimpregnado com estanho (A-4), a redução da platina é dificultada por uma maior obstrução efetuada pelos átomos de estanho nestas espécies, impedindo o efeito catalítico da platina na formação do estanho metálico.

Os resultados do teste catalítico confirmam a insensibilidade à estrutura desta reação, conforme verificado em trabalho anterior (8), este fenômeno fica claro nos valores da atividade por sítio (praticamente constante) apresentados na tabela 3. Estes resultados obtidos para a taxa da reação da desidrogenação do ciclohexano mostram comportamento semelhante para os três métodos de impregnação de estanho, confirmando que o catalisador A-5 apesar da existência de Sn^0 não formou liga metálica após redução.

Para todos os catalisadores, a energia de ativação é praticamente constante e em torno de 100 kJ/mol, o que está de acordo com dados da literatura (11). A adição de estanho, independente do método de impregnação não altera o comportamento em relação a etapa lenta da reação.

5. CONCLUSÃO

Nos catalisadores bimetalicos, há uma interação entre os átomos de platina e estanho, alterando as propriedades do catalisador monometálico Pt/Al_2O_3 .

O estanho diminui a dispersão da platina e a atividade da reação de desidrogenação do ciclohexano, nas condições empregadas. Apenas o catalisador reimpregnado com platina apresentou formação de Sn^0 , o que não alterou o comportamento da dispersão, nem a atividade no teste catalítico. A formação de liga metálica não é completamente descartada, mas não foi detectada como efeito predominante.

Os três métodos aqui empregados para a adição de estanho, não influenciaram consideravelmente no comportamento do catalisador bimetalico frente a dispersão de platina, nem frente a reação de desidrogenação do ciclohexano.

6. AGRADECIMENTOS

Ao PRONAC e CNPQ pelo apoio financeiro.
À DETEN SA pelo apoio durante a execução do trabalho.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1)- Völter, J., Lietz G., Uhlemann M., Hermann M., J. Catal. 68, 42 - 1981.
- (2)- Dautzenberg, F.M., Helle, J.N., Biloen P. and Sachtler, W.M.H., J. Catal. 63, 119 1980.
- (3)- Yong Xi Li, Stencel, J.M. and Davis, B.H., Appl. Catal., 64, 71 - 1990.
- (4)- Bacaud, R., Bussiere, P. and Figueiras F., J. Catal., 69, 399 - 1981.
- (5)- Burch R., J. Catal. 71, 348 1981.
- (6)- Muller, A. C., Engelhard P. A. and Weising, J. E.; J. Catal. 56, 65 - 1979.
- (7)- Sexton, B. A., Hughes A. E. and Foger K.; J. Catal 86, 466 - 1984.
- (8)- Passos, F.B., Frety, R., Schmal M., Actas XII Simpósio Ibero Americano de Catálise vol 1, pp 350 - 1990.
- (9)- Baronetti, G. T., de Miguel, S. R., Scelza, O. A., Castro, A. A., Appl. Catal., 24, 109 - 1986.
- (10)- Sinfelt, J. H. Bimetalic Catalysts, John Wiley & Sons - 1983.
- (11)- Guenin M., Breysse M., Frety R., Tifouti K., Marecot P. and Barbier J., J. Catal., 105, 144 - 1987.

6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

CINÉTICA E MECANISMO DA DESIDROGENAÇÃO DO
n-DODECANO EM CATALISADORES DO TIPO Pt/Al₂O₃

. Gian Carlo Gangemi¹
. Maria T.M. Rodrigues²
. Mário J. Mendes³

RESUMO

São apresentados dados sobre a cinética da reação de desidrogenação do n-dodecano sobre um catalisador comercial Pt/Sn/X/Al₂O₃, obtidos em micro reator tubular, na faixa de temperatura de 430-460°C, à pressão de 2,4 kg/cm². Os resultados são conformes com um mecanismo reacional constituído por etapas de desidrogenação em série, conduzindo na etapa final à formação de aromáticos.

ABSTRACT

We present experimental results on the kinetics of n-dodecane dehydrogenation on a commercial Pt/Sn/X/Al₂O₃ catalyst, obtained with a tubular micro reactor, for temperatures from 430-460°C and a total pressure of 2,4 Kg/cm². On the bases of these results we suggest a reaction scheme of dehydrogenation steps in series, that lead to the formation of aromatics.

1. INTRODUÇÃO

O renovado interesse pelos catalisadores convencionais de platina é devido em grande parte à descoberta de que tais catalisadores podem ser aperfeiçoados pela adição de determinados metais, tais como Re, Ge e Sn.

De acordo com Dautzenberg et alii (1), a adição de Sn à Pt provoca uma redução drástica das taxas daquelas reações que produzem o envenenamento do catalisador, aumentando consideravelmente a estabilidade deste. A alteração da seletividade do catalisador pode ser interpretada em termos de uma variação das suas propriedades de adsorção, devida a diferenças no número de átomos de platina adjacentes necessários para a ocorrência das várias rotas possíveis da reação (efeito ensemble). A possível formação de ligas de Pt com Sn tenderia a suprimir todas as reações com exceção das reações de hidrogenação/desidrogenação que podem ser catalisadas por um conjunto Pt monoatômico.

Conclusões análogas já haviam sido apresentadas por outros autores, por exemplo Masai et alii (2), que observaram que a atividade de desidro

¹ Engenheiro Químico, Pesquisador da DETEN QUÍMICA S/A, Camaçari, BA.

² Professor Assistente, Departamento de Engenharia de Sistema Químicos, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

³ Professor Titular, Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

genação de catalisadores Pd/Sn aumenta até um máximo para depois diminuir, e que a deposição de materiais carbonáceos é mais rápida em catalisadores Ni/SiO₂ do que em catalisadores Ni/Sn/SiO₂.

Estas observações foram interpretadas pelos autores admitindo que o estanho é um componente ativo que enfraquece as ligações de adsorção.

A influência do Sn sobre a seletividade dos catalisadores de Pt traz-se por uma alteração radical da distribuição dos produtos das reações de desidrogenação catalítica dos hidrocarbonetos. Assim, segundo Margitfalvit et alii (3), as principais reações que ocorrem na desidrogenação do n-hexano sobre um catalisador Pt/Al₂O₃ a 480°C são a isomerização, a ciclização, a hidrogenólise e a aromatização acompanhadas da formação de coque na superfície do catalisador. Os autores explicaram o comportamento do catalisador através de um mecanismo envolvendo dois tipos de espécies intermediárias na superfície, uma levando às reações de isomerização e ciclização, e outra às reações de hidrogenólise, aromatização e formação de coque. Por sua vez, Dautzenberg et alii (1) mostraram que a 480°C a presença do estanho praticamente elimina a reação de ciclização (formação de metilciclopentano), reduz consideravelmente as reações de hidrogenólise (em particular a formação do metano) e de isomerização, e promove a formação do benzeno com concomitante redução da formação do coque. Os autores explicaram, como se disse acima, estas observações por um efeito ensemble, que levaria à predominância de sítios Pt monoatômicos, e favoreceria um mecanismo de desidrogenação por etapas à formação de hexatrienos, que evoluiriam rapidamente a benzeno, por fechamento do anel, em fase gasosa. De modo análogo, Lok et alii (4) verificaram que na desidrogenação do isobutano em catalisadores Pt/Sn o único produto da reação é o isobuteno, sendo que a atividade de desidrogenação do catalisador passa por um máximo para um teor em Sn de 2%; os autores propuseram para a reação um mecanismo constituído por duas etapas sucessivas de desidrogenação (ruptura de uma ligação C-H).

Pelas razões apontadas, os catalisadores Pt/Sn vêm sendo preferencialmente usados na indústria para a realização de reações de desidrogenação de parafinas. Entre estas reações industriais destaca-se a desidrogenação de n-parafinas C₁₀-C₁₄, dada a demanda crescente pelas olefinas correspondentes para a produção de detergentes biodegradáveis à base de alquilbenzeno linear (LAB).

Contudo na literatura são raras as informações cinéticas sobre a desidrogenação de parafinas de elevado peso molecular. Os únicos dados encontrados para tais sistemas foram os fornecidos por Kiperman et alii (5).

Neste trabalho são apresentados os resultados de um estudo da cinética da reação de desidrogenação do n-dodecano sobre um catalisador comercial Pt/Sn/X/Al₂O₃, e é feita uma discussão dos resultados obtidos à luz das considerações feitas acima.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. O CATALISADOR

O catalisador usado foi um catalisador comercial Pt/Sn/X/Al₂O₃ - ver Gangemi et alii (6), de composição aproximada (% em peso) Pt-0,4; Sn-0,3; X-0,5, e inicialmente apresentado sob a forma de esferas de 1,5 mm de diâmetro.

Medidas de área específica e de porosidade com N₂ (ACUSORB-MICROMERITICS) e de porosidade com Hg (MICROMERITICS) levaram a valores de $a = 160 \text{ m}^2/\text{g}$ e $v_p = 1,58 \text{ cm}^3/\text{g}$. O suporte foi identificado por difração de raios-x como sendo γ -alumina.

Existem evidências de que a Pt e o Sn coexistem de forma homogênea sobre toda a superfície do catalisador, com elevada dispersão da fase metálica (6).

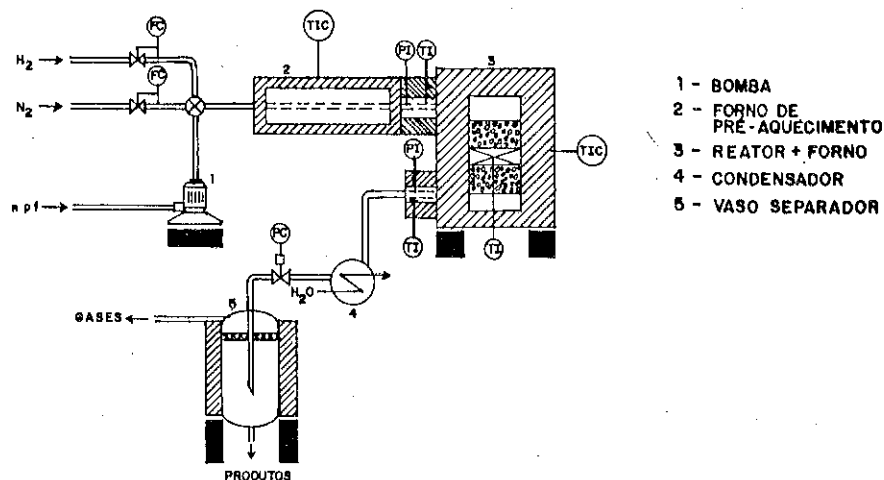
2.2. METODOLOGIA DE TESTE

A massa de catalisador usada em cada teste (0,5 a 1,5g), depois de moídas as partículas de 0,2mm de diâmetro, era colocada no interior do reator de aço inox 316, com 10 mm de diâmetro interno, a meia altura da extremidade de um termopar, suportada acima e abaixo por esferas de quartzo (Figura 1). Os reagentes, alimentados em fluxo descendente, antes de chegarem ao microreator-3, eram pré-aquecidos por um sistema de fornos elétricos - 2. A temperatura do reator era controlada por meio de um outro forno elétrico. Após a reação, os produtos eram resfriados no condensador -4, e separados num vaso separador -5, com auxílio de um demister.

A pressão do sistema era controlada após o condensador, por meio de uma back pressure valve de atuação mecânica.

Foram utilizados n-dodecano (pureza 99,0%) e hidrogênio (A.P.) como reagentes, e nitrogênio (A.P.) como diluente. A vazão do dodecano era ajustada pelo vernier da bomba dosadora -1, e a vazão dos gases regulada por controladores de fluxo mássico MATHESON. Os hidrocarbonetos efluentes, após a condensação, e os gases separados foram analisados por cromatografia gasosa (coluna CARBOWAX 20 M e PORAPAK N, respectivamente).

Após a ativação do catalisador com hidrogênio, sempre de acordo com o mesmo protocolo, o n-dodecano era introduzido no sistema junto com o H₂ e N₂ nas vazões pré-estabelecidas. Os dados cinéticos foram obtidos variando-se a relação (massa do catalisador : vazão molar do dodecano),



- 1 - BOMBA
- 2 - FORNO DE PRÉ-AQUECIMENTO
- 3 - REATOR + FORNO
- 4 - CONDENSADOR
- 5 - VASO SEPARADOR

Figura 1 - Esquema da instalação de testes cinéticos.

W/F_0 , entre 0,1 e 1,0 g.min/ml. A pressão total do sistema foi fixada em quase todos os testes em 2,4 kg/cm², embora alguns testes tenham sido realizados à pressão total de 3,4 kg/cm². A razão molar $H_2/n-C_{12}$ usada nos testes foi de 10 e 15, e a temperatura de reação foi variada entre 430 e 460°C.

2.3. TESTES PRELIMINARES

Foram feitos testes preliminares com carga real de n-parafinas ($C_{10}-C_{14}$) para ajustar as condições de realização dos testes cinéticos, com os seguintes objetivos: (i) minimizar efeitos interpartícula e intrapartícula de transferência de massa; (ii) definir o procedimento de ativação do catalisador, partindo-se de dados da literatura; (iii) avaliar a desativação do catalisador, para que esta não afetasse a validade dos dados cinéticos.

(i) Detetou-se o valor mínimo da velocidade do fluido no reator, acima do qual a conversão se manteve inalterada, para o mesmo tempo espacial W/F_0 e a mesma composição da alimentação. Durante os testes para a obtenção dos dados cinéticos a velocidade do fluido foi sempre mantida acima do valor assim determinado.

Os efeitos intraparticulares foram minimizados por redução do tamanho das partículas do catalisador. Como se observa na Figura 2, para um dado tempo espacial W/F_0 e composição da alimentação, a conversão continua crescente mesmo para o menor valor testado de diâmetro das partículas

(0,2 mm). Este resultado confirma, de uma maneira indireta, que a fase metálica está bem distribuída pela superfície do catalisador. Por limitações do equipamento, os testes cinéticos foram realizados com um diâmetro de partícula de 0,2 mm.

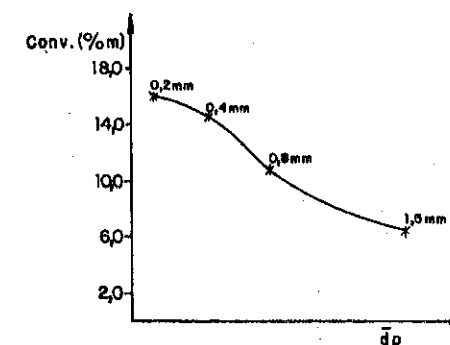


Figura 2 - Testes de conversão para diversos valores do diâmetro das partículas do catalisador.

(ii) A partir de dados da literatura sobre a redutibilidade dos óxidos de platina e de estanho, e após vários testes comparativos, a ativação do catalisador passou a ser feita por aquecimento da temperatura ambiente a 430°C com fluxo de H_2 , e permanência nesta temperatura por duas horas.

(iii) Durante os testes preliminares o catalisador apresentou evidências de desativação após 24h de reação de desidrogenação a 450°C, nas condições indicadas.

Durante a realização dos testes para tomada dos dados cinéticos o reator foi recarregado com catalisador fresco após 12h de teste. Contudo, a elevada taxa de desativação do catalisador tornou inviável a tomada de dados cinéticos confiáveis para temperaturas acima de 460°C.

2.4. ANÁLISE DOS PRODUTOS LÍQUIDOS DA REAÇÃO

A análise preliminar dos produtos líquidos da reação por cromatografia gasosa evidenciou a presença de uma grande variedade de compostos, até então não classificados. Deste modo, para avaliar quantitativamente a extensão e seletividade da reação foi necessário proceder a identificação desses produtos por acoplamento de cromatografia gasosa de alta resolução com coluna OV-225 e detetor de ionização de chama (GGAR-DIC) a espectrometria de massa computadorizada (CG-EM-C) Figura 3 (A). A partir desta identificação, foram então localizados os picos correspondentes no cromatogra

ma obtido com a coluna CARBOWAX 20 M - Figura 3 (B), usada nos testes.

O fator de correção usado para a análise quantitativa dos picos foi igual a unidade, para todos os picos.

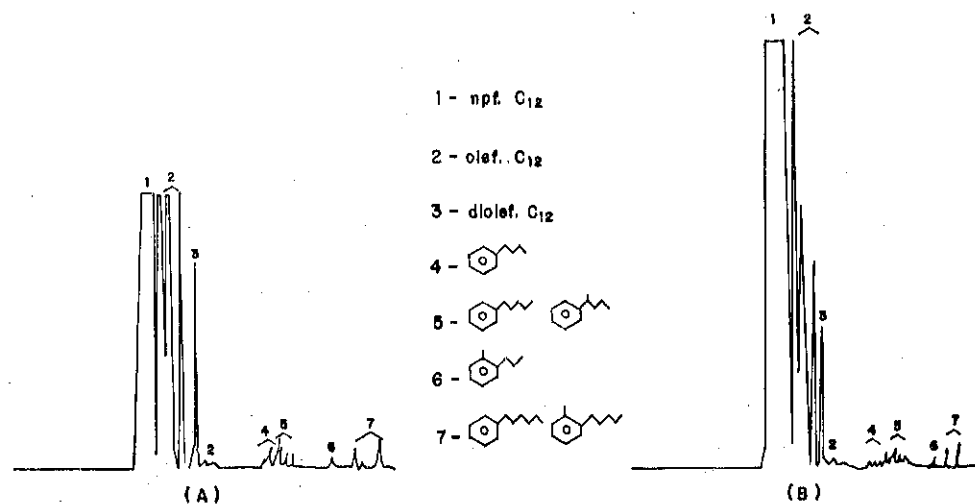
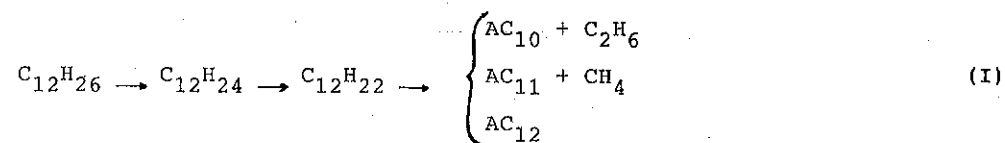


Figura 3 - Identificação dos produtos líquidos da reação.
(A) CG-EM-C; (B) coluna CARBOWAX 20 M

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 mostra a composição da fase líquida (condensado) para a desidrogenação do n-dodecano à pressão total de 2,4 Kg/cm².

A composição dos produtos gasosos, resultantes de eventuais reações de hidrogenólise, corresponde razoavelmente à esperada em face da ocorrência dos produtos da reação de aromáticos em C₁₀ e C₁₁, tal como observado na Figura 3. O fato de entre os produtos da reação não terem sido detetados nem as parafinas nem as olefinas de cadeia C₁₀ e C₁₁ pode ser apontado como uma primeira confirmação de um mecanismo reacional em série, de acordo com o esquema simplificado.



De acordo com este esquema, as reações de hidrogenólise ocorreriam depois do fechamento do anel com formação dos aromáticos.

Não foi detetada a formação de isômeros parafínicos.

Tabela 1 - Resultados da desidrogenação do n-dodecano
(P = 2,4 Kg/cm²; H₂/N₂ = 3)

a) H₂/n-C₁₂ = 10

T, °C	W/F ₀ g.min/ml	x (%)					
		OLEF	DIOL	ACID	AC11	AC12	AT
430	0,20	2,57	0,23	—	—	—	—
	0,30	5,87	0,51	0,09	0,14	—	0,23
	0,40	6,67	0,58	0,12	0,16	0,02	0,30
	0,50	7,47	0,64	0,15	0,18	0,03	0,36
	1,0	8,0	0,69	0,19	0,20	0,07	0,46
450	0,33	10,44	0,98	0,31	0,41	0,07	0,79
	0,40	10,67	1,02	0,41	0,44	0,11	0,96
	0,50	11,50	1,11	0,50	0,48	0,14	1,12
	0,68	12,77	1,31	0,65	0,54	0,38	1,57
	1,0	13,97	1,44	0,98	0,74	0,53	2,25
460	0,25	17,75	1,84	1,10	1,04	0,31	2,45
	0,40	17,79	1,85	1,31	1,05	0,49	2,85
	0,60	19,30	2,04	2,09	1,23	0,90	4,22
	0,90	19,29	2,02	2,35	1,14	1,25	4,74

b) H₂/n-C₁₂ = 15

T, °C	W/F ₀ g.min/ml	x (%)					
		OLEF	DIOL	ACID	AC11	AC12	AT
430	0,20	1,99	0,19	—	—	—	—
	0,30	5,06	0,43	0,1	0,1	—	0,2
	0,40	5,78	0,50	0,09	0,11	—	0,2
	0,50	6,49	0,57	0,10	0,15	0,04	0,29
	1,0	7,78	0,67	0,10	0,19	0,04	0,33
450	0,33	8,72	0,82	0,27	0,32	0,04	0,63
	0,40	9,47	0,90	0,32	0,36	0,06	0,74
	0,50	10,21	0,97	0,37	0,40	0,08	0,85
	0,68	11,25	1,12	0,50	0,48	0,17	1,15
	1,0	13,29	1,28	0,65	0,51	0,25	1,41
460	0,25	16,39	1,68	0,82	0,93	0,14	1,89
	0,40	16,27	1,69	1,03	0,96	0,32	2,31
	0,60	18,44	1,91	1,34	1,08	0,49	2,91
	0,90	19,58	2,05	2,16	1,18	1,08	4,42

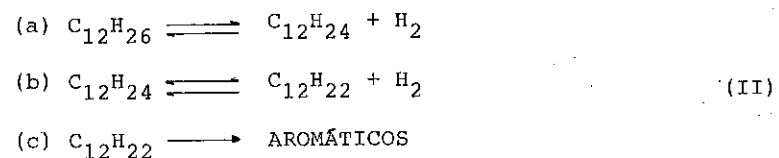
Os dados da Tabela 1 (ver também Figura 4) mostram que, como seria de esperar, a conversão aumenta com a temperatura. Contudo, as altas temperaturas (460°C) o rendimento em olefinas e diolefinas tende a apresentar um máximo, o que é um comportamento característico de um esquema reacional em série.

O aumento da pressão parcial do hidrogênio (aumento da relação $H_2/n-C_{12}$) leva a uma diminuição da conversão, a temperatura constante, o que em princípio seria de se esperar, pois o hidrogênio é um produto das etapas de desidrogenação do esquema (I) e tais etapas são de natureza reversível. Contudo, como se observa, o aumento da pressão parcial do hidrogênio não afeta significativamente a seletividade da reação global, o que pode ser explicado admitindo-se que o principal efeito do hidrogênio é o de variar a grande cobertura da superfície pelo hidrogênio quimisorvido.

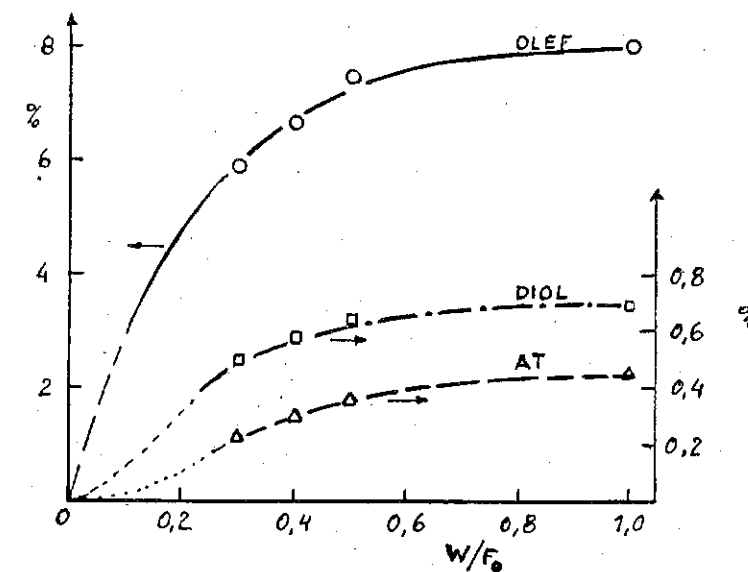
As conversões máximas observadas na desidrogenação do n-dodecano excedem as conversões limites calculadas tendo em consideração o equilíbrio termodinâmico para as reações dodecano \leftrightarrow dodeceno e dodeceno \leftrightarrow dodeca dieno. Este fato mostra que uma das etapas do mecanismo da conversão do dodecano a aromáticos deve ser irreversível, o que é conforme com as hipóteses de Dautzenberg et alii sobre o mecanismo da formação dos aromáticos a partir dos trienos.

Por outro lado, observa-se que a baixas temperaturas o rendimento em aromáticos totais é menor do que em diolefinas, enquanto que a altas temperaturas a situação se inverte. Na faixa operacional estudada, a conversão a mono-olefinas é sempre mais elevada.

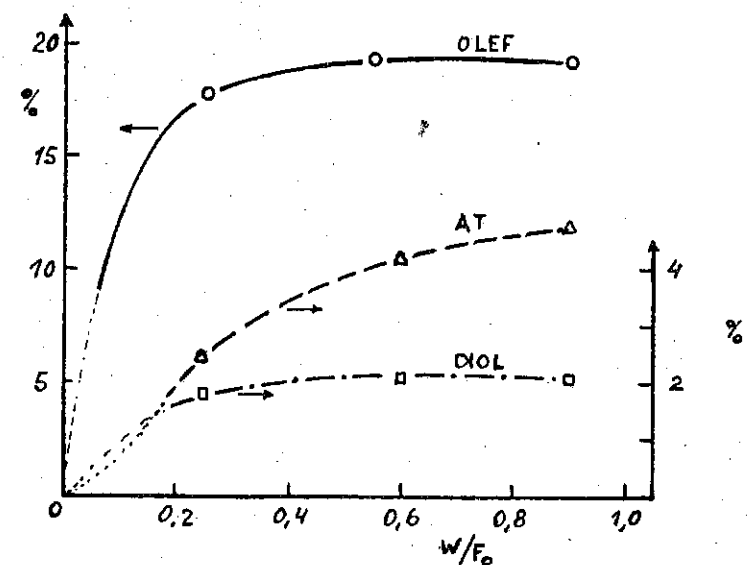
Todas estas observações são compatíveis com o esquema reacional (I) que, pode ser colocado ainda sob a forma:



que coincide com o esquema proposto por Kiperman et alii. A reação (c) ocorre, possivelmente, através da formação de trienos, que originariam rapidamente os aromáticos por fechamento do anel em fase gasosa.



(a) T = 430°C



(b) T = 460°C

 Figura 4 - Concentração dos produtos na desidrogenação do n-dodecano ($P = 2,4 \text{ Kg} \text{ cm}^2$; $H_2/n-C_{12} = 10$)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) DAUTZENBERG et alii, Conversion of n-Hexane over Monofunctional supported and Unsupported Pt Sn Catalysts, Journal of Catalysis, 63, 119-128, 1980.
- (2) MASAI, M. et alii, Dehydrogenation and Hydrogenation Activity of Palladium-Tin-Silica and Nickel-Tin-Silica, Journal of Catalysis, 50, 419-428, 1977.
- (3) MARGITFALVI, J. et alii, Kinetic Study of n-Hexane Conversion over Pt/Al₂O₃ Catalyst, Acta Chimica Hungarica, 119, (2-3), 213-222, 1985.
- (4) LOK, L.K. et alii, Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Dehydrogenation of Isobutane on Platinum-Tin Catalysts, Kinetics and Catalysis, 27 (6), 1184-1189, 1987.
- (5) KIPERMAN, S.L. et alii., Mechanism and Kinetics of Dehydrogenation of Higher n-Paraffins on Promoted Platinum Catalysts. V - Kinetics of Dehydrogenation of n-Undecane and n-Dodecane on Platinum-Tin Catalyst, Kinetics and Catalysis, 25 (3), 497-501, 1984.
- (6) GANGEMI, G.C. et alii, Estudo de Parâmetros Operacionais na Regeneração de Catalisador do Tipo Platina Suportada em Al₂O₃, Anais do 12^o Simpósio Iberoamericano de Catálise, Rio de Janeiro, Vol.1, 633-643, 1990.

6^o SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Ni-Cr/SiO₂
EFEITOS DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO E DA POROSIDADE

. Carla Eponina Hori¹
. Lidia Chaloub³ Dieguez²
. Martin Schmal¹

RESUMO

Foram preparados catalisadores de Ni, Cr e Ni-Cr em duas sílicas com áreas específicas semelhantes, sendo uma porosa e outra não porosa. Os catalisadores foram preparados por impregnação, calcinados a 673, 873 e 1093 K e caracterizados por DRX, TPR e quimissorção de hidrogênio. O suporte poroso favorece a formação de partículas menores, entretanto a adição de cromo quebra os cristallitos de NiO apenas na sílica não porosa. Óxido de cromo é parcialmente reduzido e dificulta a redução do níquel, com aumento da temperatura de calcinação este efeito é intensificado. Entretanto, não foi observado sinterização mas forte interação NiO-CrO₂ ou formação de espinélio destes óxidos com o suporte, diminuindo a quimissorção de hidrogênio com o aumento da temperatura de calcinação.

ABSTRACT

Catalysts Ni, Cr and Ni-Cr were prepared on two different silicas with similar surface areas, one having high porosity and another non-porous. They were prepared by impregnation, calcined at different temperatures from 673 to 1093 K and characterized by DRX, TPR and hydrogen chemisorption. Porous support favors the formation of smaller particles but chromium added to nickel seems to break NiO crystallites in smaller particles only on non-porous support. Chromium oxide is reduced partially and difficults the reduction of nickel when the temperature of calcination is increased. Moreover, no sinterization was observed but a strong interaction between NiO-CrO₂ or spinel formation with support, due to the sharp decrease of hydrogen chemisorption by increase of the calcination temperature.

1. INTRODUÇÃO

O catalisador níquel-cromo é usado industrialmente na hidrogenação catalítica de aldeídos insaturados, visando a formação de álcoois ou aldeídos superiores. O cromo é usado como aditivo no catalisador de níquel suportado em sílica, porém a sua natureza e o efeito que pode causar ao níquel foi motivo de estudo de diferentes

¹ Eng^a Química, M.Sc. - COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química

² Eng^a Química, D.Sc., Professor Adjunto COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química

³ Eng. Químico, Dr.Ing., Professor Titular EQ/COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química

trabalhos (1-5). A ação do cromo depende das interações dos sistemas NiO/SiO_2 , $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ e/ou NiO-CrO_x .

Vários trabalhos mostraram que o tipo e a textura do suporte, a composição química, o método de preparo e as temperaturas de calcinação e redução (4-9) são fatores decisivos na interação precursor-suporte determinando as propriedades do catalisador. O cromo sofre reduções parciais para Cr(III), dependendo das temperaturas de calcinação e de redução (10-12). DIEGUEZ (4) estudou catalisadores Ni-Cr/SiO₂ preparados por impregnação e precipitação, verificando que o método de preparo afeta o efeito do cromo em relação a redutibilidade do níquel.

O objetivo deste trabalho é estudar os efeitos da porosidade do suporte e da temperatura de calcinação nas propriedades dos catalisadores de níquel modificados com óxido de cromo, visando determinar o grau de interação entre níquel e cromo bem como o efeito sobre a dispersão do níquel.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos Catalisadores

A técnica de preparo utilizada foi a impregnação. Para avaliar o efeito da porosidade do suporte duas sílicas foram empregadas, uma não porosa (Aerosil-DEGUSSA) e outra porosa (EP-10 da Lever Industrial). Para garantir que os suportes não se modificariam durante a etapa de calcinação dos catalisadores, eles foram calcinados a 1173 K antes da preparação. Após este tratamento térmico, as duas sílicas apresentaram áreas específicas semelhantes (121 m²/g para Aerosil e 108 m²/g para EP-10) e volume de poros distintos (1,1 cm³/g para EP-10).

Foram preparados catalisadores de níquel, cromo e níquel-cromo a partir de soluções de nitratos com teores metálicos de 10% para níquel e 2% para cromo. No caso da sílica porosa fez-se uma impregnação seca, com volume de solução correspondente ao volume de poros do suporte. Para o suporte não poroso, a preparação foi feita em rotavapor com um volume de solução de 15cm³ por grama de suporte. Os catalisadores foram secos a 383 K por 16 horas e calcinados, com taxa média de aquecimento de 4 K/min, a 673 K por 5 horas. Para avaliar o efeito da temperatura de calcinação, as amostras foram recalcinadas a 873 e 1093 K, com a mesma taxa de aquecimento e o

mesmo tempo após atingida a temperatura final.

2.2. Caracterização dos Catalisadores

2.2.1. Difração de Raios - X (DRX)

As análises de DRX foram feitas após a etapa de calcinação e, portanto, correspondem aos precursores na forma oxidada. A técnica foi utilizada para estimar o tamanho médio dos cristalitos de óxido de níquel, através do alargamento das linhas de difração.

As medidas de difração de raios-X foram feitas em equipamentos Phillips, modelo PW 1130/60, utilizando radiação Co K_α. Para as amostras de cromo utilizou-se uma velocidade de varredura de 2°/min de 10° a 90° (2θ). Nos catalisadores de níquel e níquel-cromo, empregou-se um velocidade de varredura menor (0.5/min) nas raias de maior intensidade de difração do óxido de níquel. Para determinar o alargamento do espectro devido ao instrumento, utilizou-se uma amostra de α - Al₂O₃ (dp = 0.3 μ) nas mesmas condições usadas para os catalisadores de níquel e níquel-cromo. O padrão de correção utilizado é adequado por apresentar grandes cristais e maior intensidade de difração na mesma distância interplanar do pico mais intenso do óxido de níquel.

2.2.2. Redução à Temperatura Programada (TPR)

Na análise de TPR utilizou-se uma mistura de 1.5% de hidrogênio em argônio. A mistura, numa vazão aproximada de 30 cm³/min, passava pelo reator aquecido a uma taxa de 10 K/min com um programador linear de temperatura. Em todas as análises a temperatura era aumentada até completar o perfil de redução.

Para os catalisadores de cromo, calcinados a 673 K, foi feita uma sequência de análise. Inicialmente, reduziu-se com a mistura H₂/Ar utilizando as mesmas condições anteriores. A seguir, procedeu-se uma oxidação com uma mistura 1.5% O₂ em hélio e taxa de aquecimento de 10 K/min até 773 K, mantendo por uma hora nesta temperatura. Terminada a oxidação, realizou-se nova redução com a mistura H₂/Ar nas mesmas condições da primeira redução.

2.2.3. Medidas de Adsorção de H₂ e Grau de Redução

Para a realização destas análises as amostras foram reduzidas "in situ" com hidrogênio puro a 703 K. por 16 horas. As isotermas de H₂

total adsorvido foram medidas, em aparelhagem volumétrica, à temperatura ambiente na faixa de pressão de 5 a 30 cm de Hg. A monocamada foi estimada à pressão nula e a razão estequiométrica $H/Ni = 1$ foi utilizada. Após a determinação da isoterma de H_2 , fez-se vácuo no sistema para proceder a medida do grau de redução. O procedimento consistiu em injetar uma pressão de oxigênio, aquecer a amostra a 773 K e manter nesta temperatura até cessar o consumo de oxigênio.

A determinação do grau de redução requer que a estequiometria do óxido formado seja conhecida. Para o níquel o grau de redução é calculado comparando o consumo de O_2 com a quantidade necessária para oxidar todo níquel a NiO (13). Entretanto, para cromo a estequiometria não é simples podendo ocorrer várias reações (14). Para determinar o grau de redução do níquel nos catalisadores $Ni-Cr/SiO_2$, amostras de referência contendo apenas cromo foram analisadas para descontar o consumo de oxigênio referente à reoxidação do cromo reduzido. Considerou-se a hipótese que a redução do cromo não é alterada na presença do níquel.

3. RESULTADOS

3.1. Difração de Raios- X

As análises de difração de raios-X mostraram apenas as raias características de NiO , óxido de cromo não foi detectado e os suportes utilizados não apresentaram cristalinidade. A Tabela 1 mostra os valores obtidos do tamanho do cristalito de óxido de níquel, calculado nas distâncias interplanares de $2,41 \text{ \AA}$ (intensidade 90) e $2,09 \text{ \AA}$ (intensidade 100) que correspondem aos planos cristalográficos (111) e (200), respectivamente.

Observa-se na Tabela 1 que os diâmetros dos cristalitos de óxido de níquel calculados nos planos cristalográficos (111) e (200) são semelhantes. Este fato é uma indicação que a forma destas partículas é aproximadamente esférica. Verifica-se também, que a temperatura de calcinação pouco modifica o tamanho do NiO nos catalisadores de níquel e níquel-cromo, independente do suporte empregado. Entretanto, para os catalisadores de níquel observa-se diferença nas análises de DRX com a variação de porosidade. Os dados mostram tendência de menor tamanho do cristalito de NiO para níquel suportado em EP-10.

As análises de DRX mostram que a adição de cromo apresenta um efeito distinto de acordo com o suporte empregado. Para os catalisadores suportados em EP-10, a adição de cromo praticamente não modifica o tamanho médio do óxido de níquel em relação ao catalisador de níquel. No entanto, a presença de cromo provoca um decréscimo no tamanho do cristalito para os catalisadores níquel-cromo preparados em sílica Aerosil.

TABELA 1 - Diâmetro do Cristalito de NiO determinado por DRX

SUORTE	CATALISADOR	T_{cal} (K)	$Dp_{NiO(111)}$ (nm)	$Dp_{NiO(200)}$ (nm)
Aerosil	Ni	673	24	25
		873	24	25
		1093	26	27
	Ni-Cr	673	13	15
		873	15	14
		1093	16	13
EP-10	Ni	673	19	20
		873	18	18
		1093	19	17
	Ni-Cr	673	15	15
		873	20	16
		1093	18	15

3.2. Quimissorção de Hidrogênio e Grau de Redução

Os catalisadores de cromo não apresentaram quimissorção de H_2 , indicando que nem o cromo nem os suportes utilizados adsorvem H_2 . Portanto, nos catalisadores de níquel e níquel-cromo foi admitido que a quimissorção de H_2 ocorre apenas nas partículas de níquel.

Nas medidas de grau de redução, os catalisadores de cromo calcinados a 673 K apresentaram valores de redutibilidade muito baixos. O catalisador $Cr/EP-10$ apresentou grau de redução de 7% e o $Cr/Aerosil$ de apenas 4%. Para os catalisadores de cromo calcinados a temperaturas mais elevadas a redução foi desprezível. No cálculo do grau de redução destes catalisadores considerou-se que todo cromo reduzido estava como $Cr(III)$ e na oxidação formou $Cr(VI)$.

A Tabela 2 mostra a quantidade de H_2 total quimissorvido e o grau de redução do níquel nos catalisadores de níquel e

níquel-cromo. Observa-se que a elevação da temperatura de calcinação pouco altera a quantidade de H_2 quimissorvido e o grau de redução dos catalisadores de níquel suportados em Aerosil. Entretanto, para os catalisadores de níquel suportados em EP-10 verifica-se um decréscimo na adsorção de H_2 com aumento da temperatura de calcinação. A sílica porosa favorece uma melhor dispersão da fase metálica, para baixa temperatura de calcinação, mas torna os catalisadores mais sensíveis a tratamentos de calcinação mais severos.

TABELA 2 - Quimissorção total de H_2 e Grau de Redução para os Catalisadores de Níquel e Níquel-Cromo

SUPORTE	T_{cal} (K)	CATALISADORES Ni		CATALISADORES Ni-Cr	
		$H_{2, total}$ ($\mu\text{mol/g}_{cat}$)	% R_{Ni}	$H_{2, total}$ ($\mu\text{mol/g}_{cat}$)	% R_{Ni}
Aerosil	673	56	88	88	68
	873	59	91	60	39
	1093	54	87	33	18
EP-10	673	72	91	74	67
	873	67	88	44	37
	1093	59	86	17	7

A adição de cromo aumenta a quimissorção de H_2 para o catalisador suportado em Aerosil e calcinado a 673 K, em relação ao catalisador de níquel. Quanto ao grau de redução, observa-se que a adição de cromo dificulta a redução do níquel. Com o aumento da temperatura de calcinação a adsorção total de H_2 e o grau de redução decrescem acentuadamente. Esta comparação não pode ser feita quando expressa por massa de níquel reduzido, já que o cromo presente dificulta a quantificação em relação ao H_2 total quimissorvido, pela presença de fração significativa de NiO.

3.3. Redução à Temperatura Programada (TPR)

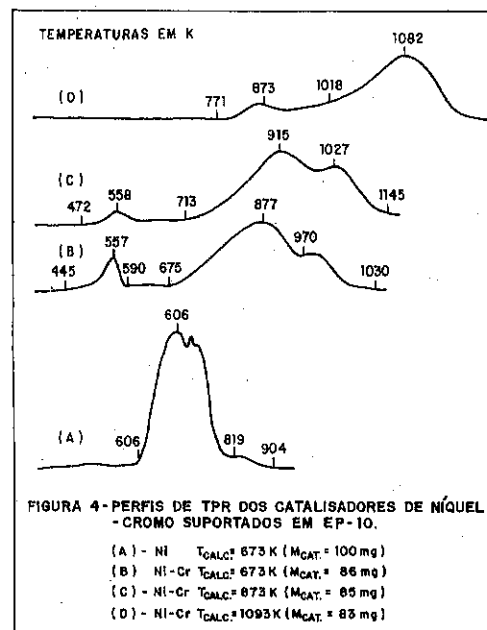
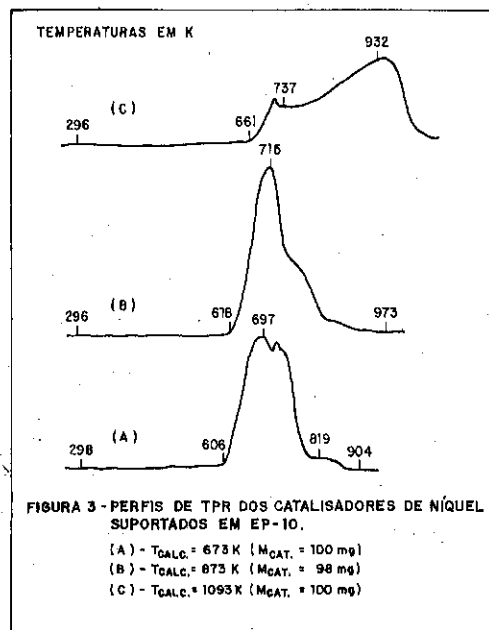
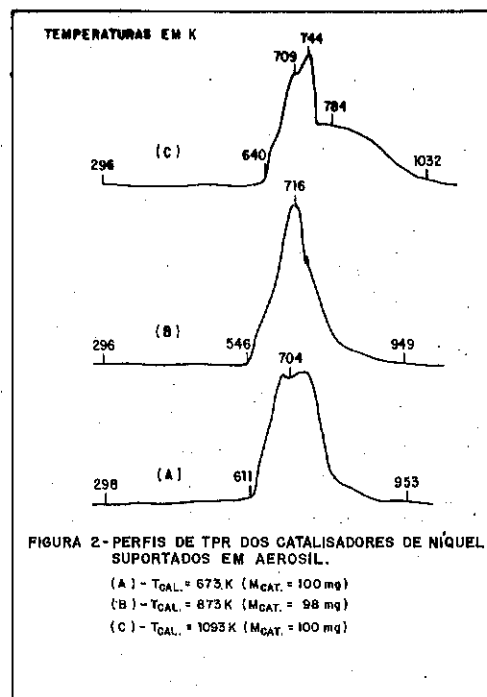
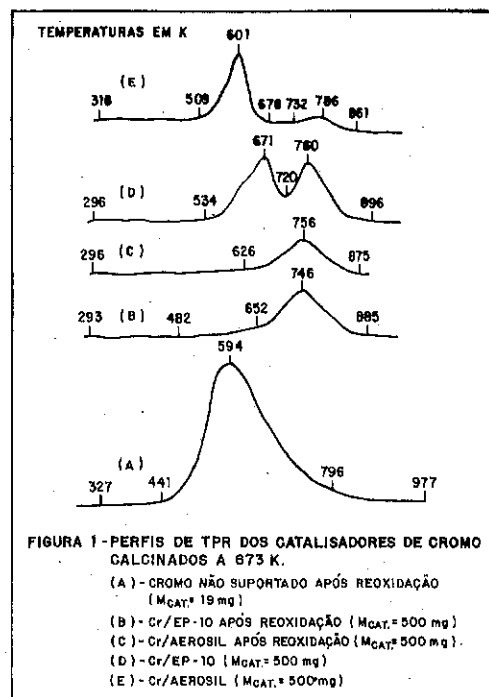
A Figura 1 apresenta os perfis de redução dos catalisadores de cromo preparados em Aerosil e EP-10, calcinados a 673 K, e os perfis da segunda redução após oxidação a 773 K. Além disso, o espectro de óxido de cromo, obtido a partir de sal de nitrato nas mesmas condições de calcinação dos catalisadores, é apresentado como

referência.

Comparando os perfis referentes à primeira redução (D e E da Figura 1), verifica-se que o óxido de cromo suportado em Aerosil apresentou um consumo de H_2 menor do que o suportado em EP-10. Observa-se também que a temperatura de consumo máximo no suporte Aerosil é inferior a do primeiro pico de redução do catalisador suportado em EP-10. Analisando os espectros referentes a redução do cromo após reoxidação a 773 K (perfis A e B da Figura 1), nota-se que a influência do suporte é praticamente eliminada. Os catalisadores de cromo suportados passam a apresentar um único pico de redução com temperatura de consumo máximo em torno de 750 K. Quanto ao óxido de cromo, observa-se também um único pico de redução, porém com temperatura de consumo máximo menor. Como era previsível, o óxido de cromo mostra uma redução mais fácil do que os catalisadores suportados. Os catalisadores de cromo suportados calcinados a 873 e 1093 K não apresentaram redução.

Os perfis de TPR para os catalisadores de níquel suportados em Aerosil e em EP-10 são apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Observa-se que para as temperaturas de calcinação de 673 e 873 K, a variação da porosidade do suporte não acarretou modificações significativas nos perfis de redução. Com a elevação da temperatura de calcinação de 673 para 873 K, nota-se pequenas alterações nos perfis de redução do níquel. A faixa em que a redução ocorre é a mesma e as temperaturas de consumo máximo de H_2 são bastante próximas, mas observa-se pequenas alterações na forma dos espectros. No entanto, para temperatura de calcinação mais elevada, 1093 K, observa-se mudanças significativas na forma dos perfis de redução, a faixa de temperatura em que ocorre a redução é aumentada bem como as temperaturas de consumo máximo. Provavelmente, isto ocorre devido a uma maior interação do precursor com o suporte. Para temperatura de calcinação de 1093 K a dificuldade de redução do níquel suportado em Aerosil é menor do que a do suportado em EP-10, indicando que a sílica porosa favorece uma maior interação com o níquel.

A Figura 4 apresenta os resultados de TPR para os catalisadores níquel-cromo suportados em EP-10, calcinados a diferentes temperaturas, bem como o perfil de redução do níquel calcinado a 673 K como referência. Os perfis de TPR dos catalisadores



Ni-Cr/Aerosil são idênticos aos suportados em EP-10.

A adição de cromo modifica completamente o perfil de TPR em relação ao catalisador de referência Ni/SiO₂. Pode-se notar claramente o alargamento da faixa de temperatura em que ocorre a redução, evidenciando que a adição de cromo dificulta a redução do níquel. Para as temperaturas de 673 e 873 K, observa-se o aparecimento de um pico de redução a temperatura mais baixa, com máximo em torno de 560 K, que provavelmente é devido a redução parcial do cromo. Esta afirmação é baseada no fato de que o TPR da amostra de cromo, calcinada a 673 K, apresenta redução nesta temperatura. Com o aumento da calcinação, o primeiro perfil de consumo de H₂ vai tornando-se menor, até desaparecer para o catalisador níquel-cromo calcinado a 1093 K. Este resultado é consistente com o obtido para os catalisadores de cromo, onde não se observou redução para as temperaturas de calcinação de 873 e 1093 K. Além deste efeito, verifica-se que o uso de temperatura de calcinação mais elevada acarreta em deslocamento dos perfis de redução para temperaturas maiores, mostrando uma maior dificuldade de redução do níquel. Os resultados relatados para Ni-Cr/SiO₂ foram observados tanto para a sílica porosa quanto para a não porosa.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Efeitos da Temperatura de Calcinação e da Porosidade do Suporte

a) Catalisador de Níquel

Os parâmetros modificados na preparação, calcinação e porosidade da sílica, foram acompanhados por técnicas de caracterização que permitem avaliar o efeito das variáveis de preparo nas propriedades do níquel para o precursor oxidado, o perfil de redução e finalmente a fase metálica.

A variação da porosidade do suporte modifica o diâmetro do cristalito de óxido de níquel. O suporte poroso, EP-10, propicia a formação de partículas menores após a etapa de calcinação. Comparando os resultados de TPR para a mesma temperatura de calcinação, observa-se que para calcinação a 673 K bem como a 873 K os perfis de redução são semelhantes. Portanto, a porosidade do suporte pouco interferiu na cinética de redução destes catalisadores. Entretanto, para calcinação a 1093 K observa-se maior dificuldade de redução para o níquel suportado em sílica

porosa. Este resultado sugere que, para temperatura de calcinação elevada a sílica porosa favorece uma maior interação que a sílica não porosa. Verifica-se também que, em condições de calcinação branda, a porosidade modifica o diâmetro de partícula da fase metálica, favorecendo uma melhor dispersão do níquel para o suporte poroso.

A elevação da temperatura de calcinação não altera o tamanho do cristalito de óxido de níquel, independente do suporte utilizado. Os resultados indicam que o aumento da calcinação não ocasionou sinterização do precursor na forma oxidada. CHEN et alii (9) constataram que o cristalito de óxido de níquel cresceu com aumento da temperatura de calcinação de 673 para 873 K, mas a variação diminuiu para valores superiores a 873 K. Os autores mencionaram que para temperaturas mais elevadas de calcinação ocorre maior interação entre o precursor e o suporte diminuindo a sinterização.

Em relação aos resultados de TPR, verifica-se que o aumento da calcinação de 673 para 873 K não leva a modificações significativas nos perfis de redução. Entretanto, para calcinação a 1093 K observa-se modificações na forma do perfil, sendo o efeito mais intenso para o suporte poroso. O resultado mostra que os catalisadores de níquel preparados em EP-10 são mais sensíveis ao aumento da temperatura de calcinação.

O efeito da calcinação na dispersão da fase metálica depende do suporte utilizado. Para níquel suportado em sílica não porosa, o aumento da calcinação não modifica a dispersão do níquel. No entanto, Ni/EP-10 é mais sensível ao aumento da temperatura de calcinação, ocorrendo sinterização da fase metálica. No catalisador Ni/EP-10 a quimissorção de H_2 é maior para calcinação a 673 K, mas com o aumento da temperatura a dispersão diminui igualando-se a obtida para os catalisadores de níquel suportados em Aerosil.

b) Catalisadores de Cromo

Os perfis de TPR das amostras Cr/SiO_2 , calcinadas a 673 K, mostram um efeito marcante do suporte na redução do cromo, no entanto, após reoxidação observa-se que a influência da porosidade é eliminada e as amostras apresentam um único pico de redução. No suporte não poroso verifica-se um pico principal de redução, indicando a predominância de uma espécie de cromo sendo reduzida.

Já para a amostra preparada com EP-10, observa-se dois picos de intensidade semelhante, sugerindo mais de uma espécie de cromo. Portanto, o uso de suportes com e sem poros propicia a formação de diferentes precursores. Este resultado difere do obtido para os catalisadores de níquel, onde, para calcinação branda, a variação de porosidade não leva a modificações significativas nos perfis de redução. Outros autores, como DIEGUEZ (4) e EHRRHARDT (12), relataram a obtenção de diferentes estados de oxidação para amostras Cr/SiO_2 .

As medidas de grau de redução das amostras de cromo calcinadas a 673 K, realizadas em aparelhagem volumétrica, mostram que a redução do cromo em EP-10 é maior do que a amostra suportada em Aerosil. Este resultado confirma o maior consumo de H_2 , verificado por TPR, para a amostra Cr/EP-10 em relação a Cr/Aerosil. No entanto, para as amostras calcinadas a 873 e 1093 K não ocorre redução do cromo, independente do suporte utilizado. O resultado obtido é consistente com dados da literatura (10, 11) para catalisadores de cromo com teores entre 1 e 9% e calcinação na faixa de 573 a 873 K. Os autores verificaram que a elevação da temperatura de calcinação acarreta em aumento da presença de Cr (III). Sabe-se também, que a redução com hidrogênio de Cr(III) não é termodinamicamente favorecida a 673 K (15). Portanto, neste trabalho as amostras calcinadas a 873 e 1093 K não apresentaram redução porque o estado de oxidação predominante do precursor é Cr(III).

c) Catalisadores Níquel-Cromo

O tamanho do cristalito de óxido de níquel nos catalisadores níquel-cromo é semelhante para os suportes poroso e não poroso. Verifica-se também, que a porosidade da sílica não provoca modificação nos perfis de redução dos catalisadores Ni-Cr/ SiO_2 . A porosidade do suporte altera a quantidade de hidrogênio quimissorvido nos catalisadores níquel-cromo. Observa-se que no suporte não poroso a quimissorção de hidrogênio é maior, para uma dada temperatura de calcinação.

O aumento da temperatura de calcinação não altera o tamanho do cristalito de óxido de níquel. Este efeito é observado independente da porosidade do suporte, e é uma indicação que a variação na calcinação não acarreta em sinterização do precursor na forma oxidada para o sistema Cr/SiO_2 . O grau de redução dos

catalisadores Ni-Cr/SiO₂ mostram que o aumento da temperatura de calcinação de 673 para 873 K não modifica a faixa de temperatura em que ocorre a redução. No entanto, para calcinação a 1093 K a forma do perfil é alterada e a faixa de temperatura de redução é deslocada para valores mais elevados. Este comportamento também foi observado para os catalisadores Ni/SiO₂.

4.2. Efeito do Cromo nas Propriedades Texturais do Níquel

Os resultados mostram que com a adição de cromo o tamanho dos cristalitos de NiO diminui em relação ao Ni/Aerosil, mas em EP-10 não se altera. Consequentemente, o efeito do cromo de partir os cristalitos de NiO em partículas menores depende do suporte. Com o aumento da temperatura de calcinação o tamanho dos cristalitos não se altera, mostrando que não ocorre sinterização do precursor na forma oxidada. Por outro lado, a redução do óxido de níquel sofre alterações com a adição de cromo e o efeito é intensificado com o aumento da temperatura de calcinação. A quimissorção de H₂ do catalisador com cromo calcinado a 673 K cresce em relação ao catalisador de níquel, confirmando a hipótese que o cromo quebra os cristalitos de níquel formando núcleos menores, e consequentemente aumentando a dispersão. O grau de redução e a quimissorção de H₂ decrescem drasticamente com o aumento da temperatura de calcinação indicando duas possibilidades: maior interação NiO-CrO_x ou formação de espinélio desses óxidos com o suporte. A última hipótese é reforçada pela maior dificuldade de redução e pelo fato da sinterização do NiO ser desprezível com a presença do cromo.

5. CONCLUSÕES

As conclusões mais significativas são relatadas a seguir:

- O uso de suportes com ou sem poros, na preparação dos catalisadores de cromo calcinados a 673 K, propicia a formação de precursores diferentes. Para as temperaturas de calcinação de 873 e 1093 K não ocorre redução do cromo.

- As análises de DRX das amostras Ni/SiO₂ mostram que o suporte poroso, EP-10, favorece a formação de cristalitos menores de NiO que a sílica não porosa.

- A variação da porosidade e o aumento da calcinação de 673 para 873 K não modificam os perfis de redução dos catalisadores de níquel. No

entanto, para calcinação a 1093K níquel em Aerosil é

mais fácil de

reduzir que em EP-10.

- Os parâmetros alterados na preparação dos catalisadores de níquel não modificaram o grau de redução.

- A adição de cromo diminui o cristalito de NiO para os catalisadores suportados em Aerosil, mas praticamente não se observa alterações para os suportados em EP-10.

- A redução do níquel diminui com a presença de cromo, e o efeito é acentuado com aumento da calcinação.

- Cromo aumenta a dispersão do níquel para o catalisador suportado em Aerosil e calcinado a 673 K.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MARGINEAU, P. e OLARIU, A., Journal of Catalysis 8, 359-367, 1967.
- SZILAGYI, T. et alii, Applied Catalysis 11, 235-250, 1984.
- BONNIER, J.M. et alii, Applied Catalysis 42, 285-297, 1988.
- DIEGUEZ, L.C., Tese de Doutorado COPPE/UFRJ, 1988.
- HORI, C.E., Tese de Mestrado COPPE/UFRJ, 1990.
- COSYNS, J. et alii, Preparation of Catalysis I, 459-468, 1976.
- TURLIER, P. et alii, Applied Catalysis 19, 287-300, 1985.
- MUSTARD, D.G. e BARTHOLOMEW, C.H., Journal of Catalysis 67, 186-206, 1981.
- CHEN, I. et alii, Industrial and Engineering Chemistry Research 27, 926-929, 1988.
- CIMINO, A. et alii, Journal of Catalysis 45, 316-325, 1976.
- BEST, S.A. et alii, Journal of Catalysis 47, 292-299, 1977.
- EHRHARDT, K. et alii, Applied Catalysis 17, 23-45, 1985.
- BARTHOLOMEW, C.H. e FARRAUTO, R.J., Journal of Catalysis 45, 41-53, 1976.
- GROENEVELD, C. et alii, Journal of Catalysis 59, 153-167, 1979.
- ANDERSON, J. R., Structure of Metallic Catalysis, Academic Press Inc., New York, 1975.

6^o SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE Pd/CeO₂ SUPTADOS EM Al₂O₃

- Robson de Souza Monteiro¹
- Fábio Bellot Noronha²
- Lídia Chaloub Dieguez³
- Martin Schmal⁴

RESUMO

Foram preparados catalisadores de Pd/CeO₂ suportados em Al₂O₃. Estes foram caracterizados por TPR, DRX e quimissorção de H₂. A dispersão do Pd diminui com a adição do CeO₂. São discutidas hipóteses de aglomeração e recobrimento das partículas de Pd durante a preparação do catalisador. Um efeito mútuo de promoção na redução de Pd e CeO₂ devido a interação Pd-CeO₂ foi observado. O grau de interação do sistema Pd-CeO₂-Al₂O₃ é dependente do teor de CeO₂ e do método de preparação dos catalisadores.

ABSTRACT

Al₂O₃-supported Pd/CeO₂ catalysts were prepared and characterized by TPR, XRD and H₂ chemisorption. Pd dispersion decreased with CeO₂ addition. Agglomeration and recovering of the Pd particles are hypothesis proposed. A reciprocal effect due Pd-CeO₂ interaction in the reduction of Pd and CeO₂ was observed. The interaction level in the Pd-CeO₂-Al₂O₃ system is a function of CeO₂ amount and catalysts preparation method.

INTRODUÇÃO

O emprego de catalisadores para o controle de poluentes provenientes da exaustão de veículos tem se difundido através do mundo e torna-se indispensável a medida que legislações ambientais restritas são aprovadas (1,2). O Brasil se insere neste contexto com a utilização de conversores catalíticos nos automóveis novos em um futuro breve (3).

Metais nobres (Pt, Pd e Rh) são os principais componentes dos catalisadores automotivos e óxidos de terras raras são utilizados como promotores, estabilizantes, dispersantes e ativadores. Óxido de cério (CeO₂) é largamente usado devido a sua capacidade de aumentar e estabilizar a dispersão metálica, de melhorar a estabilidade térmica do suporte e de promover a reação de deslocamento de gás de síntese e

¹Eng. Químico, aluno de M.Sc. do PEQ-COPPE/UFRJ

²Eng. Químico, aluno de D.Sc. do PEQ-COPPE/UFRJ

³Eng. Química, D.Sc., Profa. Adjunta PEQ-COPPE/UFRJ

⁴Eng. Químico, Dr. Ing., Prof. Titular EQ e PEQ-COPPE/UFRJ

o armazenamento de oxigênio (1,4-5).

Summers & Ausen (4) verificaram que a interação do CeO₂ com metais nobres afeta bastante a quimissorção de H₂ em catalisadores suportados. Enquanto para os catalisadores de Pt a dispersão diminui com o aumento do teor de CeO₂, a dispersão do Pd é independente da quantidade adicionada. Comportamento diferente é observado por Duplan & Praliud (6), onde a dispersão do Pd varia com a concentração do CeO₂. Quando se utiliza CeO₂ como suporte torna-se difícil a determinação das propriedades de quimissorção dos metais devido a forte participação do suporte (6,7).

Por outro lado, a redução do CeO₂ é bastante facilitada pela presença de metais nobres. A formação de óxidos de Ce não estequiométrico (CeO_x), CeAlO₃ e Ce₂O₃ são observados em catalisadores de CeO₂/Al₂O₃ reduzidos (8). Pd e Pt ajudam na formação do CeAlO₃ durante a redução a temperatura elevada (9,10). Espécies superficiais de CeO₂ se reduzem mais facilmente na presença de metais nobres (1,5).

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da concentração de CeO₂ e das condições de preparo no grau de redução e na dispersão dos catalisadores Pd/CeO₂ suportados em Al₂O₃ empregando as técnicas de redução à temperatura programada (TPR), quimissorção de H₂ e difração de raio-X (DRX).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Preparação do Catalisador

Prepararam-se catalisadores de CeO₂/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ e Pd/CeO₂/Al₂O₃, contendo 1% em peso de Pd e 3 ou 20% em peso de CeO₂. Foi utilizado como suporte uma γ -Al₂O₃ (Harshaw 3996R) previamente moída (-200+270 mesh) e calcinada a 1073 K por 4h. Após este tratamento, o suporte apresentou uma superfície específica de 146m²/g e volume de poros de 0,80cm³/g.

Os catalisadores de CeO₂/Al₂O₃ foram preparados a partir da impregnação seca do suporte por uma solução de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. Posteriormente foi feita a secagem a 393 K por 18h e calcinação a 773 e 1073 K. No caso dos catalisadores de Pd/CeO₂/Al₂O₃ utilizou-se dois

procedimentos de preparação: impregnação sucessiva e coimpregnação. No primeiro, parte dos catalisadores $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, obtidos anteriormente, sofreram reimpregnação com uma solução ácida de PdCl_4^{2-} . Em seguida foram secos a 393 K por 18h e calcinados a 773 K. No último, o catalisador foi preparado, a partir dos mesmos precursores de CeO_2 e Pd, por coimpregnação a seco e calcinação a 773 K. Finalmente obteve-se um $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por impregnação a seco do suporte e calcinação a 773 K. A tabela 1 mostra os catalisadores preparados, com seus valores nominais de Pd e CeO_2 , bem como a metodologia empregada na preparação.

TABELA 1 - Percentagens (em peso) de Pd e CeO_2 nos catalisadores preparados e os métodos de preparação empregados.

CATALISADOR	Pd (% em peso)	CeO_2 (% em peso)	Tcal. ¹ (K)	Método de preparação
C1	—	3	773	impreg. a seco
C2	1	3	773	impreg. sucessiva
C3	—	20	773	impreg. a seco
C4	1	20	773	impreg. sucessiva
C5	—	20	1073	impreg. a seco
C6	1	20	1073	impreg. sucessiva
C7	1	—	773	impreg. a seco
C8	1	3	773	impreg. sucessiva

¹As temperaturas de calcinação apresentadas são referentes a calcinação intermediária.

co-impregnação

Caracterização

TPR e Quimissorção de H_2

Os catalisadores foram reduzidos pela passagem de um gás redutor, uma mistura de 1,3 % (em vol.) de H_2 em argônio, previamente purificado pela passagem através de um catalisador Pd/C e sobre peneira molecular. A mistura, numa vazão de $30\text{cm}^3/\text{min.}$, passou através de um reator aquecido a uma taxa de 10 K/min. Utilizou-se 1g de catalisador, com exceção do catalisador C4, que foi empregado 0,5g devido a dificuldade de se obter um perfil de redução compatível com os demais obtidos. Os perfis de redução foram obtidos a 1073 K.

Para a medida de quimissorção de H_2 empregou-se o método frontal, após redução a 773 K dos catalisadores $\text{Pd}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$,

utilizando-se a mesma mistura $\text{Ar}-\text{H}_2$ e aparelhagem do TPR (11). A quimissorção foi conduzida a 343 K para evitar a formação de β -hidreto de paládio (12). A quantidade de H_2 irreversivelmente adsorvido foi medido segundo metodologia descrita em (13) para calcular a dispersão do paládio, tendo sido adotada a razão $\text{H}/\text{Pd}_s = 1$ (Pd_s = átomos superficiais).

Difração de raio-X (DRX)

As análises por difração de raio-X foram obtidas a partir de um gerador Philips PW 1360/00. Empregou-se radiação de $\text{CrK}\alpha$ na região de 2θ entre 20 e 100° .

RESULTADOS

Redução a temperatura programada (TPR)

Os perfis de redução dos catalisadores de Pd, 3% CeO_2 , Pd-3% CeO_2 e o coimpregnado suportados em Al_2O_3 que sofreram calcinação intermediária de 773 K, são apresentados na figura 1.

O catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C7) não apresentou nenhuma redução a temperatura ambiente, diferente do observado em catalisadores de Pd suportados (14). Observa-se um pico, com máximo de redução em 437 K, correspondente a redução do PdO. Nota-se, também, a existência de dois picos negativos acima de 515 K, que podem ser atribuídos a dessorção de H_2 adsorvido na fase metálica reduzida e do suporte devido ao fenômeno de "spillover" (15,16).

O perfil de TPR do catalisador 3% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C1) mostra que a redução do CeO_2 suportado é difícil, iniciando-se a uma temperatura elevada (591 K) e apresentando um consumo máximo de H_2 a ≈ 873 K.

Os catalisadores Pd-3% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C2 e C8) apresentam, em seus perfis de redução, um consumo máximo de H_2 em torno de 370 e 450 K, correspondentes a redução de PdO. O catalisador coimpregnado (C8), apresenta ainda, uma redução a temperatura ambiente do paládio. O catalisador C2, impregnado sucessivamente, apresenta após redução do PdO um consumo de H_2 a 534 e 643 K referentes a redução de CeO_2 . É observado um pico de redução também relativo ao CeO_2 acima de 773 K em ambos catalisadores. Observa-se a presença de pequenas dessorções de H_2 em torno de 700 K.

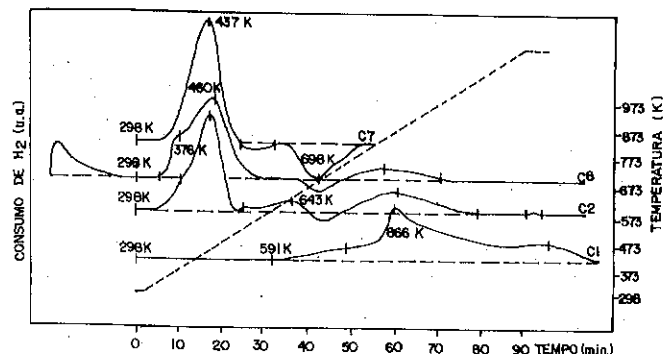


Figura 1- Perfis de redução dos catalisadores Pd, Pd-3% CeO₂ (co-impregnado e reimpregnado) e 3% CeO₂ suportados em Al₂O₃ calcinados a 773K.

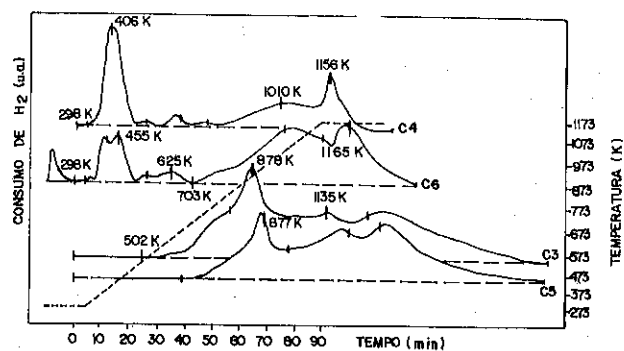


Figura 2- Perfis de redução dos catalisadores Pd-20% CeO₂ e 20% CeO₂ suportados em Al₂O₃ calcinados a 773 e 1073K.

Os perfis de redução dos catalisadores contendo 20%CeO₂, Pd-20%CeO₂ suportados em Al₂O₃ que sofreram calcinação intermediária de 773 e 1073 K são apresentados na figura 2.

Os catalisadores de 20%CeO₂ (C3 e C5), calcinados em temperaturas diferentes, não apresentaram diferenças significativas na forma dos perfis de redução. Observa-se, para o catalisador C5, calcinado a 1073 K, um pequeno deslocamento dos máximos para a região de temperatura mais alta em relação ao calcinado a 773K (C3). Uma estrutura complexa com vários picos de consumo de H₂ (≈ 773, 873, 1123 e acima de 1163 K) é observado em ambos catalisadores.

Em relação aos catalisadores de Pd/20%CeO₂/Al₂O₃, os perfis de redução são bem diferentes. O catalisador C4, calcinado a 773 K, apresenta um máximo a 406 K, atribuído a redução de PdO, enquanto nesta faixa de temperatura o catalisador C6, calcinado a 1073 K, apresenta dois picos a 366 e 428 K. Uma redução a temperatura ambiente é observado somente no catalisador C6, relativo a redução de paládio. Os dois catalisadores apresentaram consumo de H₂ atribuído a redução de CeO₂ a 534 e 646 K e em temperaturas mais altas, acima de 1023 K.

Quimissorção de hidrogênio

A dispersão metálica, bem como a quantidade de H₂ adsorvido irreversivelmente são mostrados na tabela 2. É importante ressaltar que durante o trabalho não foi verificado a quimissorção de H₂ irreversível nos catalisadores CeO₂/Al₂O₃, na faixa de concentração empregada.

Observa-se que a adição de CeO₂ provoca uma forte queda da dispersão, independente do teor de CeO₂ e da temperatura de calcinação. Entretanto, essa queda é mais acentuada nos catalisadores com 20%CeO₂, calcinado a 773 ou 1073 K (C4 e C6). Verifica-se, também, que o catalisador coimpregnado (C8) apresenta uma dispersão menor do que aquele preparado por impregnação sucessiva (C2).

Difração de raio-X (DRX)

Na análise de difração de raio-X percebeu-se a presença de CeO₂, PdO e γ-Al₂O₃. A figura 3 mostra o difratograma do catalisador C4. Apesar da baixa intensidade do pico relativo ao PdO, a partícula

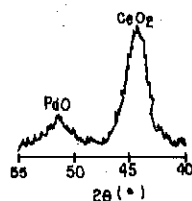


Figura 3 - Difratograma do catalisador Pd-20% CeO₂/Al₂O₃ (C4) calcinado a 773K.

tem um tamanho suficientemente grande que se torna perceptível pela análise de DRX. Não observou-se a presença de nenhuma outra espécie, fruto da interação do Pd-CeO₂-Al₂O₃, durante a preparação do catalisador.

TABELA 2 - Quimissorção de H₂ irreversível e dispersão metálica

CATALISADOR	H ₂ irreversível (μmoles/mg Pd)	Dispersão metálica (%)
C2	2,14	46
C4	1,04	20
C6	1,05	22
C7	2,91	62
C8	1,54	33

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Dois mecanismos complementares poderiam ser propostos na tentativa de elucidar os resultados obtidos. O primeiro seria uma provável aglomeração das partículas do Pd durante o preparo do catalisador. Na preparação, o precursor de Pd seria depositado sobre a alumina, e também sobre o CeO₂, previamente impregnado. Considerando-se que a interação do precursor de Pd com o CeO₂ seja menor do que

com a Al₂O₃, haveria maior facilidade de crescimento das partículas durante a calcinação.

O argumento apresentado acima pode ser confirmado comparando-se os perfis de redução do catalisador Pd/Al₂O₃ (C7) com os catalisadores Pd/3%CeO₂/Al₂O₃ (C2 e C8), figura 1. Observa-se uma maior facilidade de redução do Pd, como constatado pela presença de dois picos de redução a 370 e 450 K, nos catalisadores ré e coimpregnado (C2 e C8). O segundo pico, comparando-se com o TPR do catalisador C7, pode ser atribuído a redução do PdO em contato com a alumina, enquanto o primeiro corresponderia a redução do PdO depositado sobre o CeO₂ e, portanto, com menor interação com o suporte. A maior facilidade de redução do PdO em contato com o CeO₂ seria mais acentuada no catalisador C8 (coimpregnado), como pode ser observado pela redução a temperatura ambiente. Neste catalisador coimpregnado, a deposição concomitante de paládio e cério facilitaria um maior contato entre ambos. Logo, o grau de interação Pd-CeO₂ seria maior do que no catalisador C2.

O mecanismo de aglomeração, também justificaria a forte queda da dispersão do paládio, verificada com o aumento do teor de cério (tabela 2). A análise por DRX demonstrou a presença de cério somente como CeO₂, após a etapa de calcinação. O sinal de baixa intensidade de Pd em sua forma oxidada (figura 3) do catalisador Pd/20%CeO₂/Al₂O₃ (C4) leva a concluir que apesar da baixa concentração (1%), a partícula tem tamanho suficiente para detecção por raio-X. Esse resultado é interessante, uma vez que a hipótese levantada para justificar os resultados de dispersão, leva em consideração o crescimento das partículas de Pd por aglomeração, facilitada pela presença de CeO₂.

Os resultados de dispersão de metais nobres suportados em Al₂O₃ contendo CeO₂ apresentados na literatura são divergentes entre si. Trabalhando com Pt e Pd, Summers & Ausen (4) observaram que a capacidade de quimissorção de H₂ da Pt cai a medida que CeO₂ é adicionado. Em relação ao Pd, a dispersão não se altera na faixa do teor de CeO₂ utilizado (0-13%). Em função dos resultados disponíveis, eles discutiram a possibilidade de aglomeração das partículas de Pt durante o preparo, sem contudo afirmar de maneira conclusiva.

Dupland & Praliaud (6), estudando catalisadores de Pd/CeO₂,

afirmaram que a dispersão do Pd é promovida e estabilizada pelo CeO_2 . Entretanto, para os catalisadores de $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, os autores obtiveram resultados contraditórios. Enquanto nos catalisadores contendo 8% de cério, verificaram uma queda na dispersão, em presença de maiores teores de cério (14%), observaram um forte aumento. Nenhuma justificativa foi dada para estes resultados. Cabe ressaltar que a determinação da dispersão de metais nobres quando suportados em CeO_2 é bastante difícil, devido a forte participação do suporte na quimissorção de gases normalmente utilizados (7).

Um comportamento complexo, com a presença de vários picos de redução, nos TPRs dos catalisadores $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C1, C3 e C5), figuras 1 e 2, têm sugerido que diferentes fases de CeO_2 estariam presentes, tendo distintas temperaturas de redução e portanto formando diferentes espécies reduzidas. Precursor de CeAlO_3 , pequenos cristais de CeO_2 não detectáveis por DRX e partículas grandes de CeO_2 foram identificados por Shyu et al. (8-10). Durante a redução estas fases formariam óxidos de Ce não-estequiométrico (CeO_x), CeAlO_3 e Ce_2O_3 . A presença ou não destas espécies está relacionado com o teor de CeO_2 empregado (8). Logo, o surgimento de picos adicionais de redução nos perfis dos catalisadores C3 e C5 (20% CeO_2) em relação ao C1 (3% CeO_2) seria explicada pelos argumentos descritos acima.

De acordo com o trabalho de Yao & Yu Yao (5), um ombro verificado a 773 K nos catalisadores C1, C3 e C5, é atribuído a ânion oxigênio de cério superficial sendo reduzido a esta temperatura. Ânions oxigênio de cério "bulk" encontrariam maior dificuldade e se reduziriam a ≈ 873 K, também observado em todos catalisadores $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Em temperaturas acima de 1073 K haveria redução de ânions de oxigênio compartilhados na interface cério-alumina (≈ 1123 K) e formação de Ce_2O_3 , acima de 1163 K.

Analisando ainda os perfis de redução dos catalisadores, figuras 1 e 2, percebe-se que a redução do CeO_2 é facilitada pelo Pd. Nota-se nos TPRs dos catalisadores C2, C4, C6 e C8 que os ânions de oxigênio de cério superficial presente nos catalisadores $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se reduziram a temperatura mais baixa (≈ 534 e 643 K) na presença de Pd. Harrison et alii. (1) verificaram que Pd, Pt e Rh facilitam a redução de espécies superficiais de CeO_2 . O mesmo resultado foi publicado por Shyu et alii. (8,9). Portanto nos catalisadores $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, um efeito mútuo de promoção estaria ocorrendo.

O segundo mecanismo baseia-se no recobrimento das partículas de Pd pelo CeO_2 durante a coimpregnação. Este mecanismo explicaria a menor dispersão do catalisador coimpregnado (C8) em relação ao catalisador impregnado sucessivamente (C2). Seria possível, então, a presença de quatro regiões distintas: uma com partículas de Pd sobre o suporte, Pd sobre o CeO_2 , CeO_2 recobrindo totalmente ou parcialmente o Pd e finalmente CeO_2 sobre o suporte.

As diferentes temperaturas de calcinação, 773 e 1073 K, empregadas na preparação dos catalisadores contendo 20% CeO_2 (C4 e C6), não afetaram os resultados de quimissorção de H_2 . Os catalisadores apresentaram dispersão metálica praticamente idênticas, tabela 2. No entanto, quando os perfis de TPR são analisados, percebe-se que o Pd é mais facilmente reduzido no catalisador C6, figura 2. A maior temperatura de calcinação possibilitou uma maior interação $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, permitindo que o Pd se comportasse como uma partícula isolada, reduzindo-se mais facilmente sem influência do suporte. A maior interação $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ provoca o deslocamento dos perfis de redução para região de maior temperatura do catalisador C5, calcinado a 1073 K, em relação ao C3, calcinado a 773 K, devido a maior dificuldade de redução do cério.

CONCLUSÃO

Dois mecanismos complementares, aglomeração e recobrimento das partículas de Pd, são propostos para explicar os resultados obtidos. A menor interação do Pd- CeO_2 em relação ao Pd- Al_2O_3 permitiria o crescimento das partículas durante o preparo do catalisador. O mecanismo de recobrimento em combinação com o mecanismo de aglomeração justificaria a menor dispersão do Pd no catalisador coimpregnado (C8).

Um efeito mútuo de promoção na redução do Pd e CeO_2 é observado devido a interação Pd- CeO_2 . O grau de interação do sistema Pd- $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ é dependente da presença ou não de CeO_2 , de sua concentração e do método de preparação empregado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - HARRISON, B. et al., *Platinum Metals Rev.*, 32, (2), 73-83, 1988.
- [2] - HEGEDUS, L.L. & GUMBLETON, J.J., *CHEMTECH*, outubro de 1980.
- [3] - *Jornal do Brasil*, Caderno Cidade, 2 de maio de 1991.
- [4] - SUMMERS, J.C. & AUSEN, S.A., *Journal of Catalysis* 58, 131-143, 1979.
- [5] - YAO, H.C. & YU YAO, Y.F., *Journal of Catalysis* 86, 254-265, 1984.
- [6] - DUPLAN, J.C. & PRALIAUD, H., *Applied Catalysis*, 67, 325-335, 1991.
- [7] - LEVY, P.J. & PRIMET, M., *Applied Catalysis*, 70, 263-276, 1991.
- [8] - SHYU, J.Z. et al., *Journal of Physics Chemistry*, 92, 4964-4970, 1988.
- [9] - SHYU, J.Z. et al., *Journal of Catalysis* 114, 23-33, 1988.
- [10] - SHYU, J.Z. & OTTO, K., *Journal of Catalysis* 115, 16-23, 1988.
- [11] - NORONHA, F.B., *Tese de Mestrado*, COPPE/UFRJ, 1989.
- [12] - ABEN, P.C., *Journal of Catalysis* 10, 224-229, 1968.
- [13] - SILVA, P.N., *Applied Catalysis*, 54, 203- , 1989.
- [14] - NORONHA, F.B. et alii, *Anais do 5º Seminário Brasileiro de Catalise*, Guarujá, S.P., 315-324 (1989)
- [15] - HUANG, Y.J. et al., *Journal of Catalysis* 111, 59-66, 1988.
- [16] - ANDERSON, J.R. et al, *Journal of Catalysis* 57, 458-475, 1979.

6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

TESTE DE CATALISADORES PARA A OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO E DECOMPOSIÇÃO DE CICLOEXIL-HIDROPERÓXIDO

- Edilberto Augusto de C. Neto¹
• Willibaldo Anéas Franco Júnior²

RESUMO

São apresentados a metodologia utilizada e os resultados obtidos em testes de catalisadores nas reações de oxidação de Cicloexano (CHEX) e da decomposição do Cicloexil-hidroperóxido (CHHP) realizados na NITROCARBONO S.A. A oxidação não catalisada, onde há um incremento na concentração do CHHP, produto intermediário, e a sua decomposição catalítica a baixa temperatura, mostram-se como a melhor rota para a produção de Cicloexanol (Anol) e Cicloexanona (Anona).

ABSTRACT

The procedures and results of catalysts tests on the Cyclohexane (CHEX) oxidation and Cyclohexil-hydroperoxide (CHHP) decomposition reactions are presented. The non-catalyzed oxidation, in which a higher CHHP (intermediate product) concentration is achieved, and the low temperature catalytic decomposition were found to be the best route for the production of Cyclohexanol (Anol) and Cyclohexanone (Anone).

1. INTRODUÇÃO

A ϵ -Caprolactama, matéria prima para a produção de Nylon-6, pode ser obtida comercialmente a partir de Fenol, Cicloexano (CHEX) ou Tolueno.[1]

Três processos são comercialmente usados para a oxidação com ar de CHEX:

1. Oxidação em presença de um sal solúvel de cobalto para produção de uma mistura de Cicloexanol (Anol) e Cicloexanona (Anona);
2. Oxidação não catalítica ao intermediário Cicloexil-hidroperóxido (CHHP) e decomposição do CHHP a Anol e Anona;
3. Oxidação em presença de Ácido Bórico e hidrólise do éster formado a Anol.[1]

Na NITROCARBONO S.A., única produtora nacional de Caprolactama, CHEX é oxidado a Anol e Anona na presença de Octoato de Cobalto.

A oxidação se dá a 160° C, 10 bar e 1 ppm de Cobalto em quatro reatores gás/líquido agitados de 35 m³ cada. Um pós-reator não aerado de 40 m³, em série, é usado para converter o CHHP ainda presente no oxidado. A conversão global de cicloexano é de 4.0% com uma seletividade molar a Anol e Anona de 75% [2]. O Anol formado é posteriormente desidrogenado a Anona. As etapas seguintes do processo

1 Engenheiro Químico, Divisão de P & D - Nitrocarbano S. A. - Camaçari - Ba.

2 Químico, Divisão de P & D - Nitrocarbano S. A. - Camaçari - Ba.

consistem na oximação da Anona a Cicloexanona-oxima em presença de Fosfato de Hidroxilamina e posterior rearranjo de Beckman a Caprolactama.[3]

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

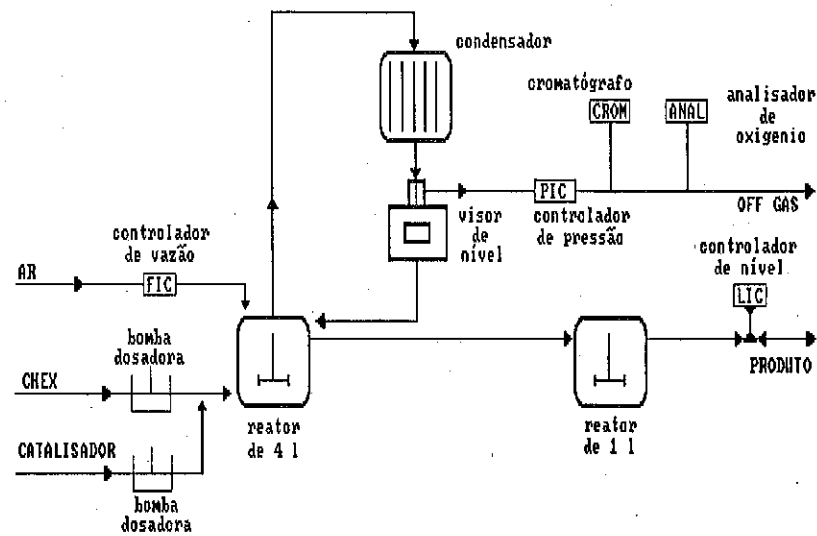
Dois sistemas experimentais foram montados:

1 - OXIDAÇÃO DE CHEX

Uma unidade de bancada contínua (Fig. 1) foi concebida para tentar simular a planta industrial, consistindo de:

- Um reator "Autoclave Engineers" de 4 l onde se processava a reação de oxidação;
- Um reator "Autoclave Engineers" de 1 l instalado em série ao de 4 l, que funcionava como pós-reator;
- Sistema de controle automático de temperatura, pressão, nível e vazão mássica de ar de alimentação;
- Bombas dosadoras de carga fresca de CHEX e catalisador;
- Cromatógrafo e analisador de Oxigênio para "off gas", ambos "on-line".

Fig. 1 - Esquema da unidade de bancada contínua para teste de catalisadores para a reação de oxidação de CHEX.



As condições empregadas nos testes foram:

	reator 4 l	reator 1 l
Temperatura (°C)	163.	163.
Pressão (bar)	10.5	10.5
Tempo de Residência (min)	22.	8.6
Agitação (rpm)	2000.	1500.
Carga de CHEX (g/min)	70.7	-
Carga de ar (NI/min)	3.8	-

A duração de cada teste foi de 12 horas com amostragem a cada 30 minutos de "off gas" e a cada 3 horas do líquido dos reatores. As amostras eram analisadas pelos métodos convencionais de via úmida e cromatografia.

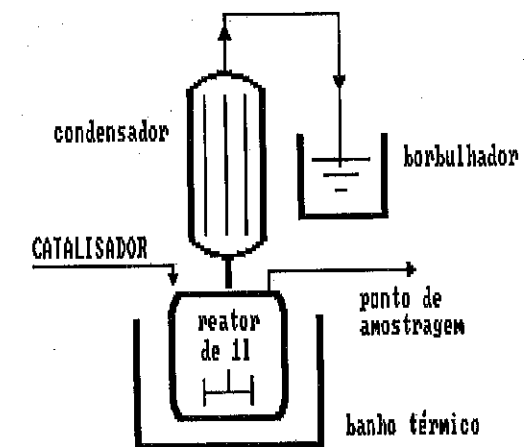
2 - DECOMPOSIÇÃO DE CHHP

O estudo foi desenvolvido num reator de vidro de 1 l (balão com condensador de refluxo) a 80° C usando como carga uma amostra da unidade industrial (saída do pós-reator). O sistema era provido de um banho térmico e agitação mecânica. O catalisador era introduzido através de uma seringa graduada após as condições de reação terem sido estabelecidas.[4,5]

Devido à liberação de O₂ durante a reação, o condensador de refluxo era alinhado a um selo de água (borbulhador) através de um tubo de borracha.

Um esquema da unidade é mostrado na fig. 2.

Fig. 2 - Esquema da unidade de bancada para teste de decomposição de CHHP.



3. RESULTADOS

1 - OXIDAÇÃO DE CHEX

São apresentados os resultados de três experimentos:

- Sem catalisador;
- 1 ppm de Cr (octoato) adicionado ao primeiro reator;
- 1 ppm de Co (octoato) adicionado ao primeiro reator;

Os principais resultados são mostrados nas figuras 3 a 7.

Fig. 3 - Gráfico de conversão de Cicloexano em função do sistema catalítico

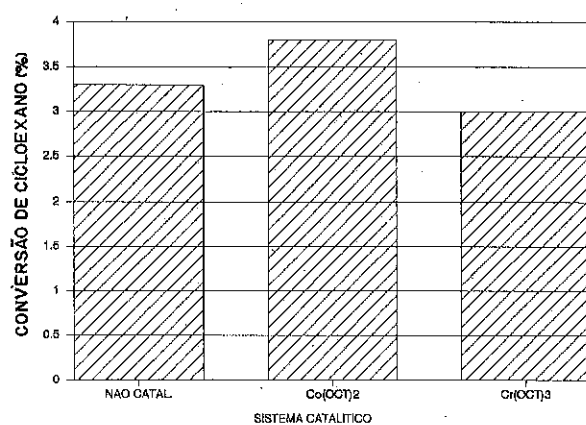


Fig. 4 - Gráfico da produção de produtos úteis (Anol/Anona/CHHP) em relação ao sistema catalítico utilizado

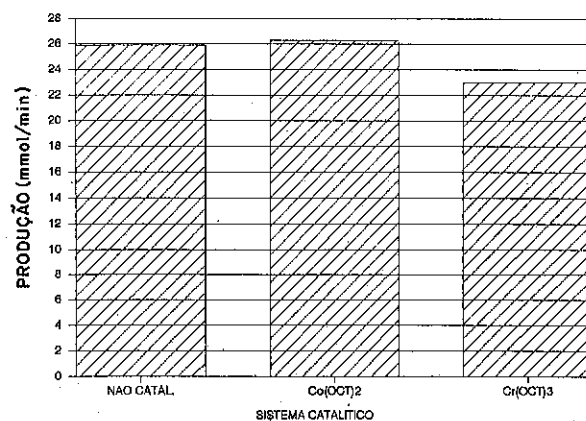


Fig. 5 - Índice de produção de CO e CO₂ em função do sistema catalítico

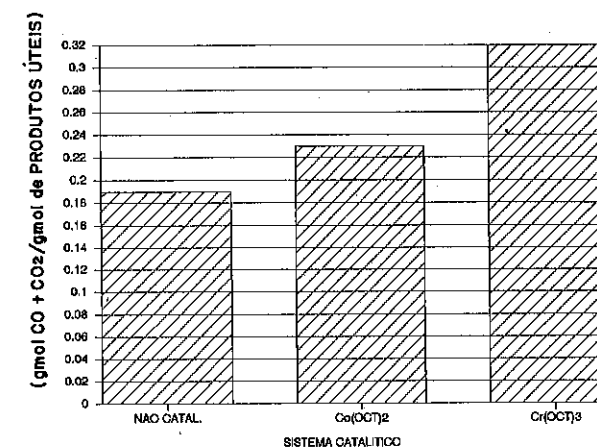


Fig. 6 - Índice de geração de ácidos em função do sistema catalítico

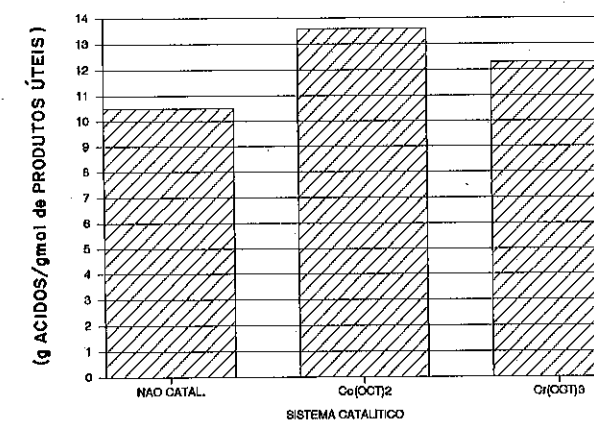
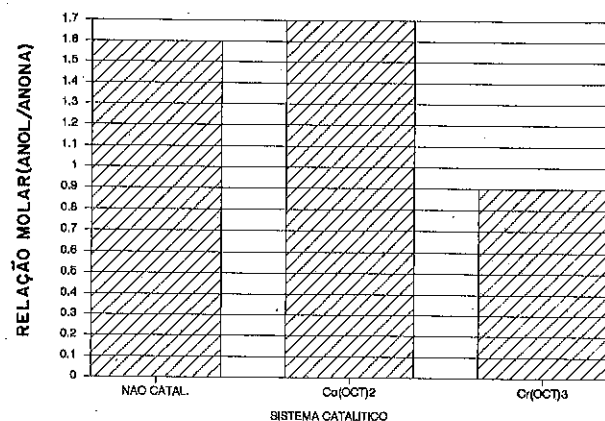


Fig. 7 - Relação molar entre o Cicloexanol e Cicloexanona gerados em função do sistema catalítico



2 - DECOMPOSIÇÃO DE CHHP

A figura 8 mostra a influência da concentração do catalisador (Octoato Co) no grau de conversão do CHHP.

Na figura 9 pode-se verificar o comportamento da acidez do produto para uma decomposição com 15 ppm de Octoato de Co.

Em todos os testes a carga oriunda da planta era previamente tratada com NaHCO₃ a 10% em água. Sem este tratamento não havia atividade catalítica.

Um resumo dos resultados dos catalisadores testados é apresentado na tabela I.

Tabela I - Sumário dos catalisadores testados na decomposição do CHHP a 80° C, 10 ppm de metal e tempo de reação de 5 min.			
Catalisador	Conversão de CHHP (%)	Seletividade a Anol/Anona (%)	Relação OL:ONA (MOLAR)
Co(Oct) ₂	85.7	101.9	2.2
Co(Naf) ₂	86.4	105.2	2.1
Co(Acac) ₂	74.8	109.9	2.1
Co(SO ₄)	*	*	*
Co(Acet) ₂	*	*	*
Cr(Oct) ₃	*	*	*

Obs: * - sem atividade catalítica

Fig. 8 - Variação da conversão do CHHP em função da concentração de catalisador (Octoato de Cobalto)

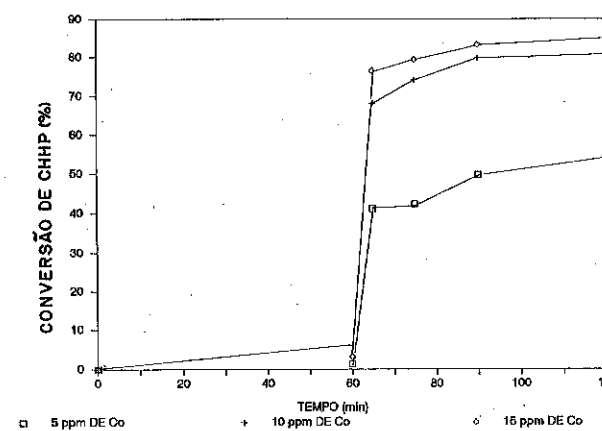
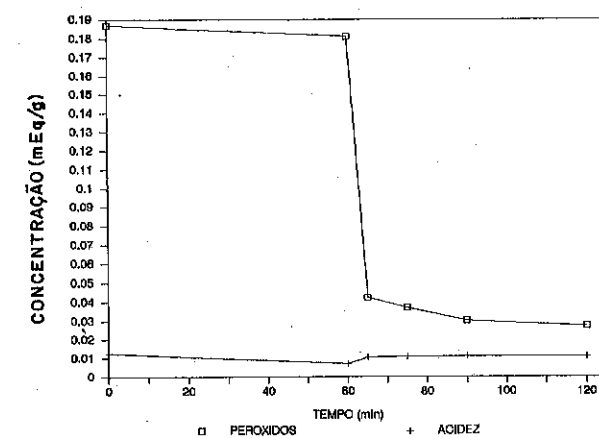


Fig. 9 - Variação do teor de CHHP e da acidez em função do tempo de reação a 80°C e 15 ppm de Cobalto (octoato).



4. CONCLUSÕES

Os testes em oxidação, indicam uma performance superior para o sistema sem catalisador. Isto se deve ao enriquecimento deste em CHHP minimizando a sobre-oxidação do Anol e Anona que são mais facilmente oxidáveis.

Quando comparado ao Cobalto, o Crômio apresenta:

- menor grau de conversão de CHEX;
- menor acidez;
- maior produção de CO e CO₂, possivelmente devido à descarboxilação de ácidos orgânicos, o que pode estar relacionado com a menor acidez observada;
- praticamente uma inversão na relação Anol/Anona.

Os testes de decomposição comprovam a natureza da catálise homogênea deste processo. Não há atividade catalítica quando o metal não está na mesma fase do CHHP.

O Catalisador de crômio não apresentou atividade catalítica a 80° C.

A performance do Naftenato de Co é comparável à do Octoato de Co.

Altas conversões de CHHP, da ordem de 80-90%, para uma carga contendo 1,2%w de CHHP, podem ser atingidas com 10 ppm de Co a 80° C em menos de 5 minutos de reação com seletividades de 100% a Anol/Anona.

Estes resultados sugerem que o enriquecimento em CHHP na oxidação e a sua decomposição catalítica a baixa temperatura parecem ser uma rota natural a ser seguida.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chin, Yu-Ren *et alli* - SRI Nylon 6 and Caprolactam - Supplement B, California, 1988, p.49.
- [2] Castro N., Edilberto A. *et alli* - Determinação do Balanço de Massa da Unidade de Oxidação de Cicloexano com Ar - In: "4º Congresso Brasileiro de Petroquímica" - Rio de Janeiro, 1988.
- [3] Chin, Yu-Ren *et alli* - SRI Nylon 6 and Caprolactam - Supplement B, California, 1988, p.59.
- [4] Anéas F. Jr., Willibaldo *et alli* - Decomposição Catalítica do Cicloexil-hidroperóxido - In: "5º Seminário Brasileiro de Catálise", Guarujá, 1989.
- [5] Berezin, I. V. *et alli* - "The Oxidation of Cyclohexane", New York, Pergamon Press, 1966, p.41.

OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO EM CONDIÇÕES AMBIENTAIS: INFLUÊNCIA DO LIGANTE

- . Estevam Vitorio Spinacé¹
. Ulf F. Schuchardt²

RESUMO

A oxidação de cicloexano pelo sistema Gif foi estudada em presença de doze diferentes aminas aromáticas substituídas na proporção ligante:ferro 5:1. Em geral o efeito dos ligantes na frequência de "turnover" e na seletividade é muito pequeno. O aumento da proporção 2,2'-dipiridila:ferro para 20:1 melhora levemente os resultados. Com grande quantidade de ligante (100:1) a seletividade é fortemente reduzida. Com o uso de quantidades ainda maiores o catalisador perde sua atividade. Baseado em propostas de Barton *et al.*, apresentamos um mecanismo que explica os resultados obtidos neste trabalho.

ABSTRACT

The oxidation of cyclohexane by the Gif system was studied in the presence of twelve different substituted aromatic amines with a ligand:iron ratio of 5:1. In general the effect of the ligands with respect to the turnover frequency and the selectivity is very small. The increase of the 2,2'-dipyridyl:iron ratio to 20:1 slightly improves the results. With larger quantities of the ligand (100:1) the selectivity is strongly reduced. With use of even larger amounts the catalyst loses its activity. Based on the proposals of Barton *et al.*, a mechanism is presented which explains the results obtained in this study.

1. INTRODUÇÃO

As oxidações convencionais de hidrocarbonetos saturados necessitam de condições drásticas como altas temperaturas e pressões, reagentes radiculares ou fortemente eletrofílicos, sendo as reações de difícil controle, formando uma mistura de compostos, incluindo produtos de sobre-oxidação (1).

Na natureza, a hidroxilação seletiva de uma ligação carbono-hidrogênio é efetuada por sistemas enzimáticos dos quais as monooxigenases, contendo o citocromo P-450, têm sido extensivamente estudadas. O sítio ativo do citocromo P-450 compreende um grupo ferro-porfirina no qual o metal tem um tiolato e uma histidina como ligantes (2,3). As propriedades das enzimas da família P-450, as quais oxidam seletivamente quase todas as moléculas, têm sido inspiração para muitos sistemas biomiméticos (4).

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

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

A vantagem do uso de oxidações bioquímicas para a síntese de insumos químicos industriais é que as reações são altamente seletivas e realizadas à temperatura ambiente, consumindo significativamente menos energia que os processos tradicionais (4).

Em recentes publicações Barton *et al.* (5) descrevem um novo sistema biomimético para a oxidação seletiva de hidrocarbonetos saturados em condições ambientais, chamado Gif. Este sistema consiste de um sal ou complexo de ferro dissolvido em piridina e ácido acético, um agente redutor (normalmente zinco metálico) e oxigênio molecular. Outras variações do sistema Gif têm sido desenvolvidas por Barton *et al.* como o sistema Gif-Orsay (6), no qual a redução do oxigênio molecular é efetuada eletroquimicamente e os sistemas GoAgg^I (dicloreto de ferro-superóxido de potássio) e GoAgg^{II} (tricloreto de ferro-peróxido de hidrogênio) (7). Todos estes sistemas apresentam como características alta seletividade e altos rendimentos quando comparados com sistemas análogos (7). O ataque ocorre essencialmente em posições secundárias com a formação de cetonas, enquanto os outros sistemas biomiméticos levam principalmente a álcoois terciários (2,3).

A piridina possui um papel essencial nestes sistemas, funcionando não somente como solvente mas também como ligante para o catalisador (5,8). Neste trabalho estudamos a influência de outras aminas aromáticas substituídas como ligantes com o objetivo de avaliar as mudanças na frequência de "turnover" e na seletividade da reação. Os resultados serão discutidos baseado no mecanismo proposto por Barton *et al.* (9).

2. EXPERIMENTAL

Os reagentes e solventes usados foram de grau analítico. O cicloexano foi purificado por lavagem com ácido sulfúrico concentrado, água, solução de carbonato de sódio a 5% e água e então destilado. O catalisador de ferro Fe^{II}Fe^{III}O(CH₃CO₂)₆(C₅H₅N)₃ foi preparado de acordo com a literatura (10).

As reações de oxidação foram realizadas em um erlenmeyer de 125 ml com duas bocas, equipado na parte superior com um condensador de refluxo resfriado a 10°C e na lateral com um tubo de entrada de oxigênio, o qual era colocado 1 cm acima da mistura reacional. A piridina (28 ml), ácido acético (2,3 ml, 40 mmol), água (1,8 ml) e cicloexano (aprox. 10 mmol) foram colocados no frasco reacional. O catalisador (8 μmol), o ligante (120 μmol) e o zinco em pó (1,31 g, 20 mmol) foram adicionados e o frasco reacional adaptado ao condensador de refluxo. O erlenmeyer foi colocado

em um banho termostatizado a 20°C e o oxigênio foi passado com um fluxo de 3 ml min⁻¹ sobre a mistura reacional. A mistura foi agitada magneticamente a 500 rpm (o suficiente para manter todo o zinco em suspensão) por 4 horas. A mistura reacional foi analisada em um cromatógrafo a gás CG 37 equipado com uma coluna empacotada (4 m x 0,125") de Carbowax 20M 5% sob Chromosorb W-HP, acoplada a um detetor por ionização em chama. Após 5 minutos a 80°C, a temperatura foi programada a 8°C min⁻¹ até 170°C. Ciclooctano foi adicionado como padrão interno e os tempos de retenção observados foram: cicloexano (1,8 min), ciclooctano (4,5 min), cicloexanona (12,5 min) e cicloexanol (15,7 min). O balanço de massa (BM) corresponde à porcentagem do cicloexano inicial (CH.inic.), encontrada na mistura reacional como cicloexano não-reagido, cicloexanona (ONA) e cicloexanol (OL).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os catalisadores [Fe(dipy)₃]Cl₂ (FT = 42 h⁻¹ e SEL = 5,5) e Fe^{II}Fe^{III}O(CH₃CO₂)₆(C₅H₅N)₃ (FT = 41 h⁻¹ e SEL = 9,9), "cluster", apresentam frequências de "turnover" (FT = mmol de produtos oxidados por mmol de catalisador por h) semelhantes na oxidação do cicloexano pelo sistema Gif em atmosfera de oxigênio, porém, o "cluster" proporciona uma melhor seletividade (SEL = ona/ol). No catalisador [Fe(dipy)₃]Cl₂, tanto o cloreto como a 2,2'-dipiridila podem se ligar ao ferro no meio reacional. Para evitar a interferência de outros ligantes, além dos já presentes no meio reacional, utilizamos como catalisador o "cluster", o qual possui como ligantes apenas acetato e piridina.

Na primeira série de reações adicionamos várias aminas aromáticas substituídas na proporção ligante:Fe de 5:1. Verificamos a influência desses ligantes na frequência de "turnover" (FT), na seletividade (SEL) e no balanço de massa (BM) da reação. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

A presença dos ligantes 2-amino-6-metilpiridina, nicotina, 1-metilimidazol, ácido 2,6-dicarboxipiridínico, 2-benzoilpiridina, ácido picolínico, 1,10-fenantrolina ou 2-acetilpiridina praticamente não altera a frequência de "turnover" (aumento de no máximo 12%). A seletividade que é de 9,9 para a reação sem ligante diminui levemente para um valor entre 8,1 e 9,8. O ligante tetrafenilporfirina aumenta a frequência de "turnover" em 22% com uma leve diminuição na seletividade. Os melhores resultados são obtidos com os ligantes isonicotinamida, 2,2'-dipiridila e 4,4'-dipiridila. A frequência de "turnover" aumenta de 41 h⁻¹ para valo-

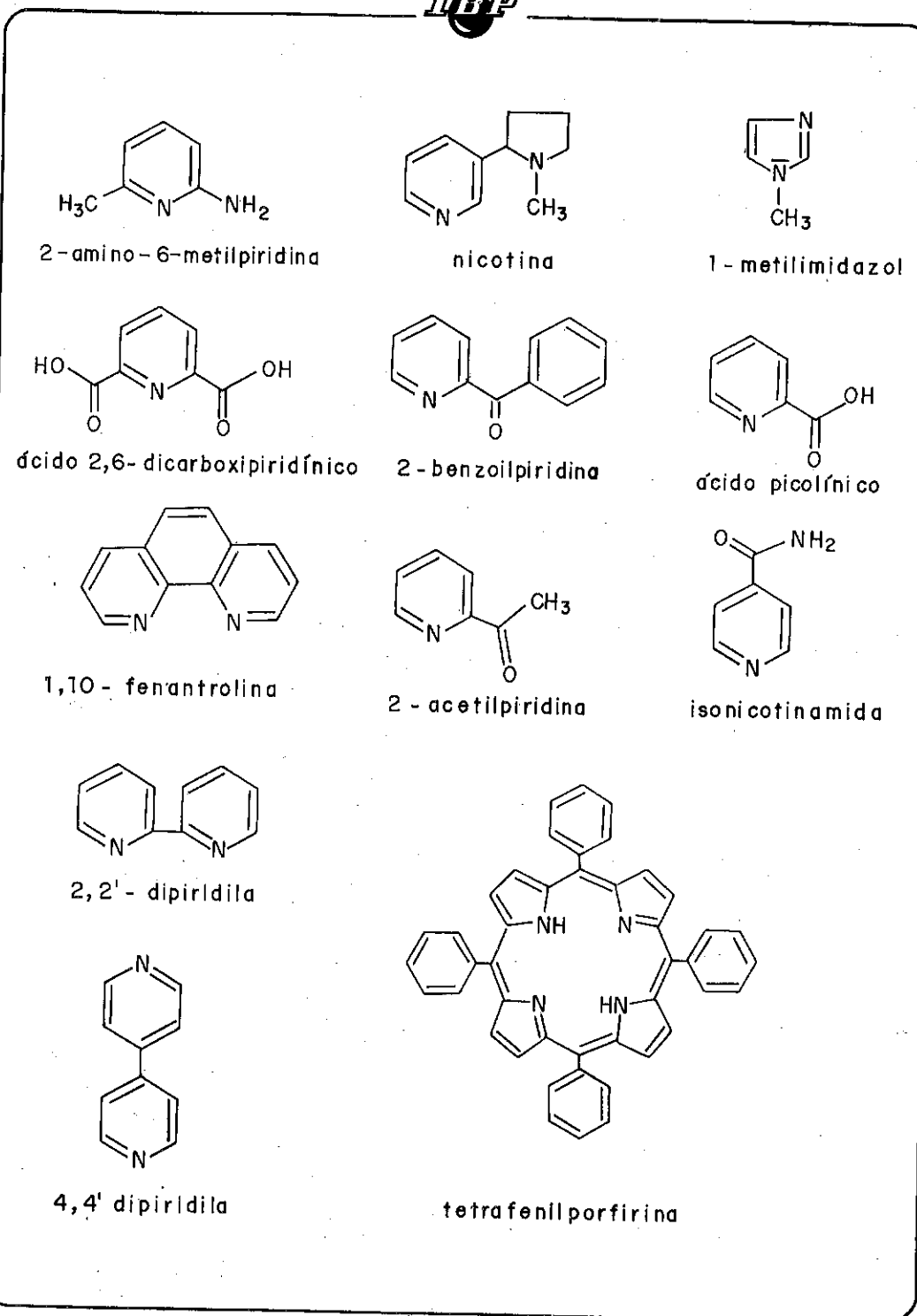


Tabela 1. Seletividade, frequência de "turnover" e balanço de massa em função do ligante (8 μmol de "cluster", 120 μmol de ligante, 3 ml min^{-1} de O_2 , 20°C, 4 h).

Ligante	CH.cons. (μmol)	ONA (μmol)	OL (μmol)	SEL	FT (h^{-1})	BM (%)
---	2,82	1,19	0,12	9,9	41	85
2-amino-6-metilpiridina	3,63	1,14	0,14	8,1	40	77
nicotina	3,26	1,18	0,14	8,4	41	81
1-metilimidazol	3,54	1,24	0,13	9,5	43	78
ácido 2,6-dicarboxipiridínico	3,24	1,23	0,15	8,2	43	81
2-benzoilpiridina	3,24	1,24	0,15	8,3	43	82
ácido picolínico	2,92	1,27	0,13	9,8	44	85
1,10-fenantrolina	2,90	1,28	0,14	9,1	44	85
2-acetilpiridina	3,43	1,33	0,14	9,5	46	81
tetrafenilporfirina	3,16	1,44	0,16	9,0	50	85
isonicotinamida	2,58	1,56	0,14	11,1	53	91
2,2'-dipiridila	2,89	1,57	0,15	10,5	54	88
4,4'-dipiridila	2,89	1,65	0,15	11,0	56	89

res entre 53 e 56 h^{-1} e a seletividade de 9,9 para 10,5 a 11,0. As reações em presença destes ligantes apresentam também os melhores valores para o balanço de massa.

Em geral o efeito dos ligantes na frequência de "turnover" e na seletividade é muito pequeno. Com exceção do ligante 2,2'-dipiridila, as piridinas substituídas em posição 4 (isonicotinamida e 4,4'-dipiridila) fornecem os melhores resultados. Esperava-se que as piridinas, substituídas na posição 2 com grupos que podem coordenar-se ao ferro, como ácido picolínico, ácido 2,6-dicarboxipiridínico, 2-amino-6-metilpiridina, 2-benzoilpiridina e 2-acetilpiridina, apresentassem os melhores resultados. Entretanto, o efeito quelato parece não ser relevante. A ação dos ligantes deve ser então explicada pelo efeito estérico ou eletrônico. Não conseguimos, porém, encontrar uma explicação satisfatória, porque isonicotinamida, 2,2'-dipiridila e 4,4'-dipiridila aumentam a frequência de "turnover" e a seletividade.

A adição de ligantes ao sistema Gif não foi estudada de forma sistemática por Barton *et al.* Existem somente algumas indicações(5) de que o efeito é pequeno. No sistema GoAgg^{II} o uso do ácido picolínico ou seus derivados na proporção ligante:Fe de 3:1, aumenta em 11% o rendimento da

cetona(11). Este valor é semelhante ao obtido por nós no sistema Gif. Por outro lado, a presença do ácido picolínico ou seus derivados aumenta a frequência de "turnover" no sistema GoAgg^{II} em até cinquenta vezes(11).

A piridina funciona neste sistema não somente como solvente mas também ativa o catalisador para que ele possa interagir com o hidrocarboneto saturado. A tentativa de substituição total ou parcial da piridina por outros solventes resulta numa forte diminuição na frequência de "turnover" e na seletividade(5,8). Na oxidação do adamantano pelo sistema Gif, a substituição parcial da piridina pela 2-metilpiridina reduz o rendimento e a seletividade à medida que a proporção aumenta(5). A substituição de metade da piridina por álcoois ou acetona causa um efeito semelhante(6). Para o ligante 2,2'-dipiridila, que se mostrou eficiente no aumento da frequência de "turnover" e da seletividade do sistema, estudamos o efeito da variação da proporção ligante:Fe. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Seletividade, frequência de "turnover" e balanço de massa em função da proporção 2,2'-dipiridila:ferro (8 μ mol de "cluster", 3 ml min⁻¹ de O₂, 20°C, 4 h).

Proporção (ligante:Fe)	CH.cons. (mmol)	ONA (mmol)	OL (mmol)	SEL	FT (h ⁻¹)	BM (%)
---	2,82	1,19	0,12	9,9	41	85
5:1	2,89	1,57	0,15	10,5	54	88
20:1	3,11	1,69	0,15	11,2	58	87
100:1	3,24	1,46	0,29	5,0	55	85
850:1	2,06	0,20	0,41	0,5	19	86

O aumento da proporção 2,2'-dipiridila:Fe de 5:1 para 20:1 proporciona um leve aumento na frequência de "turnover" e na seletividade. Com maiores proporções, a frequência de "turnover" começa a diminuir e há uma sensível perda de seletividade. Para a proporção de 850:1 (20 mmol de 2,2'-dipiridila) observamos uma forte diminuição na frequência de "turnover" e uma inversão na seletividade. Usando uma proporção tão elevada, a 2,2'-dipiridila deve bloquear os sítios de coordenação, desativando a espécie catalítica. Resultado semelhante foi relatado por Barton *et al.* (5) que observaram que a adição de 4,4'-dipiridila em quantidades elevadas ao sistema Gif suprimiu a oxidação do adamantano.

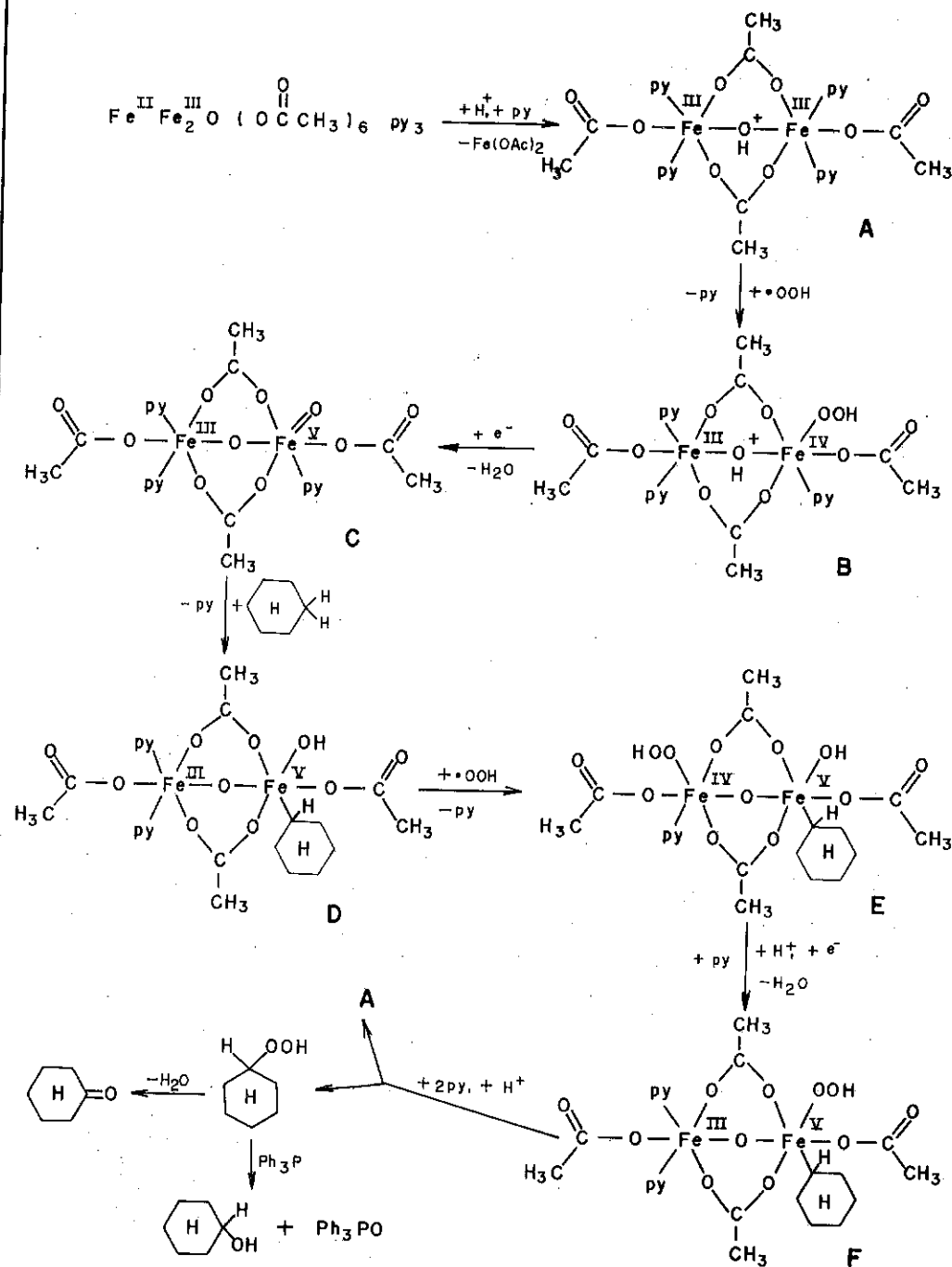
A identificação da real espécie ativa no sistema Gif tem sido objeto de muito estudo(9), porém ela é dificultada pelo fato de que não se

sabe quais os ligantes que estão coordenados ao ferro durante o ciclo catalítico, além dos possíveis intermediários possuírem um tempo de vida muito curto. No estudo da oxidação do cicloexano pelo sistema Gif, Schuchardt e Mano(12) observaram que a espécie cataliticamente ativa sofre mudanças durante a reação. A maior parte do cicloexanol é formada no início da reação. Posteriormente, o sistema torna-se seletivo para cicloexanona.

A seletividade não usual do sistema Gif (sec.>terc.>prim.) e a formação principal de cetonas são características totalmente diferentes das apresentadas pela enzima citocromo P-450 (terc.>sec.>prim.) (2). Um dímero μ -oxodiferro(III) foi proposto(13) como a espécie básica responsável pelas características de reatividade desse sistema. Esta proposta se baseia em estudos da enzima metano-monooxigenase (MMO) que contém ferro não porfirínico. Estudos eletroquímicos realizados no sistema Gif-Orsay mostraram que o "cluster", que é o precursor do catalisador real, se dissocia em meio ácido(14) formando um complexo dimérico μ -oxodiferro(III) (complexo A) como mostrado no Esquema 1. O complexo A reage com o superóxido de hidrogênio, que é a forma ativa de oxigênio no sistema Gif(5), para formar um hidroperóxido de ferro (complexo B). O complexo B perde uma molécula de água formando um complexo μ -oxoferro(III)ferro(V)-oxenóide (complexo C), que pode interagir com o cicloexano produzindo o complexo D com o grupo cicloexil ligado diretamente ao ferro. Complexos de ferro(V) são altamente reativos e considerados capazes de ativar hidrocarbonetos saturados(15). Em seguida o complexo D reage com uma segunda molécula de superóxido de hidrogênio, provavelmente no outro átomo de ferro, que é mais nucleofílico que o átomo de ferro(V), formando o complexo E. Este então transfere o grupo hidroperóxido para o átomo de ferro(V), produzindo o complexo F que sofre eliminação redutiva de cicloexil-hidroperóxido, regenerando o complexo A.

A formação de cicloexil-hidroperóxido pelo sistema GoAgg^{II} foi comprovada por Barton *et al.* (9) através de estudos de RMN de ¹³C da mistura reacional. O complexo A, ou outra espécie μ -oxodiferro, deve desidratar o hidroperóxido seletivamente para a cicloexanona. É conhecido que certos catalisadores, principalmente do grupo VIb, favorecem este mecanismo molecular(16). Através da adição de trifetilfosfina ao meio reacional, Barton *et al.* (17) comprovaram esta parte da proposta, visto que a trietilfosfina reage como esperado com o cicloexil-hidroperóxido para formar trietilfosfinóxido e cicloexanol sem interferir no ciclo catalítico.

Sem dúvida a ativação do cicloexano pelo complexo C é a reação-chave



e, mesmo considerando que trata-se de um sistema dinâmico com rápida troca dos ligantes, a esfera de coordenação do ferro(V)-oxenóide em **C** está ocupada, permitindo somente a ligação de uma molécula de piridina. Não é, portanto, possível observar o efeito quelato para as piridinas substituídas em posição 2. Na reação de **C** com o cicloexano, esta última piridina é ainda desligada, o que explica porque o efeito dos diferentes ligantes estudados é tão pequeno. O aumento da concentração do ligante favorece a eliminação redutiva, que já pode acontecer no complexo **D** com a formação do cicloexanol. Esta é a razão porque na proporção ligante:Fe de 100:1 há uma sensível perda de seletividade com uma diminuição muito pequena na frequência de "turnover". Na proporção 850:1, a elevada concentração do ligante dificulta a interação do complexo **A** com o superóxido de hidrogênio (saída de uma molécula do ligante) e a ativação do cicloexano pelo complexo **C** (saída do outro ligante). Assim, a frequência de "turnover" cai para um terço e a seletividade sofre uma inversão.

4. CONCLUSÕES

O mecanismo apresentado já foi proposto de forma semelhante por Barton *et al.* (9), porém considera também os outros ligantes no sistema μ -oxodiferro. Desta forma permite explicar porque o efeito de ligantes adicionados ao sistema reacional é tão pequeno e porque ligantes bidentados não alteram os resultados obtidos. O mecanismo explica também, porque um aumento da concentração do ligante reduz primeiramente a seletividade da reação e posteriormente também a frequência de "turnover", e deve servir como base para futuros estudos do sistema Gif.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela Nitrocarbano S.A.. Agradecemos as bolsas concedidas pelo CNPq e o incentivo dado pelo Prof.Dr. Sir Derek H. R. Barton, Texas A&M University, para o nosso trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- (1) BARTON, D.H.R. et alii. Functionalization of Saturated Hydrocarbons. Part IV. The Gif System for Selective Oxidation using Molecular Oxygen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (6):947-955, 1986.
- (2) McMURRY, T.J. & GROVES, J.T. *Metalloporphyrin Models for Cytochrome P-450*. Ortiz de Montellano, P.R. (ed.), Plenum Press, New York e London, 1986, p. 1-28.
- (3) MANSUY, D. Cytochrome P-450 and Synthetic Models. *Pure & Appl. Chem.* 59(6): 759-770, 1987.

- (4) SHELDON, R.A. & KOCHI, J.K. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. Academic Press, New York, 1981, p. 11 e 253.
- (5) BARTON, D.H.R. et alii. Functionalization of Saturated Hydrocarbons. Part V. Studies of the Catalytic Gif System for Oxidation with Molecular Oxygen, and a Working Hypothesis on the Mechanism. New J. Chem. 10(7):387-398, 1986 e referências citadas.
- (6) BALAVOINE, G. et alii. Functionalization of Saturated Hydrocarbons. Part X. A Comparative Study of Chemical and Electrochemical Processes (Gif and Gif-Orsay Systems) in Pyridine, in Acetone and in Pyridine-Co-Solvent Mixtures. Tetrahedron 44(4):1091-1106, 1988.
- (7) BARTON, D.H.R. et alii. Functionalization of Saturated Hydrocarbons. XIV. Further Studies on the Mechanism of Gif-Type Systems. J. Am. Chem. Soc. 111(18):7144-7149, 1989.
- (8) SCHUCHARDT, U.F. et alii. Estudos de Oxidação do Cicloexano em Condições Ambientais com Catalisadores Biomiméticos. In: 5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, Guarujá, 1989, Anais, IBP, Rio de Janeiro, 1989, p. 01-09.
- (9) BARTON, D.H.R. et alii. Detection of Cyclohexyl Hydroperoxide as an Intermediate in Gif Type Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanone using ^{13}C NMR Spectroscopy. J. Chem. Soc., Chem. Commun. (24):1787-1789, 1990 e referências citadas.
- (10) DZIOBKOWSKI, C.T. et alii. Magnetic and Spectroscopic Properties of $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3$, L = H_2O or $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Direct Observation of the Thermal Barrier to Electron Transfer in a Mixed-Valence Complex. Inorg. Chem. 20(3):679-684, 1981.
- (11) ABOUT-JAUDET, E. et alii. The Effect of Ligand Variation on the Rate of Cyclododecane Oxidation under Modified GoAgg^{II} Conditions. Tetrahedron Lett. 31(12):1657-1660, 1990.
- (12) SCHUCHARDT, U. & MANO, V. In: New Developments in Selective Oxidation. G. Centi e F. Trifiro' (eds.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1990, p. 185-194.
- (13) BARTON, D.H.R. et alii. Mechanism of the Selective Functionalization of Saturated Hydrocarbons by Gif Systems: Relationship with Methane Monooxygenase. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 87(9):3401-3404, 1990.
- (14) BALAVOINE, G. et alii. Functionalization of Saturated Hydrocarbons. Part XV. Electrochemical Oxidation of Saturated Hydrocarbons by the Gif-Orsay System. New J. Chem. 14(2):175-183, 1990.

- (15) FREY, P.A. Importance of Organic Radicals in Enzymatic Cleavage of Unactivated C-H Bonds. Chem. Rev. 90(7):1343-1357, 1990.
- (16) FRANCO JR., W.A. et alii. Decomposição Catalítica do Cicloexil-hidroperóxido. In: 5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, Guarujá, 1989. Anais. IBP, Rio de Janeiro, 1989, p. 102-107.
- (17) BARTON, D.H.R. et alii. publicação em preparação.

OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO COM PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO EM CONDIÇÕES AMBIENTAIS

- . Wagner A. Carvalho¹
- . Carlos E.Z. Krähembühl²
- . Carol H. Collins³
- . Ulf F. Schuchardt³

RESUMO

A oxidação de cicloexano pelo sistema GoAgg^{II} (FeCl₃.6H₂O, H₂O₂, ácido acético, piridina) foi estudada em condições ambientais. O principal produto obtido é a ciclohexanona e uma pequena quantidade de ciclohexanol. O número de "turnover" e a seletividade (ona/ol) foram estudados em função da temperatura, das quantidades de cicloexano, catalisador e H₂O₂, e da razão molar piridina:ácido acético. Os melhores resultados (número de "turnover" de 2,18, seletividade de 15,8 e eficiência com respeito ao H₂O₂ de 42%) foram obtidos entre 20°C e 40°C com a razão molar catalisador:H₂O₂:cicloexano de 1:10:20 e com a razão de piridina:ácido acético de 4:1. Usando estas condições, um número de "turnover" de 4,7 e uma eficiência com respeito ao H₂O₂ de 91% podem ser obtidos após 10 h de reação.

ABSTRACT

The oxidation of cyclohexane by the GoAgg^{II} system (FeCl₃.6H₂O, H₂O₂, pyridine, acetic acid) was studied at ambient conditions. The principal product obtained is cyclohexanone together with some cyclohexanol. The turnover number and the selectivity (one/ol) were studied as a function of the temperature, the quantities of catalyst, H₂O₂ and cyclohexane, and of the molar ratio pyridine:acetic acid. The best results (turnover number of 2.18, selectivity of 15.8, efficiency with respect to H₂O₂ of 42%) were obtained between 20°C and 40°C with a molar ratio catalyst:H₂O₂:cyclohexane of 1:10:20 and a solvent ratio pyridine:acetic acid of 4:1. Using these conditions, a turnover number of 4.7 and an efficiency with respect to H₂O₂ of 91% can be obtained after 10 h of reaction time.

1. INTRODUÇÃO

Sistemas biomiméticos têm sido desenvolvidos visando a oxidação seletiva de hidrocarbonetos saturados em condições ambientais. Esses sistemas baseiam-se em um catalisador de ferro que é simultaneamente reduzido por transferência de elétrons e oxidado por oxigênio molecular na presença de uma fonte de prótons (1). A partir de 1983, Barton *et al.* (2) começaram a estudar um sistema denominado Gif, que foi progressivamente alterado até

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

²Aluno de Graduação do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, SP.

³Doutor em Química, Professor Titular do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, SP.

a obtenção de um número de "turnover" acima de 200 (3). Suas características são a alta seletividade para oxidação de carbonos secundários, formação de cetonas como produtos principais, e altos rendimentos comparados com sistemas análogos (4). O sistema Gif consiste de um sal de ferro(II) dissolvido em piridina e ácido acético, requerendo um agente (normalmente zinco metálico) para reduzir o oxigênio molecular ao íon superóxido, que é a espécie oxidante nas condições ambientais (4). Entretanto o sistema Gif apresenta a desvantagem de consumir grande parte do zinco metálico numa reação indesejável com o ácido acético, fornecendo acetato de zinco que deve ser separado ao final da reação. Desta forma a eficiência da reação mantém-se em valores inferiores a 20% (3). Além disso, o balanço de massa não é perfeito mesmo com arranjos experimentais que evitem a evaporação, pois formam-se produtos de sobre-oxidação e de acoplamento com a piridina (5).

Uma tentativa de eliminar esses problemas foi a substituição do zinco por um sistema eletroquímico, denominado Gif-Orsay, que, apesar de evitar a formação de acetato de zinco e obter rendimentos Coulômbicos em torno de 56%, mantém a formação de produtos de acoplamento com a piridina (6).

Novos trabalhos (7-10) têm demonstrado que sistemas contendo FeCl₃-K₂O₂ ou FeCl₃-H₂O₂, respectivamente denominados GoAgg^I e GoAgg^{II}, apresentam a mesma seletividade do sistema Gif. O ácido acético inibe a decomposição catalítica do H₂O₂ pelo sal de ferro, aumentando consideravelmente a quantidade de produtos oxigenados (7,8). A adição de ácido picolínico ao sistema GoAgg^{II} acarreta em um aumento na velocidade da reação (7-9), enquanto que o ácido 2-piridilfosfônico inibe completamente o processo (9). A eficiência do sistema GoAgg^{II} em relação ao H₂O₂ normalmente não ultrapassa 30% (10). Sawyer *et al.* (8) obtiveram eficiência de até 72% na oxidação de cicloexano em presença de bis(picolinato)ferro(II).

Em relação ao sistema Gif, o sistema GoAgg^{II} tem a vantagem de utilizar um sal simples de Fe(III). O zinco metálico e o oxigênio molecular são substituídos por H₂O₂ a 30%, o que evita a formação de acetato de zinco. Normalmente, o balanço de massa pode ser fechado (9), o que indica que não há formação de produtos de acoplamento com a piridina. Neste trabalho procuramos otimizar as condições reacionais com a finalidade de melhorar a eficiência do sistema.

2. EXPERIMENTAL

Os reagentes e solventes usados foram de grau analítico. O cicloexano foi purificado por lavagem com ácido sulfúrico concentrado, água, solução de hidróxido de sódio a 5% e água, e então destilado com coluna de Vigreux.

As reações de oxidação foram realizadas em um erlenmeyer de 125 ml sob atmosfera inerte (argônio) e agitação magnética (500 rpm), em banho de água termostaticado a 20°C. Uma solução de cicloexano (1,68 g, 20 mmol) e FeCl₃.6H₂O (270 mg, 1 mmol) em piridina (28 ml) e ácido acético (5 ml) foi colocada no erlenmeyer e a reação foi iniciada pela adição de solução aquosa de H₂O₂ a 30% (1,0 ml, 10 mmol). Nas oxidações com acompanhamento cinético, 0,5 ml da solução foram retirados a cada hora do meio reacional e a reação interrompida. Nos outros experimentos a reação foi interrompida após 4 h pela adição de 0,3 ml (4,4 mmol) de ácido fosfórico 85% ao meio reacional.

Os produtos de oxidação foram analisados em um cromatógrafo a gás CG-37, equipado com uma coluna recheada (4 m x 0,125") com 5% de Carbowax 20M sobre Chromosorb W-HP, acoplada a um detector por ionização em chama. A quantificação do reagente (cicloexano) e dos produtos (cicloexanona e cicloexanol) foi feita através do método do padrão interno (ciclooctano) e os tempos de retenção observados foram: cicloexano (ano) 1,5 min, ciclooctano (oct) 4,0 min, cicloexanona (ona) 8,1 min e cicloexanol (ol) 10,7 min. A temperatura da coluna permaneceu a 80°C por 5 min e então foi programada a 8°C/min até 170°C. A eficiência das reações em relação ao H₂O₂ foi calculada levando-se em consideração que cada mol pode produzir ou 0,5 mol de cicloexanona ou 1 mol de cicloexanol. O balanço de massa representa a porcentagem do cicloexano inicial, encontrado como cicloexano não reagido, cicloexanona e cicloexanol após as reações.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente analisamos o comportamento do sistema em função do catalisador e da atmosfera, em experimentos realizados a 20°C por 4 h. Obtivemos os melhores valores de seletividade (ona/ol) e número de "turnover" (mmol de ona+ol por mmol de catalisador) com o FeCl₃.6H₂O sob atmosfera de argônio. A mesma reação aberta ao ar mostrou sensível queda tanto na seletividade quanto no número de "turnover". A substituição do sal de Fe(III) por um complexo de Fe(II) com ligante nitrogenado forte (2,2'-dipiridila) não apresentou melhora significativa no número de "turnover", além de diminuir a seletividade. Quando substituímos o FeCl₃.6H₂O por FeCl₂.4H₂O observamos uma forte diminuição tanto no número de "turnover" quanto na seletividade do sistema sob atmosfera de argônio. Entretanto, esta mesma reação aberta ao ar forneceu valores comparáveis àquela com Fe(III) sob ar. Estes resultados mostram que a espécie cataliticamente ativa é formada por Fe(III) e que o Fe(II) deve ter sido oxidado pelo oxigênio molecular nas reações abertas ao ar. Optamos, portanto, por um sis-

tema reacional fechado, sob atmosfera de argônio, utilizando FeCl₃.6H₂O como catalisador.

Mantendo as quantidades de cicloexano, H₂O₂ e catalisador em 10 mmol, 10 mmol e 1 mmol, respectivamente, variamos a temperatura entre 10°C e 70°C. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 1. Entre 20°C e 40°C o número de "turnover", a seletividade e a eficiência em relação ao H₂O₂ mostram pouca variação. Acima de 40°C estes valores diminuem ligeiramente, mas indicam que a espécie cataliticamente ativa continua estável nesta faixa de temperatura. Porém, é difícil fechar o balanço de massa acima de 40°C, devido à evaporação de cicloexano. Abaixo de 20°C o sistema perde rapidamente a atividade e a seletividade, tornando o sistema ineficiente em relação ao H₂O₂. Deste modo, temos uma faixa ótima de trabalho entre 20°C e 40°C.

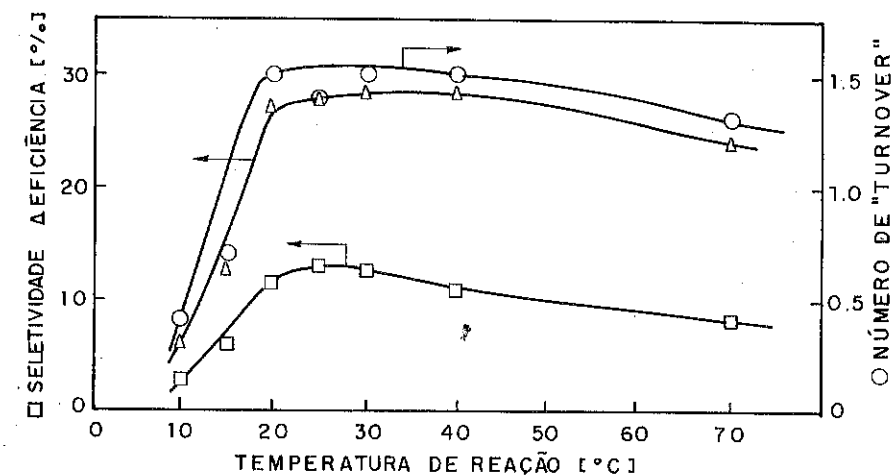


Figura 1. Número de "turnover", seletividade e eficiência em função da temperatura (28 ml de piridina, 5 ml de ácido acético, 10 mmol de cicloexano, 10 mmol de H₂O₂, 1 mmol de FeCl₃.6H₂O, 4 h).

Os resultados obtidos com a variação da quantidade de catalisador são mostrados na Figura 2. O número de "turnover" atinge um máximo (1,56) com a utilização de 0,5 mmol de catalisador. No entanto, esta quantidade determina um baixo valor de seletividade (3,6). A melhor combinação entre número de "turnover" (1,42) e seletividade (10,8) é obtida quando utilizamos 1,0 mmol de catalisador, quantidade que permite também a obtenção da melhor eficiência em relação ao H₂O₂ (27%). Segundo Sawyer *et al.* (8) a presença do catalisador de ferro na mesma concentração do H₂O₂ promove a formação de radicais hidroxil pela reação de Fenton convencional, diminuindo a quantidade de peróxido disponível para o processo de oxidação.

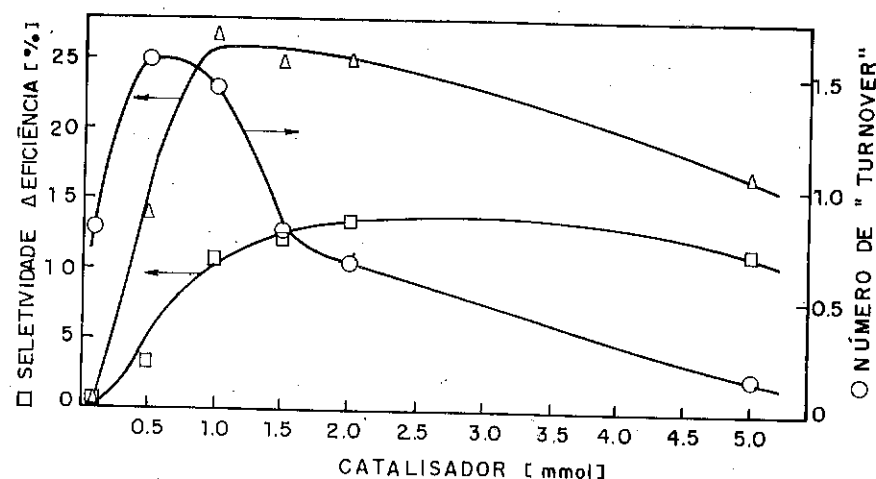


Figura 2. Número de "turnover", seletividade e eficiência em função da quantidade de catalisador (28 ml de piridina, 5 ml de ácido acético, 10 mmol de cicloexano, 10 mmol de H₂O₂, 20°C, 4 h).

Desta forma, a quantidade de catalisador deve ser bastante inferior à quantidade de H₂O₂. Acreditamos que a melhor relação molar catalisador:H₂O₂ é por volta de 1:10. O balanço de massa fecha para quantidades de catalisador de até 2 mmol. Quantidades maiores provocam a formação de radicais hidroxil que reagem com o cicloexano, fornecendo outros produtos não considerados no balanço de massa.

A influência da quantidade de H₂O₂ no sistema é mostrada na Figura 3 para a faixa de 5 a 30 mmol. O número de "turnover" atinge um máximo quando utilizamos uma quantidade de H₂O₂ em torno de 15 mmol e diminui bruscamente com quantidades maiores. A seletividade on/ol mostra um comportamento semelhante. Com mais de 15 mmol de H₂O₂ podemos observar a evolução de bolhas de gás (oxigênio) no meio reacional, mostrando que a reação é pouco eficiente. A quantidade de 10 mmol de H₂O₂ é a mais indicada, visto que temos a melhor eficiência e o balanço de massa fecha a 100%.

O sistema também é influenciado pela quantidade de cicloexano, como pode ser visto na Figura 4. Observa-se que tanto o número de "turnover" quanto a seletividade aumentam até uma quantidade de 20 mmol de cicloexano. Maiores quantidades diminuem o número de "turnover" ligeiramente e a seletividade fortemente. O melhor número de "turnover" (2,18) obtido com 20 mmol de cicloexano é muito inferior ao obtido com o sistema Gif(3). Porém, o catalisador utilizado é muito mais barato. Consideramos como ideal a quantidade de 20 mmol de cicloexano, com a qual obtivemos uma eficiência em relação ao H₂O₂ de 42% e conseguimos fechar o balanço de massa em 100%. Mantendo-se a quantidade de cicloexano em 20 mmol e aumentado-se

a quantidade de H₂O₂ para 20 mmol conseguimos aumentar o número de "turnover" para 2,40, porém, a seletividade diminui de 15,8 para 6,9 e a eficiência para 23%, indicando que a melhor relação molar cicloexano:H₂O₂ é 2:1.

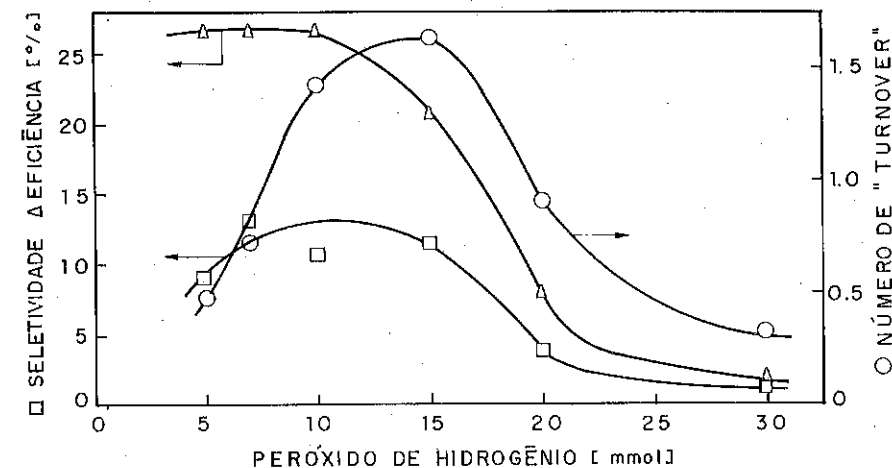


Figura 3. Número de "turnover", seletividade e eficiência em função da quantidade de H₂O₂ (28 ml de piridina, 5 ml de ácido acético, 10 mmol de cicloexano, 1 mmol de FeCl₃.6H₂O, 20°C, 4 h).

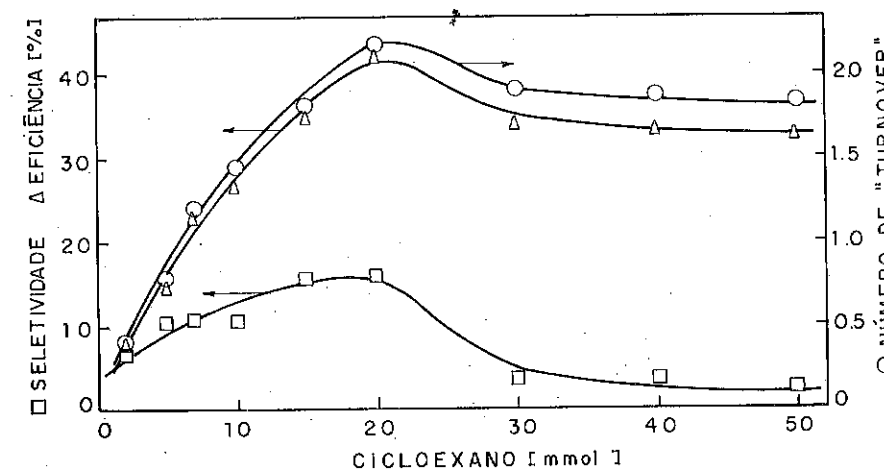


Figura 4. Número de "turnover" seletividade e eficiência em função da quantidade de cicloexano (28 ml de piridina, 5 ml de ácido acético, 10 mmol de H₂O₂, 1 mmol de FeCl₃.6H₂O, 20°C, 4 h).

De modo a confirmarmos a melhor razão molar piridina:ácido acético, estudamos sua influência na faixa de 8,6:1 a 1,3:1. Observamos pela Figura 5 que o sistema é fortemente afetado quando utilizamos uma elevada quantidade de ácido acético, ou melhor, quando diminuimos a razão molar piridina:ácido acético. Claramente, os melhores resultados são obtidos com a razão molar 4:1, a qual foi utilizada em todos os experimentos. Este valor é equivalente ao citado por Barton *et al.* (11) mas difere da relação molar otimizada por Sawyer *et al.* (8) em 1,9:1, utilizando picolinatoferro(II) como catalisador.

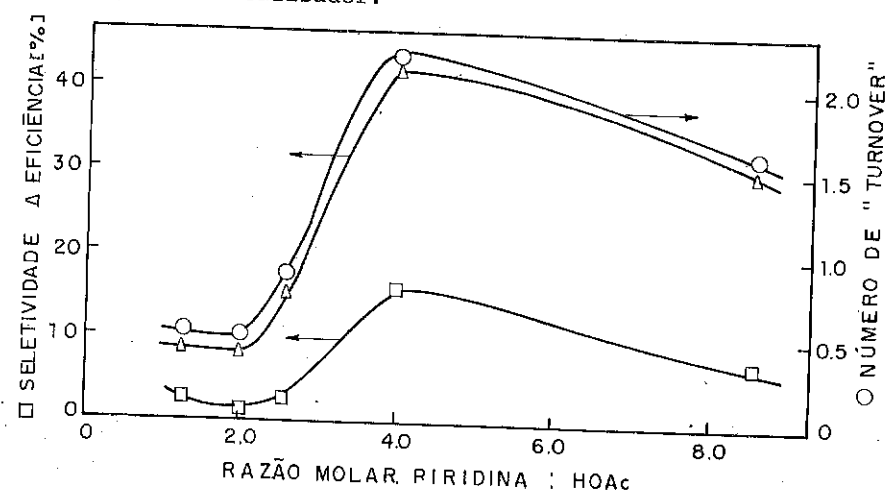


Figura 5. Número de "turnover", seletividade e eficiência em função da razão molar piridina:ácido acético (28 ml de piridina, 20 mmol de cicloexano, 10 mmol de H₂O₂, 1 mmol de FeCl₃.6H₂O, 20°C, 4 h).

4. CONCLUSÕES

Os melhores resultados são obtidos a uma temperatura entre 20°C e 40°C utilizando-se a relação molar catalisador:H₂O₂:cicloexano de 1:10:20 e a relação dos solventes piridina:ácido acético de 4:1. Nestas condições conseguimos obter, após 4 h, 2,18 mmol de produtos oxidados por 33 ml de mistura de solventes, com uma seletividade de 15,8 e uma eficiência com relação ao H₂O₂ de 42%. Após 4 h a oxidação ainda continua com a mesma velocidade até 9 h, quando começa a estabilização do sistema. Após 10 h de reação obtivemos 4,7 mmol de produtos oxidados por 33 ml de solvente (12), o que corresponde a cerca de 140 mmol por litro de mistura reacional. Claramente, esta concentração de produtos oxidados não é típica para sistemas biomiméticos (1) e torna-se de interesse prático. Após 10 h de reação a eficiência em relação ao H₂O₂ chega a 91% (12), valor sem precedentes na literatura, o que também deve despertar o interesse prático, tendo

em vista o baixo preço do H₂O₂ a 30%. Por outro lado, a velocidade da reação precisa ser aumentada. Estamos presentemente estudando se a adição de ligantes ao FeCl₃.6H₂O permite aumentar a velocidade da reação sem perder a eficiência do sistema. Os primeiros resultados obtidos com a adição de 3 mmol de ácido picolínico mostram que a reação termina após 30 min, porém só são obtidos 2,34 mmol de produtos oxidados, o que significa uma eficiência em relação ao H₂O₂ de 43,3%.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos as bolsas concedidas pela FAPESP e pelo CNPq e o incentivo dado pelo Prof.Dr. Sir Derek H.R. Barton, Texas A&M University, para o nosso trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- (1) MANSUY, D. Cytochrome P-450 and Synthetic Models. *Pure & Appl. Chem.* 59(6): 759-770, 1987.
- (2) BARTON, D.H.R. et alii. A New Procedure for the Oxidation of Saturated Hydrocarbons. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1):41-43, 1983.
- (3) SCHUCHARDT, U.F. et alii. Estudos de Oxidação do Cicloexano em Condições Ambientais com Catalisadores Biomiméticos. In: 5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, Guarujá, 1989, *Anais*, IBP, Rio de Janeiro, 1989, p. 01 a 09.
- (4) BARTON, D.H.R. et alii. Functionalization of Saturated Hydrocarbons. Part IV. The Gif System for Selective Oxidation using Molecular Oxygen. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*(6):947-955, 1986.
- (5) SCHUCHARDT, U. & MANO, V. In: *New Developments in Selective Oxidation*, G. Centi e F. Trifiro' (eds.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1990, pág. 185-194.
- (6) BALAVOINE, G. et alii. Functionalization of Saturated Hydrocarbons. Part X. A Comparative Study of Chemical and Electrochemical Processes (Gif and Gif-Orsay Systems) in Pyridine, in Acetone and in Pyridine-Co-Solvent Mixtures. *Tetrahedron* 44(4):1091-1106, 1988.
- (7) BARTON, D.H.R. et alii. Functionalization of Saturated Hydrocarbons. XIV. Further Studies on the Mechanism of Gif-Type Systems. *J. Am. Chem. Soc.* 111(18):7144-7149, 1989.
- (8) SAWYER, D.T. et alii. Iron-Induced Activation of Hydrogen Peroxide for the Direct Ketonization of Methylenic Carbon [c-C₆H₁₂+ c-C₆H₁₀(O)] and the Dioxygenation of Acetylenes and Arylolefins.

- J. Am. Chem. Soc. 112(5):1936-1942, 1990.
- (9) BARTON, D.H.R. et alii. The Effect of Ligand Variation on the Rate of Cyclododecane Oxidation under Modified GoAgg-II Conditions. Tetrahedron Lett. 31(12):1657-1660, 1990.
- (10) BARTON, D.H.R. et alii. On the Oxidation of Saturated Hydrocarbons with H₂O₂ in the Presence of Iron(II)-picolinate or Iron(II)-1,10-phenanthroline-2-carboxylate. Tetrahedron Lett. 31(5):659-662, 1990.
- (11) BARTON, D.H.R. et alii. Functionalization of Saturated Hydrocarbons. Part XVII. Reactivity of Carbon-Carbon Double Bonds. Tetrahedron 46(11): 3753-3768, 1990.
- (12) SCHUCHARDT, U. et alii. High Efficiency of the GoAgg^{II} System in the Oxidation of Cyclohexane with Hydrogen Peroxide under an Inert Atmosphere. New J. Chem., trabalho submetido à publicação.

OLIGOMERIZAÇÃO DE ALFA-OLEFINAS CATALISADAS POR COMPLEXOS DE NÍQUEL

. Roberto Fernando de Souza¹
 . Michèle Oberson de Souza²
 . Ricardo Gomes da Rosa³

RESUMO

São apresentados estudos sobre a composição e comportamento catalítico de complexos obtidos pela combinação de um esterato de níquel e um composto alquilalúminio em reações de oligomerização de olefinas leves. Os melhores resultados foram obtidos com o sistema Ni(acac)₂/AlEt₂OEt com o qual buteno-1, hexeno-1 e octeno-1 foram convertidos a oligômeros/cooligômeros com frequências de rotação que atingiram 18.5 h⁻¹. A taxa de linearidade das olefinas superiores obtidas situaram-se entre 60 e 90%.

ABSTRACT

Studies on the composition and catalytical performance of complexes obtained by the combination of nickel esterates and an alkylaluminum compound in light olefins oligomerization reactions are described. The better results were obtained with the system Ni(acac)₂/AlEt₂OEt with which, 1-butene, 1-hexene and 1-octene were converted to oligomers/cooligomers with turnover frequencies until 18.5h⁻¹. The linearities of the higher olefins obtained were between 60 and 90%.

¹Professor Adjunto, Depto. Físico-Química, Inst. de Química, UFRGS.

²Professora Adjunta, Depto. Físico-Química, Inst. de Química, UFRGS.

³Estudante de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS.

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem por objetivo estudar a cooligomerização em fase homogênea de olefinas lineares terminias na faixa $C_4'-C_9'$ utilizando um sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta ⁽¹⁾; um complexo de níquel do tipo NiX_2 (X= acetilacetato; octoato ou estearato) associado a um complexo organoaluminio do tipo $AlEt_2R$ (R= -Et; -OEt; -Cl). Baseando-se nos trabalhos publicados por Chauvin (*Processo Dimersol*) ⁽²⁾ e Jones e colaboradores ⁽³⁾ que relataram, respectivamente, reações de cooligomerização de olefinas C_4' e C_9' e de oligomerização de alfa olefinas na faixa $C_3'-C_6'$, procurou-se obter olefinas lineares na faixa $C_6'-C_{14}'$, a partir de α -olefinas $C_4'-C_9'$. Estes produtos encontram aplicação na indústria de plastificantes e detergentes.

Os sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta envolvendo complexos de níquel associados a compostos alquilaluminio em fase homogênea mostram uma grande reatividade frente à olefinas e dienos ⁽⁴⁾, destacando-se os processos de oligomerização e de cooligomerização. Via de regra, estes complexos podem atuar como catalisadores de isomerização ⁽⁵⁾ de modo que será descrito um estudo preliminar realizado empregando uma olefina modelo (hexeno-1) a fim de definir-se um sistema catalítico que conduza, principalmente, à formação de oligômeros. O uso de uma única olefina (hexeno-1) diminui o número de variáveis a serem estudadas. Particular atenção foi dedicada ao estudo da influência do valor da relação molar Al/Ni na formação e reatividade da espécie cataliticamente ativa ^(6,7,8), avaliando-se esta influência em termos de percentagem de conversão.

Baseando-se nos resultados preliminares, que determinaram uma condição padrão de reação, estudou-se a cooligomerização de diversas misturas de alfa olefinas leves ($C_4'-\alpha$; $C_6'-\alpha$; $C_8'-\alpha$), avaliando-se as reações através dos seguintes parâmetros: taxa de conversão, seletividade em oligomerização e isomerização, número de rotação, frequência de rotação e taxa de linearidade. Os resultados obtidos permitiram a proposição de um mecanismo reacional e finalmente, um estudo de otimização empírica das variáveis do sistema, executando-se um plano de experiências do tipo Simplex Modificado ^(9,10,11).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todas as reações foram efetuadas sob atmosfera de argônio utilizando-se técnicas de Schlenk ⁽¹²⁾. Empregou-se reagentes purificados e destilados sob argônio imediatamente antes de seu uso. Os sais de níquel foram preparados por métodos descritos na literatura ⁽⁶⁾.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de vidro de 100ml de volume interno, munido de entrada de argônio, e agitação magnética. O controle de temperatura foi obtido pelo emprego de um banho termostático ($\pm 0.5^\circ C$). Em um teste catalítico típico, 0.23mmoles de sal de níquel foram dissolvidos em 10ml de tolueno, sendo adicionados à mistura de alfa olefinas constituída por buteno-1 (White Martins), hexeno-1 (Aldrich, 98%) e octeno-1 (Aldrich, 98%) contidas no reator previamente resfriado a $-70^\circ C$. Em seguida, com a mistura reacional mantida nesta temperatura, adicionou-se 1ml da solução de dietiletoaluminio em tolueno. Imediatamente após a adição da solução do composto alquilaluminio, a reação foi termostaticada à temperatura de $50^\circ C$. Ao final do tempo de reação (25h), a mistura reacional foi resfriada a $-70^\circ C$ e analisada por cromatografia gasosa. ⁴

A avaliação dos testes catalíticos efetuados foi realizada seguindo os parâmetros abaixo definidos.

$$\text{Taxa de Conversão: CONV.\%} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

sendo A_0 = quantidade inicial do substrato;

A = quantidade final do substrato.

$$\text{Taxa de Seletividade: SEL.\%} = \frac{B}{A_0 - A} \times 100\%$$

sendo B = quantidade do produto B ao final da reação:

- no caso de isomerização, B = ISO

- no caso de oligomerização, B = OLIG e/ou DIM

⁴ Utilizou-se um cromatógrafo HP 5890; detector do tipo FID; coluna capilar SE-30, 23m, $\phi=0.25$ mm; gás de arraste, nitrogênio ultra puro (White Martins).

- Número de Rotação: N.R. = $\frac{A_0 - A}{\text{número de moles de níquel}}$
- Frequência de Rotação: F.R. = $\frac{\text{N.R.}}{\text{tempo de reação}}$
- Taxa de Linearidade :LIN.% = $\frac{\text{quantidade de oligômero linear}}{\text{quantidade total do oligômero}} \times 100\%$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudos Preliminares - Oligomerização do Hexeno-1

A fim de definir um sistema catalítico que corresponda aos objetivos propostos, optou-se pelo estudo da reatividade de diversos sistemas catalíticos na reação de oligomerização de uma olefina modelo, o hexeno-1. As variáveis reacionais escolhidas foram: (i) a natureza do complexo de níquel [estearato de níquel (Ni(est)₂), octoato de níquel (Ni(oct)₂) e acetilacetato de níquel (Ni(acac)₂)]; (ii) a natureza do complexo alquilalúminio [trietilalúminio (AlEt₃), cloreto de dietilalúminio (AlEt₂Cl), e dietiletoalúminio (AlEt₂OEt)] e a relação Al/Ni. Os resultados das experiências envolvendo tais variáveis estão descritas na tabela 1, onde são mostrados os dados de taxa de conversão, isomerização e linearidade.

Tabela 1 Estudo da Reatividade de Diversos Sistemas Catalíticos na Oligomerização do Hexeno-1.

SISTEMA CATALÍTICO			RESULTADOS		
Ni	Al	Al/Ni	CONV.%	SEL.%	LIN.%
Ni(est) ₂	AlEt ₃	4/1	99.0	99.0 (ISOM.)	
	AlEt ₂ OEt	1/1	não houve conversão		
Ni(oct) ₂	AlEt ₂ OEt	{ 1/1	98.0	97.8 (ISOM.)	
	AlEt ₂ Cl	{ 2/1			
Ni(acac) ₂	AlEt ₃	1/1	82.0	33.0 (DIM.)	77.0
	AlEt ₂ OEt	1/1	94.8	30.0 (DIM.)	80.5
	AlEt ₂ Cl	1/1	98.6	>99.0 (ISOM.)	

Os testes efetuados com Ni(est)₂ e Ni(oct)₂ mostraram que estes são precursores inadequados à oligomerização, já que são extremamente

eficientes na isomerização de α-olefinas. Para estes dois complexos a natureza do composto alquilalúminio e a relação Al/Ni são fatores importantes, pois são determinantes de sua atividade.

Em todos os casos onde se tem conversão do hexeno-1, observou-se uma evolução na cor do meio reacional, que passa de amarela límpida para marrom escuro e, finalmente, para preto turvo. Esta mudança de coloração é atribuída à reação do sal de níquel com o composto alquilalúminio. Nicolescu⁽⁷⁾, Pasynkiewicz⁽⁸⁾ e Goma⁽⁹⁾ interpretaram tal evolução como resultado da formação de diversas espécies químicas no meio reacional.

Os resultados obtidos para o precursor catalítico Ni(acac)₂ mostraram, no caso de sua combinação com AlEt₃ ou AlEt₂OEt, a formação de dímeros com altas taxas de conversão do substrato. Os dímeros obtidos apresentam uma taxa de linearidade bastante elevada (em torno de 80%).

Os testes efetuados com o Ni(acac)₂ mostraram, ainda, uma dramática influência da natureza do composto organoalúminio (comparação feita com a mesma relação Al/Ni). Ao contrário do que ocorre com o AlEt₃ ou AlEt₂OEt, o uso de AlEt₂Cl conduz à conversão total da olefina de partida em isômeros de posição (hexenos-2 e 3).

Com base nos resultados constantes na tabela 1, procedeu-se um estudo mais detalhado da influência da relação Al/Ni, a fim avaliar a sensibilidade do sistema e as condições que corresponderiam a uma maior taxa de conversão.

A figura 1 mostra os resultados da variação da percentagem de conversão do hexeno-1 em função da relação Al/Ni, para o sistema Ni(acac)₂ + AlEt₃/hexeno-1.

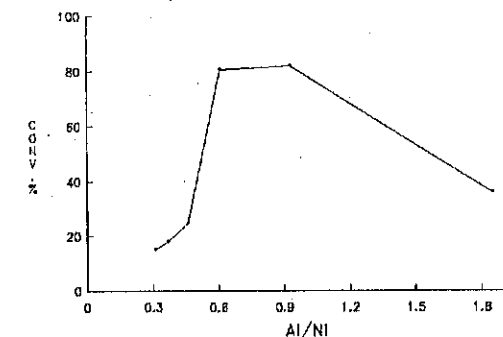


Figura 1 CONV.% X Al/Ni para o hexeno-1

Uma relação equimolecular entre os componentes do sistema catalítico é a região onde situa-se o valor ótimo para esta variável.

Os resultados preliminares mencionados (Tabela 1 e Figura 1), conduzem a escolha do sistema catalítico mais adequado para a transformação de uma mistura de α -olefinas em oligômeros lineares, qual seja o sistema $(\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{AlEt}_2\text{OEt})$ com a relação $\text{Al/Ni} = 1$, que mostrou os melhores resultados em termos de conversão e de quantidade de oligômeros lineares formados.

3.2 Cooligomerização de Misturas Buteno-1, Hexeno-1 e Octeno-1

Baseando-se nos resultados preliminares da reação de oligomerização do hexeno-1 empregando diversos sistemas catalíticos, estudou-se as reações de cooligomerização de misturas de α -olefinas (buteno-1, hexeno-1 e octeno-1) empregando o sistema $(\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{AlEt}_2\text{OEt})$, com a relação Al/Ni igual a 1, variando as proporções molares relativas das olefinas que compõem as misturas. Testou-se três misturas do tipo $(\text{C}_4'/\text{C}_6'/\text{C}_8')$ nas seguintes proporções: (1/1/1); (2/1.5/1) e (4/2/1), para avaliar-se o efeito da composição do substrato sobre a produção de cooligômeros em termos de conversão, número de rotação, frequência de rotação e seletividade. Deve-se enfatizar que a taxa de seletividade é expressa em termos de produção de isômeros de posição (ISO%) ou de produtos de oligomerização (OLIG.%). Os resultados deste estudo constam nas Tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

TABELA 2 Parâmetros da Reação 1:1:1

$\text{C}_i'-\alpha$	PARÂMETROS				
	CONV%	ISO%	OLIG%	N.R.	F.R./h
C4	88,0	52,5	47,5	88,2	3,5
C6	91,4	60,5	39,5	115,9	4,6
C8	92,0	65,7	34,3	105,2	4,2
$M_o = 5,81\text{g}$			$\Sigma =$	309,3	12,3

TABELA 3 Parâmetros da Reação 2:1,5:1

$\text{C}_i'-\alpha$	PARÂMETROS				
	CONV%	ISO%	OLIG%	N.R.	F.R./h
C4	92,4	47,0	53,0	178,2	7,1
C6	92,2	58,9	41,1	121,9	4,9
C8	91,4	61,9	38,1	78,3	3,1
$M_o = 7,26\text{g}$			$\Sigma =$	378,4	15,1

TABELA 4 Parâmetros da Reação 4:2:1

$\text{C}_i'-\alpha$	PARÂMETROS				
	CONV%	ISO%	OLIG%	N.R.	F.R./h
C4	74,2	46,2	53,8	266,6	10,7
C6	76,5	64,5	35,5	132,3	5,3
C8	72,9	61,0	39,7	61,6	2,5
$M_o = 10,2\text{g}$			$\Sigma =$	460,5	18,5

Os resultados apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4 mostram que a composição da mistura não influi sensivelmente sobre a taxa de conversão e alcança valores de mesma ordem de grandeza que aqueles obtidos para a oligomerização do hexeno-1. Somente com a presença de grandes quantidades de substrato ocorre a diminuição da conversão total.

No que se refere à isomerização, sabe-se que a probabilidade termodinâmica de uma olefina sofrer isomerização é diretamente proporcional ao número de isômeros possíveis. Então, em uma mistura $(\text{C}_4'/\text{C}_6'/\text{C}_8')$, a

ordem crescente de tendência a isomerização termodinâmica é:buteno-1<hexeno-1<octeno-1. Esta ordem é respeitada nas três reações acima descritas. O último resultado da tabela 3 (ISO% = 61,0 para o octeno-1) foi obtido considerando-se também a trimerização/cotrimerização do buteno-1, além da dimerização/codimerização desta olefina no cálculo do balanço de massa desta reação.

As taxas de oligomerização obtidas (em média em torno de 40%), representam resultados muito interessantes e compatíveis com os resultados correspondentes ao estudo da oligomerização do hexeno-1.

O sistema catalítico é mais ativo na medida em que aumenta, no meio reacional, a quantidade de α -olefinas sobretudo, de buteno-1⁵. A reação (4/2/1), embora apresente um valor menor para as taxas de conversão das olefinas de partida, mostra um valor superior para a frequência de rotação global do sistema em relação às demais reações.

Os resultados apresentados, mostram que a quantidade e a natureza das α -olefinas presentes no meio reacional são muito importantes na estabilização das espécies ativas. A estabilização pela maior quantidade de α -olefinas pode ser explicada pelo maior poder coordenante que estas apresentam. Na medida que a reação evolui, geram-se produtos com pequena atividade estabilizante (produtos de isomerização e oligômeros), diminuindo o tempo de vida das espécies catalíticas.⁵ A presença majoritária de buteno-1 no meio reacional é requerida dada a sua pequena probabilidade termodinâmica em isomerizar-se. Mantendo-se assim o buteno-1 sob a forma de α -olefina, necessária à estabilização do sistema catalítico e à produção de oligômeros.

Os produtos reacionais obtidos nas três condições acima descritas foram hidrogenados, determinando-se então as taxas de linearidade das diversas frações. Os resultados encontram-se na tabela 5. Pode-se observar a alta linearidade dos produtos(até 90,3%) e sua diminuição com o aumento do

⁵Ver os valores de M_0 , massa de α -olefinas presente no início de cada reação, que acompanham as Tabelas 2, 3 e 4.

número de carbonos da cadeia. Comparando os resultados obtidos para a mistura, observamos que as frações C_8 e C_{10} contêm, comparativamente, uma maior taxa de linearidade.

TABELA 5 Linearidade dos Produtos Hidrogenados das Reações de Cooligomerização

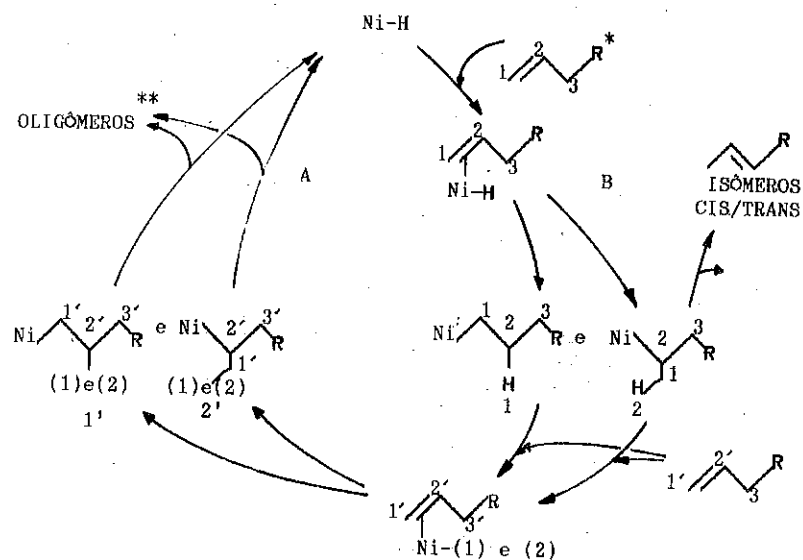
TAXA de LINEARIDADE (%)

C _n	1/1/1	2/1,5/1	4/2/1
8 ^c	83,3	77,3	90,3
10	77,3	77,4	81,0
12	76,4	77,2	77,0
14	69,4	73,9	70,0
18	65,4	68,4	62,0

^cdescontou-se a massa de octenos internos hidrogenados provenientes da isomerização do octeno-1, no cálculo de linearidade da fração C_8 .

3.3 Mecanismo da Cooligomerização

Os resultados apresentados podem ser discutidos com base num mecanismo envolvendo uma espécie ativa do tipo hidreto de níquel,⁽¹⁴⁾ clássico, ilustrado na Figura 2.



* R= radical alquila de 1 a 5 átomos de carbono.

** Os oligômeros provenientes da β -eliminação de (1) - 2' são lineares. A β -eliminação dos intermediários (1)-1' e (2)-1' serão vinilidênicos ($H_2C=CR_1R_2$).

Figura 2. Aplicação do Mecanismo *Metal-Hidreto* à oligomerização (A) e à isomerização (B).

Aplicando-se o mecanismo *metal-hidreto* à misturas de α -olefinas iniciais pode-se explicar a distribuição de produtos observados nas reação de co-oligomerização.

A Figura 3 mostra as combinações de reações possíveis para obter-se os diversos produtos, considerando em primeira aproximação reações de dimerização, isomerização e codimerização.

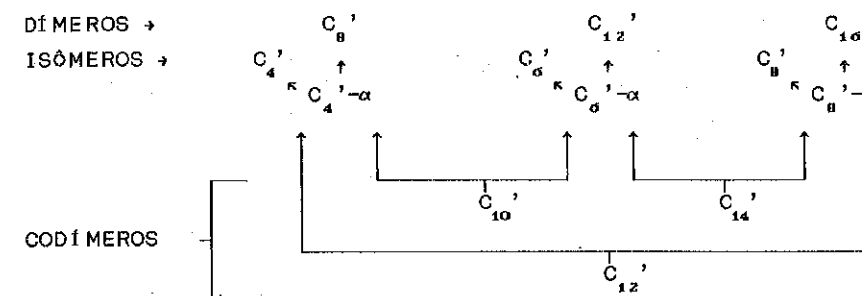


Figura 3. Distribuição de produtos obtida pela aplicação do mecanismo *Metal-Hidreto*.

Estudos visando a obtenção de informações diretas sobre a natureza das espécies ativas estão atualmente em desenvolvimento no laboratório.

4. CONCLUSÃO

Os estudos realizados mostram que sistemas catalíticos constituídos por $Ni(acac)_2$ associado a $AlEt_2OEt$ conduzem a excelentes catalisadores de oligomerização/co-oligomerização de α -olefinas leves.

O estudo da influência da composição da mistura de α -olefinas utilizada mostrou que a presença de excesso de buteno-1 é determinante da estabilidade da(s) espécie(s) cataliticamente ativa(s).

O sistema catalítico foi otimizado pela aplicação de um plano de experiências do tipo Simplex Modificado conduzindo às seguintes condições operacionais para a reação de oligomerização de buteno-1, hexeno-1 e octeno-1:

$$\begin{cases} Al/Ni = 1.42 \\ T = 60^\circ C \\ X_{C_4'-\alpha} = 3.6 \end{cases} \quad \text{onde } X_{C_4'-\alpha} \text{ é a fração relativa de buteno-1 na reação.}^4$$

Além das altas taxas de conversão que podem ser obtidas deve-se destacar a alta linearidade dos produtos obtidos, que podem chegar a valores superiores a 90%. Esta propriedade do sistema é particularmente interessante do ponto de vista de aplicações tecnológicas dos produtos em questão.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq-MCT/RHAE pela concessão de uma bolsa de Mestrado para R.G.da R.; à DETEN pela doação dos padrões cromatográficos; à POLISUL pelo doação de buteno-1.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- J. Boor Jr., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York (1979);
- 2- Y. Chauvin, *Chemistry and Industry*, 375 (1974);
- 3- J.R. Jones, T.J. Symes, *J. Chem. Soc.(C)*, 1117-30 (1971);
- 4- P.W. Jolly and G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, vol.II, Academic Press, New York, (1975);
- 5- A. Masters, S.J. Brown, *Appl. Catalysis*, 48, 1-11 (1989);
- 6- *Enciclopedia of Chemical Technology*, vol.9, 299p, Intercience Inc., New York (1966);
- 7- L.V. Nicolescu and Angelescu, *J. Polym. Sci. Part A-1*, 4, 2963-79 (1966);
- 8- S. Pasykiewicz, A. Pietrzykowski and K. Dowbor, *J. Organomet. Chem.*, 78, 55-59 (1974);
- 9- J. Goma and C. Kappenstein, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (4), 621-25, (1988);
- 10- W. Spendley, G.R. Hext and F.R. Himsforth, *Technometrics*, 4, 441 (1962);
- 11- P. Barry Ryan, R.L. Barr and H.D. Todd, *Anal. Chem.*, 52, 1460-1467 (1980);
- 12- J.A. Nelder and R. Mead, *Comput. J.*, 7, 308 (1965);
- 13- O.L.Alves, *Química Nova*, 9, 276, (1986);
- 14- B. Bogdanovic, B. Henc, H.-G. Karmann, H.-G. Nussel, D. Walter and G.Wilke, *Ind. Eng. Chem.*, 62, 34, (1970).

COMPLEXOS DI-CATIÔNICOS DE NÍQUEL EM CATALISE DE OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS : Efeito dos Co-Catalisadores do Tipo Alquil-Alumínio

- Michèle Oberson de Souza^{*1}
- Roberto Fernando de Souza²
- Adriano Lisboa Monteiro³
- Lucette Almeida⁴
- Marcus Seferin⁵

RESUMO

É apresentado o estudo de efeito da composição do sistema catalítico constituído a partir do complexo $[Ni(MeCN)_6](BF_4)_2$ e compostos $AlEt_3$ empregado para a oligomerização do eteno. O sistema conduz essencialmente a dímeros do eteno, com atividades que podem ser superiores a 300 ciclos por hora.

ABSTRACT

The study of the composition of the catalytical system constituted by $[Ni(MeCN)_6](BF_4)_2$ and $AlEt_3$ is described as employed to ethylene oligomerization. The system conducts essentially to ethylene dimers with activities witch can be higher than 300 cycles by hour.

¹ Professora Adjunta, Instituto de Química, UFRGS

² Professor Adjunto, Instituto de Química, UFRGS

³ Estudante de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS

⁴ Estudante de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS

⁵ Estudante de Iniciação Científica, Instituto de Química, UFRGS

1. INTRODUÇÃO

A importância tecnológica das reações de oligomerização de olefinas leves, como únicos processos industriais de acesso seletivo a olefinas superiores, determinou um grande volume de pesquisas dedicadas a este domínio ⁽¹⁻³⁾.

Apesar de existirem diferentes processos industriais de oligomerização de olefinas, dos quais pode-se citar o Processo SHOP da Shell ⁽⁴⁾, o DIMERSOL ⁽⁵⁾ e o ALFABUTOL ⁽⁶⁾ do IFP, ainda existem limitações consideráveis sobre a variedade de catalisadores empregados.

Os complexos de níquel ocupam uma posição destacada na química de oligomerização por agruparem características que vão desde a alta atividade, à seletividade dirigida a cadeias de pequeno tamanho até o baixo preço deste metal ⁽⁷⁾.

Neste trabalho descrevemos a utilização original de complexos dicatiônicos de níquel do tipo $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ que, combinados com compostos alquil-alumínio, conduzem a sistemas extremamente ativos em dimerização do eteno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

A preparação e manipulação de complexos de níquel foi efetuada empregando técnicas de Schlenck para o trabalho em atmosfera inerte de argônio. ⁽⁸⁾

O argônio (Alta Pureza-Air Products) foi purificado sobre peneira molecular (3Å) e sobre catalisador RO-21 (BASF). Os solventes foram destilados sobre agentes dessecantes adequados, imediatamente antes do uso.

A preparação do complexo $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ foi efetuada seguindo métodos descritos na literatura ⁽⁹⁾, tendo sido obtidas análises coerentes

de espectroscopia no infravermelho coerentes ($2275\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{C-N}}$; $1040\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{B-F}}$).

Os testes catalíticos foram efetuados empregando-se um reator tipo Grignard, com volume interno de 100ml, revestido internamente com vidro, equipado com dupla camisa de refrigeração/aquecimento e agitação magnética. Um teste catalítico típico pode ser descrito como: (1) introdução da solução de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ (40mg de complexo em 20ml de CH_2Cl_2), (2) refrigeração do sistema com banho de acetona e nitrogênio líquido até -20°C , (3) adição do complexo trietilalumínio, (4) adição da olefina (eteno), (5) aquecimento do sistema até 50°C , com banho de etilenoglicol, (6) após o término do tempo de reação desejado, o sistema é resfriado até -20°C e os produtos regenerados.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo HP 5890, com detector de ionização de chama, munido de uma coluna capilar (diâmetro 0,25mm), de SE 30, trabalhando entre 30°C e 150°C , a $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ após 5 minutos em isotérmica. O gás vetor sendo nitrogênio com vazão de 20ml/minuto. A reação é caracterizada, com base nestas análises, através da Seletividade ($\%C_4 = C_4 / \text{quant. total de olefina} \times 100$), Número de Rotação (N.R. = quantidade de produtos / quantidade de precursor catalítico) e Frequência de rotação (F.R. = N.R. / tempo).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os complexos $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ quando combinados com trietilalumínio, constituem sistemas ativos em dimerização do eteno, produzindo majoritariamente butenos (buteno-1 e principalmente buteno-2 cis e trans) e pequenas quantidades de olefinas C_6 (hexenos e metil-hexenos). A tabela 1 mostra o comportamento do sistema em diferentes condições de trabalho.

Tabela 1. Oligomerização de eteno empregando o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6]^{+2}/\text{AlEt}_3$.

Teste	[Al]/[Ni]	%C ₄	N.R.	F.R. (h ⁻¹)
1	2.39	94.7	48	16
2	3.53	95.9	272	91
3	3.74	93.8	388	129
4	4.79	92.9	457	152
5	4.94	94.5	575	192
6	5.20	93.5	345	116
7	6.09	93.9	515	172
8	6.10	93.0	426	142
9	7.40	95.6	156	52
10	7.41	94.8	249	83
11*	3.00	95.1	311	104
12*	4.00	93.4	647	215
13*	5.00	93.1	827	276
14*	7.00	93.5	644	214
15**	6.00	--	14	5
16***	--	--	traços	traços

Obs.: Temp.: 50°C, Pressão de Eteno: 10 atm., tempo: 3 horas

* reações feitas empregando solução de AlEt_3 preparada imediatamente antes do uso.

** reação feita empregando $\text{Ni}(\text{acac})_2$ como sal de níquel precursor.

*** reação feita na ausência de AlEt_3 .

Os dados apresentados na tabela 1 mostram que o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6]^{+2}/\text{AlEt}_3$ tem características peculiares que devem ser ressaltadas:

1. A presença de composto alquilalúminio é necessária (teste 16), o complexo dicatiónico de níquel não apresenta atividade significativa em sua ausência;
2. O sistema apresenta grande seletividade para dimerização, conduzindo a quantidades situadas entre 93% e 96% de butenos, dos quais em torno de 24% é buteno-1. O sistema catalítico, além de ativo em oligomerização apresenta também grande capacidade isomerizante. Em teste de transformação do buteno-1 puro foi observado a isomerização de 95% do material de partida e ausência de oligomerização (N.R.=419, F.R.=210h⁻¹);
3. A atividade, medida em termos de frequência de rotação, é largamente dependente da razão Al/Ni, discutida adiante, assim como do tempo de maturação do composto alquilalúminio.

Os testes 11 a 14 mostram que soluções de co-catalizador preparadas imediatamente antes do uso determinam atividades que podem ser até duas vezes superiores às medidas em condições normais de estocagem.

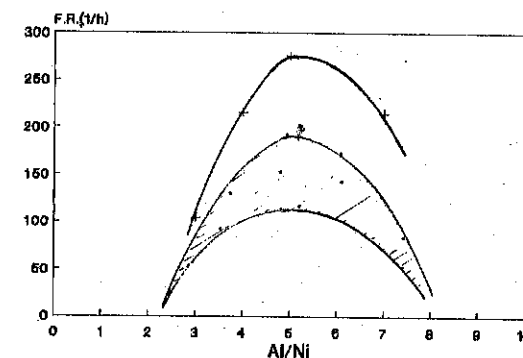


Figura 1. Efeito da Razão Al/Ni sobre a Atividade do Sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6]^{+2}/\text{AlEt}_3$ em oligomerização do eteno.

Observa-se um máximo de atividade, medida em frequência de rotação (ciclos/hora), para valores de razão Al/Ni entre 5 e 6.

Os resultados acima descritos podem ser interpretados em termos de um mecanismo de oligomerização envolvendo um intermediário alquil-níquel ou, em última análise, hidreto de níquel, como apresentado na figura 2.

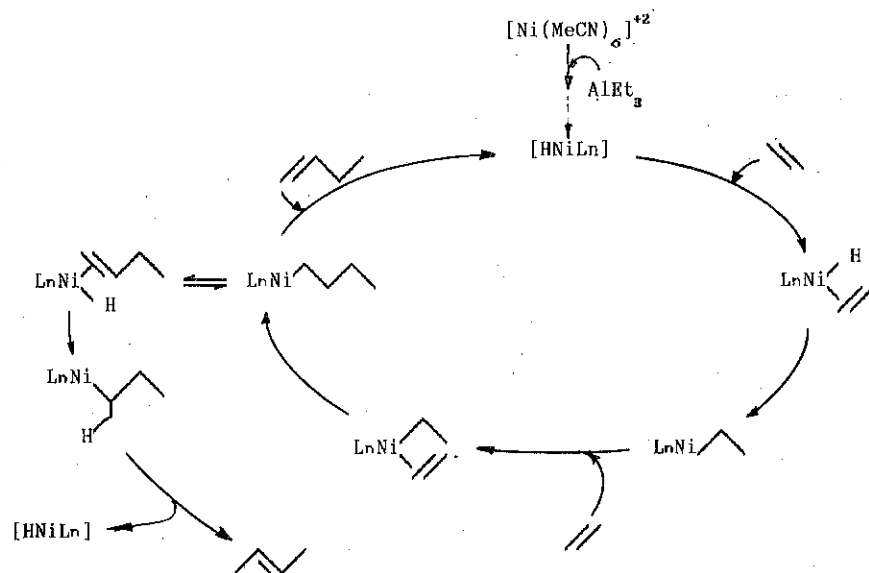


Figura 2. Mecanismo de Oligomerização de Eteno Catalisada por Complexo Hidreto de Níquel.

Em tal mecanismo a função do composto alquil-alumínio poderia ser tanto de um agente alquilante quanto de redutor. A ação alquilante seria o caminho para a formação do complexo alquil-níquel, espécie ativa no ciclo catalítico, explicando-se assim a absoluta necessidade da presença do co-catalisador para que o sistema adquira atividade catalítica.

4. CONCLUSÃO

Mostramos neste trabalho a descrição original da capacidade do sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6]^{+2}/\text{AlEt}_3$ na oligomerização do eteno. Apesar de não estarem otimizados parâmetros como (i) a composição do sistema catalítico nem (ii) as condições reacionais, cabe comparar este sistema com o modelo dos catalisadores como o $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_3$. Experimentos realizados nas mesmas condições mostraram que o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6]^{+2}/\text{AlEt}_3$ é cerca de 50 vezes mais ativo que o sistema empregado industrialmente.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao MCT/CNPq-RHAR pelas bolsas concedidas a M.S. e L.A.

6. BIBLIOGRAFIA

1. K. WEISSERMEL, H-J. ARPE, *Chimie Organique Industrielle*, Masson, Paris (1981).
2. P. W. JOLLY In G. WILKINSON, F. G. A. STONE, E. W. ABEL, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 8, 615 (1982).
3. W. KEIM, A. BEHR, M. ROPER em G. WILKINSON, F. G. A. STONE, E. W. ABEL, *Comprehensive Organometallics Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 8, 371 (1982).
4. E. R. FREITAS, C. R. GUM, *Chem. Eng. Prog.*, 75, (1), 73 (1975).
5. Y. CHAUVIN e Colaboradores, *Chemistry and Industry*, 375 (1974).
6. D. COMMEREUC, Y. CHAUVIN, J. GAILLARD, J. LÉONARD, *Hydrocarbon Processing*, 118 (1984).
7. P. W. JOLY e G. WILKE, *The Organic Chemistry of Nickel*, 1 e 2 Academic Press, New York (1974).
8. D. F. SHRIVER, *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, McGraw Hill, New York (1969).
9. B. J. HATTAWAY, D. G. HOLAH, A. E. UNDERHILL, *J. Chem. Soc.*, 2444 (1962).

UTILIZAÇÃO DE COMPLEXOS ESTÁVEIS DE NÍQUEL E DE PALÁDIO EM SUBSTITUIÇÃO A CATALISADOR DE PALÁDIO SENSÍVEL AO AR EM REAÇÕES DE SÍNTESES ORGÂNICAS.

. Roberto Santos BARBIÉRI¹
. Carla Verônica RODARTE²

RESUMO

Estuda-se a habilidade de complexos do tipo $[NiX_2(PPh_3)_2]$ ($X = Cl, Br, I, NO_3, NCS$) em promover a formação de cetonas por reação de acoplamento de cloreto de benzoila e iodeto de fenila ou iodeto de isobutila via um intermediário organozinco. Compara-se também o efeito de complexos do tipo $[MCl_2(PPh_3)_2]$ ($M = Ni, Pd$) na obtenção de difenilacetileno e 5-decino a partir de iodeto de n-butila ou iodeto de fenila, respectivamente.

ABSTRACT

The ability of complexes of the type $[NiX_2(PPh_3)_2]$ ($X = Cl, Br, I, NO_3, NCS$) in promoting the formation of ketones was studied by the coupling reaction of benzoyl chloride and phenyl iodide or isobutyl iodide via an organozinc intermediate. The effect of complexes of the type $[MCl_2(PPh_3)_2]$ ($M = Ni, Pd$) was compared regarding the obtention of diphenylacetylene and 5-decine from n-butyl iodide or phenyl iodide, respectively.

1. INTRODUÇÃO

Os complexos de níquel, paládio e platina, principalmente com trifenilfosfina, têm grandes aplicações no campo da catálise homogênea. Desde os trabalhos de REPPE & SWECKENDIEK⁽¹⁾, no fim dos anos quarenta, que empregaram o $[Ni(CO)_2(PPh_3)_2]$ como catalisador para a ciclização do acetileno em benzeno e na transformação de álcool propargílico em 1,3,5- e 1,2,4-tris(hidroximetil)benzeno, entre outros exemplos de reações, um grande volume de trabalho tem sido produzido nessa área. Dos complexos dos metais citados com trifenilfosfina, os de paládio são os mais utilizados. Em um rápido levantamento no Chemical Abstracts, de 1980 a 1987,

1. Doutor em Físico-Química, Professor Titular da Faculdade de Engenharia de Varginha, Varginha-MG e Pesquisador Associado do Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFMG, Belo Horizonte-MG.

2. Engenheira Química, Faculdade de Engenharia de Varginha, FENVA, Varginha-MG.

tendo como principais periódicos consultados Bulletin of the Chemical Society of Japan, Journal of the Chemical Society (Chemical Communications), The Journal of Organic Chemistry, Journal of Organometallic Chemistry, Journal of the American Chemical Society, Tetrahedron e Tetrahedron Letters, os artigos sobre catálise homogênea com complexos de níquel, paládio ou platina contendo trifenilfosfina totalizaram cerca de 320 trabalhos⁽²⁾. Destes, 68,5% empregaram o $[Pd(PPh_3)_4]$ como catalisador; 19,0%, o $[PdCl_2(PPh_3)_2]$; 5,4%, o $[NiCl_2(PPh_3)_2]$; 2,8%, o $[Ni(PPh_3)_4]$; 2,8%, o $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ e 0,9%, o $[Pt(PPh_3)_4]$, sendo que num mesmo artigo, em vários casos, foi descrito o emprego de mais de um complexo.

Em muitos dos trabalhos da literatura, na área de catálise homogênea, a preocupação é a de descrever o emprego de determinada substância como promotora de uma dada reação química, estudando-se variáveis como concentração de reagentes, mudanças de solventes, alterações de temperatura e pressão, entre outras. Em bem poucos casos tem-se o interesse de fazer um estudo comparativo do efeito catalítico de diversos compostos sobre uma mesma reação. Em algumas situações, é bem provável que, substâncias diferentes daquelas que usualmente são empregadas como catalisadores possam ser substituídas por outras de menor custo e/ou de mais fácil manipulação, com praticamente a mesma eficiência.

MIGITA *et alii*⁽³⁾ e KOSUGI *et alii*⁽⁴⁾ haviam estudado reações catalisadas por $[Pd(PPh_3)_4]$ de sulfenilação de haletos de arila em diversos solventes. Com o objetivo de verificar o efeito de diferentes compostos como catalisadores de reações similares, BARBIÉRI *et alii*⁽⁵⁾ estudaram a síntese de tioéteres não-simétricos em presença de complexos dos tipos $[Pd(EPh_3)_4]$ e $[PdCl_2(EPh_3)_2]$ ($E = P, As, Sb$). Na preparação de fenil-p-tolilsulfeto, por exemplo, a partir de p-tiocresol e iodeto de fenila, o emprego de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ ou $[PdCl_2(AsPh_3)_2]$ permitiram rendimentos de 77,5 e 78,0%, respectivamente, sendo que com o $[Pd(PPh_3)_4]$, com o qual se obteve o maior rendimento, este foi de 82,0%, nas condições estudadas. Enquanto os complexos $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ e $[PdCl_2(AsPh_3)_2]$ são muito estáveis ao ar, de fácil manipulação, de preparação simples e rápida, o $[Pd(PPh_3)_4]$ se decompõe ao ar, é de preparação mais complexa e de difícil manipulação.

Neste trabalho, descreve-se a substituição do $[Pd(PPh_3)_4]$ por complexos de níquel (II) do tipo $[NiX_2(PPh_3)_2]$ ($X = Cl, Br, I, NO_3, NCS$) como catalisadores na preparação de cetonas a partir de cloreto de benzoila

e iodeto de fenila ou de iodeto de isobutila, em presença de zinco e cobre. Também estuda-se a preparação de difenilacetileno e 5-decino a partir de iodeto de fenila ou de iodeto de n-butila, respectivamente, por reação com acetileno, catalisada por $[MCl_2(PPh_3)_2]$ ($M = Ni, Pd$), em substituição ao $[Pd(PPh_3)_4]$.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntese dos complexos de níquel(II)

Os complexos $[NiX_2(PPh_3)_2]$ ($X = Cl, Br, I, NO_3, NCS$) foram preparados pelos métodos descritos por VENANZI⁽⁶⁾ e COTTON et alii⁽⁷⁾. O complexo $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ foi preparado como descrito por HARTLEY⁽⁸⁾. A caracterização desses compostos foi feita por análise elementar de carbono, hidrogênio e níquel que, juntamente com informações obtidas dos espectros de infravermelho e de curvas termogravimétricas, permitiram estabelecer as formulações propostas. As cores características dos compostos e seus intervalos de fusão também foram concordantes com a literatura^(6,9).

2.2. Síntese dos iodetos orgânicos

O iodeto de isobutila e o iodeto de n-butila foram preparados pela ação de ácido iodídrico sobre isobutanol e n-butanol⁽¹⁰⁾, respectivamente, e o iodeto de fenila foi obtido a partir de anilina, por tratamento com nitrito de sódio e iodeto de sódio⁽¹¹⁾.

2.3. Síntese das cetonas e dos acetilenos

Os rendimentos das cetonas e dos acetilenos obtidos foram estabelecidos por cromatografia gasosa por comparação com amostras autênticas.

2.3.1. Síntese das cetonas

O procedimento empregado na síntese das cetonas foi basicamente o empregado por TAMARU et alii⁽¹²⁾, com pequenas adaptações.

Uma mistura heterogênea de Zn-Cu (150 mg, 2,3 mmoles) e do iodeto adequado (1,5 moles) em 3,0 mL de benzeno e 0,2 mL de dimetilformamida (DMF) previamente secos foi agitada por 1 hora à temperatura ambiente e depois, durante 3-4 horas, a 60°C, sob atmosfera de nitrogênio. A essa mistura, resfriada até temperatura ambiente, foi adicionada uma solução do complexo de níquel(II) (0,04 mmoles) e cloreto de benzoila

(1,0 mmol) em 2,0 mL de benzeno. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o resíduo extraído com diclorometano.

2.3.2. Síntese dos acetilenos

Os procedimentos empregados nas sínteses dos acetilenos foram baseados no trabalho de SONOGASHIRA et alii⁽¹³⁾ e CASSAR⁽¹⁴⁾, também com pequenas adaptações.

2.3.2.1. Síntese dos acetilenos em meio de piridina

À mistura do iodeto adequado (10 mmoles), $[MCl_2(PPh_3)_2]$ ($M = Pd, Pt$) (0,1 mmoles) e 30 mL de piridina, sob agitação magnética e temperatura ambiente) foi adicionado iodeto cuproso (0,05 mmoles). Fez-se borbulhar gás acetileno seco na mistura por seis horas. O solvente foi removido sob pressão reduzida, adicionou-se água e extraiu-se com benzeno. O extrato benzênico foi passado através de uma pequena coluna com alumina para remover o catalisador.

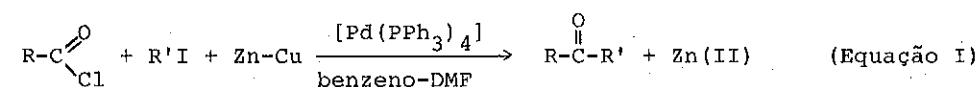
2.3.2.2. Síntese dos acetilenos em meio de dimetilformamida

Borbulhou-se durante 6 horas gás acetileno seco através de uma mistura do iodeto adequado (10 mmoles), $[MCl_2(PPh_3)_2]$ ($M = Ni, Pd$) (0,1 mmoles), metóxido de sódio (12 mmoles) em 20 mL de dimetilformamida mantida a 60°C e sob agitação magnética. Resfriou-se a mistura, o solvente foi removido sob pressão reduzida, adicionou-se água ao resíduo e fez-se extração com éter etílico.

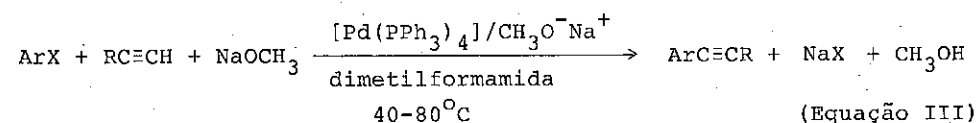
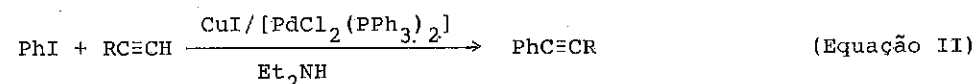
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

NEGISHI et alii⁽¹⁵⁾ descreveram a utilização de complexos de paládio contendo trifenilfosfina como catalisadores na reação de cloreto de acila com compostos organozínicos, preparados pela transmetalização de compostos organolítio com cloreto de zinco, para a produção de cetonas. Posteriormente, TAMARU et alii⁽¹²⁾ também prepararam cetonas, com rendimentos elevados, em reações similares. Nesse caso, empregaram-se iodetos de alquilzinco preparados pela reação de iodetos de alquila e uma mistura Zn-Cu em benzeno contendo uma pequena quantidade de dimetilformamida. Esquemáticamente, a preparação dessas cetonas pode ser representada pela equação I. As reações descritas por esta equação, em ausência do catalisador $[Pd(PPh_3)_4]$, podem ocorrer com baixos rendimentos, mesmo a temperaturas da ordem de 70-80°C. Na presença do catalisador, no entan-

to, as reações são espontâneas e se completam à temperatura ambiente⁽¹⁵⁾. Admite-se que o mecanismo das reações deva envolver ativação seletiva do cloreto de acila pelo Pd(0) para formar espécies intermediárias de acilpaládio(II)⁽¹²⁾.



SONOGASHIRA *et alii*⁽¹³⁾ fizeram a preparação de derivados acetilênicos por substituição de acetileno, fenilacetileno ou de álcool propargílico com bromoalquenos, iodoarenos ou bromopiridinas em meio de dietilamina. As reações foram feitas à temperatura ambiente e na presença de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{CuI}$ como catalisador e para o caso de uso de iodoarenos elas podem ser representadas pela equação II. Os rendimentos observados foram de 70-100%. CASSAR⁽¹⁴⁾ descreveu a preparação de derivados aril- ou vinilacetilênicos a partir de acetileno ou de acetilenos monosubstituídos por reação com haletos de arila ou de vinila, na presença de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ou $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$. As reações foram feitas em meio de dimetilformamida, na temperatura de 40-80°C e na presença de metóxido de sódio, como descrito de modo geral pela equação III.



A tabela I apresenta os rendimentos da reação de iodeto de isobutila, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{I}$, com cloreto de benzoíla, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, para produzir isobutilfenilcetona, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ (reação I), e da de iodeto de fenila, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, também com cloreto de benzoíla, para formar benzofenona, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ (reação II). Ambas reações ocorrem na ausência dos complexos de níquel(II) com rendimentos de 19 e 23%, respectivamente. No entanto, em presença de $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ os rendimentos são de 83 e 85%, para as reações I e II nesta ordem, e de 65 e 76% quando se emprega o $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Tabela I. Influência de complexos de Ni(II) na reação de iodeto de isobutila (A) ou de iodeto de fenila (B) com cloreto de benzoíla para produzir isobutilfenilcetona (C) ou benzofenona (D), respectivamente.

Experimento	Iodetos	X em $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$	Cetona obtida	Rendimento (%)
1	A	-	C	19
2	A	Cl	C	83
3	A	Br	C	65
4	A	I	C	7
5	A	NO_3	C	<5
6	A	NCS	C	<5
7	B	-	D	23
8	B	Cl	D	85
9	B	Br	D	76
10	B	I	D	<5
11	B	NO_3	D	<5
12	B	NCS	D	<5

Com o emprego dos demais complexos de Ni(II), $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2]$, houve diminuição nos rendimentos das cetonas preparadas, os quais foram, para todos estes casos, bastante inferiores àqueles das reações conduzidas em ausência de catalisadores. Como não foram feitas análises dos resíduos das reações nesses sistemas com o objetivo de se determinar a composição de outros eventuais produtos que ali estivessem presentes, não foi possível, até o momento, uma explicação satisfatória para tão baixos rendimentos.

Pode-se observar que a habilidade dos complexos de níquel(II) estudados em promover o acoplamento de cloreto de benzoíla e iodeto de fenila ou iodeto de isobutila decresce na sequência $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2] > [\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2] \geq [\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2] \sim [\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{PPh}_3)_2] \sim [\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2]$. Além disso, o cloro-complexo de níquel(II) permite a preparação de cetonas com rendimentos comparáveis àqueles descritos para reações similares, onde foi empregado o $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$.

A tabela II apresenta os rendimentos das reações de iodeto de fenila ou de iodeto de n-butila, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{I}$, com acetileno, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, para for

mar difenilacetileno, $C_6H_5C\equiv CC_6H_5$, ou 5-decino, $CH_3(CH_2)_4C\equiv C(CH_2)_4CH_3$, respectivamente. As reações foram realizadas em meio de piridina ou de dimetilformamida e na presença de $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ ou de $[PdCl_2(PPh_3)_2]$.

Tabela II. Rendimentos de difenilacetileno (DFA) e de 5-decino (SDC) em reações catalisadas por $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ (A) e $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (B) em meio de piridina (S1) ou de dimetilformamida (S2).

Experimento	Iodeto	Catalisador	Solvente	Produto	Rendimento
1	PhI	A	S1	DFA	79
2	PhI	B	S1	DFA	87
3	PhI	A	S2	DFA	71
4	PhI	B	S2	DFA	74
5	BuI	A	S1	SDC	66
6	BuI	B	S1	SDC	68
7	BuI	A	S2	SDC	54
8	BuI	B	S2	SDC	61

Em todos os casos de preparação de compostos acetilênicos neste trabalho, nas reações em que o complexo de níquel foi empregado como catalisador, os rendimentos observados foram pouco inferiores (2-8%) em relação àqueles obtidos com o emprego do complexo de paládio. Neste caso, demonstra-se também que o $[Pd(PPh_3)_4]$ e o $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ podem ser substituídos pelo $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ com praticamente a mesma eficiência catalítica.

BIBLIOGRAFIA

- REPPE, W. & SWECKENDIEK, W.J. Cyclizing polymerization of acetylene. III. Benzene, benzene derivatives, and hydroaromatic compounds. *Liebigs Ann. Chem.*, Berlin, **560**:104-16, 1948.
- BARBIÉRI, Roberto Santos. Complexos de níquel, paládio e platina contendo trifenilfosfina, -arsina e -estibina como catalisadores em fase homogênea em sínteses orgânicas - aplicações recentes. São Carlos, USP, Instituto de Física e Química de São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular, 1988 (monografia).
- MIGITA, Tashihiko et alii. The palladium catalyzed nucleophilic substitution of aryl halides by thiolate anions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Tokyo, **53**(5):1385-9, 1980.

- KOSUGI, Masanori et alii. Reactions of aryl halides with thiolate anions in the presence of catalytic amounts of tetrakis(triphenyl phosphine)palladium for preparation of aryl sulfides. *Chemistry Letters*, Tokyo, **13-4**, 1978.
- BARBIÉRI, Roberto Santos et alii. Síntese de tioéteres aromáticos não-simétricos catalisada por complexos de paládio contendo trifenilfosfina, trifenilarsina e trifenilestibina. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE, 5. Guarujá-SP, 1989. *Anais*, Rio de Janeiro, IBP, 1989, p. 420-29.
- VENANZI, L.M. Tetrahedral nickel(II) complexes and the factors determining their formation. Part I. Bistriphenylphosphine nickel(II) compounds. *Journal of the Chemical Society*, London, **719-24**, 1958.
- COTTON, F.A. et alii. Preparation, spectra and electronic structures of tetrahedral nickel(II) complexes containing triphenylphosphine and halide ions as ligand. *Journal of the American Chemical Society*, Columbus, **83**(2):344-51, 1961.
- HARTLEY, F.R. Starting materials for the preparation of organometallic complexes of platinum and palladium. *Organometallic Chemistry Reviews A*, **6**:119-37, 1970.
- YAMAMOTO, K. Preparation of triphenylphosphine-nickel complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Tokyo, **27**:501-5, 1954.
- VOGEL, Arthur I. *Química orgânica: análise orgânica qualitativa*. 2ª ed. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S.A., 1988. v. 1. p. 309.
- DAINS, F.B. & BREWSTER, R.Q. Iodobenzene. *Organic Synthesis Collective*, New York, **1**:323-4, 1956.
- TAMARU, Y. et alii. A convenient and efficient unsymmetrical ketone synthesis from acid chlorides and alkyl iodides catalyzed by palladium. *Tetrahedron Letters*, London, **26**(45):5529-32, 1985.
- SONOGASHIRA, K. et alii. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes, and bromopyridines. *Tetrahedron Letters*, London, **16**(50): 4467-70, 1975.
- CASSAR, L. Synthesis of aryl- and vinyl-substituted acetylene derivatives by the use of nickel and palladium complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, Louranne, **93**(2):253-7, 1975.
- NEGISHI, Ei-ichi et alii. Palladium-catalyzed acylation of organozincs and other organometallics as a convenient route to ketones. *Tetrahedron Letters*, London, **24**(47):5181-4, 1983.

TELOMERIZAÇÃO DO BUTADIENO COM METANOL POR COMPLEXOS
DE η^3 -METALILPALÁDIO(II): EFEITO DO CONTRA-ÍON EM FASE
HOMOGÊNEA E HETEROGENEIZAÇÃO EM RESINAS DE TROCA CATIONICA

. Eduardo N. dos Santos¹
. Sônia C. do Nascimento²
. Ulf F. Schuchardt³

RESUMO

Telômeros C_{16} de butadieno (bd) e metanol são obtidos em tolueno com atividade moderada (490 mol bd/mol Pd) e boa seletividade (52%) utilizando-se complexos cationicos de η^3 -metalilpaládio de contra-íons não coordenantes. Em thf a atividade do catalisador aumenta (960 mol bd/mol Pd), porém a seletividade para C_{16} diminui (32%). Aumentando-se a capacidade de coordenação do contra-íon a atividade do catalisador diminui (240-420 mol bd/mol Pd) e são formados dímeros como produto principal. A heterogeneização destes catalisadores em resinas de troca iônica diminui fortemente a sua atividade (20 a 165 mol bd/mol Pd) e formam-se principalmente dímeros.

ABSTRACT

C_{16} -Telomers of butadiene (bd) and methanol are obtained in toluene with moderate activity (490 mol bd/mol Pd) and good selectivity (52%), employing cationic η^3 -metallylpalladium complexes of non-coordinating counter-ions. In thf, activity increases (960 mol bd/mol Pd) but selectivity for C_{16} is reduced (32%). Increasing the coordination strength of the counter-ion, activity decreases (240-420 mol bd/mol Pd) and dimers are formed as principal products. Heterogeneization of these catalysts on ion-exchange resins diminishes their activity (20-165 mol bd/mol Pd) and mainly dimers are formed.

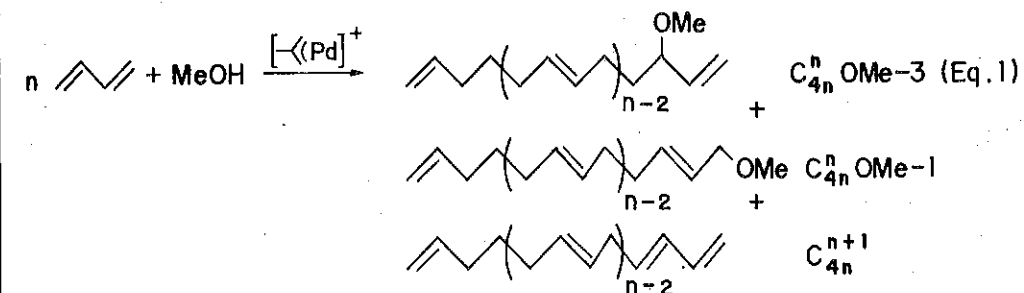
1. INTRODUÇÃO

A telomerização de butadieno com metanol, catalisada por complexos de paládio, produz normalmente dímeros metoxissubstituídos (1). Utilizando-se complexos cationicos de η^3 -metalilpaládio com contra-íons não coordenantes são obtidos dímeros (30%), tetrâmeros (50%) e hexâmeros (10%) metoxissubstituídos (2), segundo a equação 1.

¹Bacharel em Química, aluno de Doutorado do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, SP.

²Bacharel em Química, aluna de Mestrado do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, SP.

³Doutor em Química, Professor Titular do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, SP.

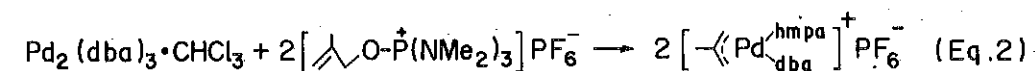


$$\text{C}_{4n} = \text{C}_{4n}^n \text{ OMe-3} + \text{C}_{4n}^n \text{ OMe-1} + \text{C}_{4n}^{n+1}$$

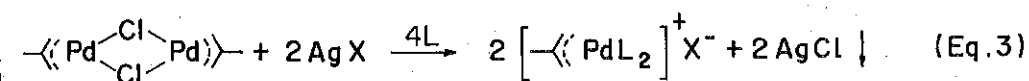
subscrito: nº de carbonos sobrescrito: nº de duplas ligações

Esta reação permite a obtenção em uma etapa de compostos C_{16} (tetrameros) a partir de butadieno (bd) com boa seletividade. Estes produtos podem ser usados como insumos alternativos para a indústria de surfactantes, estabilizantes e tintas que normalmente utilizam óleos vegetais como matéria prima.

Os catalisadores podem ser obtidos tanto pela rota da equação 2 (3) quanto pela rota da equação 3 (4). Estes catalisadores formam somente os produtos descritos na equação 1. No entanto, a seletividade varia com o tipo de solvente, ligante, contra-íon, temperatura e tempo de reação (2,5).



dba: dibenzilidenoacetona hmpa: hexametilfosforamida



$\text{X}^- = \text{ClO}_4^- , \text{BF}_4^- , \text{O}_5\text{SiF}_6^{2-}$ L = dmso, dmf

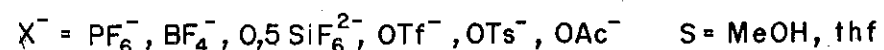
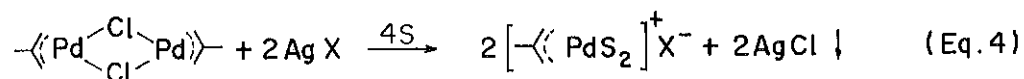
Neste trabalho variamos o contra-íon (X^-) com a finalidade de estudar o efeito de sua capacidade de coordenação na atividade e seletividade para os produtos obtidos. Tentamos também heterogeneizar estes catalisadores em resinas de troca cationica para verificar se a mesma atividade e seletividade, observadas em fase homogênea, poderiam ser mantidas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

As reações foram feitas em atmosfera inerte utilizando vidraria do tipo Schlenk acoplada a uma linha dupla de vácuo e argônio. O tetraidrofurano (thf) e tolueno foram secos e desoxigenados por refluxo com sódio/benzofenona sob argônio. O metanol foi seco por refluxo com magnésio/iodo sob argônio.

O p-toluenossulfonato de prata e o acetato de prata foram obtidos por precipitação a partir de soluções aquosas concentradas de nitrato de prata e p-toluenossulfonato de sódio e acetato de sódio, respectivamente. O bis(cloreto de η^3 -metalilpaládio) foi preparado conforme descrito na literatura (6). Os demais reagentes, de grau analítico, foram utilizados sem purificação prévia, porém foram secos e desoxigenados por ciclos alternados de vácuo e argônio.

Os catalisadores homogêneos foram preparados em thf ou metanol pela reação de bis(cloreto de η^3 -metalilpaládio) (98 mg; 0,25 mmol) com o sal de prata do contra-íon desejado em quantidade estequiométrica a temperatura ambiente, segundo a equação 4. O cloreto de prata foi removido por filtração inversa e o sobrenadante foi utilizado diretamente para as reações em fase homogênea ou foi deixado em contato com as resinas de troca iônica para a heterogeneização.



As resinas de troca iônica comerciais, LEWATIT SPC 118, MERCK IV e NAFION e a SÍLICA SULFONADA foram lavadas a 60°C com H₂SO₄ 1N, NaOH 1N, H₂SO₄ 1N e metanol, neutralizadas com uma solução de cloreto de potássio 2N e lavadas exaustivamente com água. As resinas neutras foram deixadas em contato com uma solução de brometo de tetrabutilamônio 1N (40 ml/g resina) durante uma semana. A solução foi então renovada e deixada por mais três dias em contato com a resina. As resinas foram então filtradas e secas sob vácuo a 80°C por 8 h.

Uma solução de 0,5 mmol de catalisador, preparada conforme a equação 4 (X⁻ = BF₄⁻) em 20 ml de metanol ou thf, foi agitada com 1 a 2 g de resina até que a solução sobrenadante passasse de amarelo para incolor. As características dos catalisadores heterogeneizados se encontram apresentadas na tabela 1.

Tabela 1. Heterogeneização dos catalisadores em resinas de troca catiônica (P = matriz polimérica, η^3 -C₄H₇ = metalil)

Catalisador	Solvente de troca	Tempo de troca (h)	Conteúdo de Pd ^e		Cor
			peso(%)	mmol Pd/g	
η^3 -C ₄ H ₇ PdOTs-P ^a	thf	1	4,98	0,47	areia
η^3 -C ₄ H ₇ PdOSO ₂ -P ^b	thf	1	5,26	0,50	amarela
η^3 -C ₄ H ₇ PdOTf-P ^c	MeOH	1	4,95	0,47	amarela
η^3 -C ₄ H ₇ PdOAc-P ^d	thf	3	2,10	0,20	amarela

a LEWATIT SPC 118, fortemente ácida, macroporosa, 5 meq/g

b SÍLICA SULFONADA, fortemente ácida, 0,82 meq/g

c NAFION, superácida, gel, 0,92 meq/g

d MERCK IV, fracamente ácida, macroporosa, 10 meq/g

e Determinado pelo laboratório Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, Alemanha

Os testes catalíticos foram conduzidos em uma autoclave de 200 ml em aço 316, revestida com vidro. A autoclave foi carregada com o catalisador (0,5 mmol de Pd), solvente (20 ml), metanol (6 ou 12 ml, 150 ou 300 mmol) e butadieno (32,4 g, 600 mmol), seco pela passagem por um tubo com peneira molecular 4 Å. A autoclave foi fechada e aquecida a 60±1°C ou 80±1°C sob agitação magnética por 4 ou 20 h. Ao término deste período, a autoclave foi resfriada e o excesso de butadieno ventilado ao ar.

Os produtos da reação catalítica foram analisados em um cromatógrafo a gás CG-37, equipado com detector de ionização em chama e com uma coluna (1,5 m x 0,123") recheada com 10% de SE 30 sobre Chromosorb W-HP. As temperaturas do detector e do injetor foram fixadas em 300°C e a coluna mantida a 40°C por 5 min, aquecida a 16°C min⁻¹ até 270°C e mantida por 5 min a esta temperatura. A ordem de eluição dos produtos foi: C₈³, C₈OME-3, C₈OME-1, C₁₂⁴, C₁₂OME (2 picos), C₁₆⁵, C₁₆OME-3, C₁₆OME-1, C₂₀⁶, C₂₀OME (2 picos), C₂₄⁷, C₂₄OME (2 picos). Os produtos foram quantificados utilizando-se dodecano como padrão interno.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Reações em fase homogênea

Os resultados obtidos em tolueno a 60°C são mostrados na tabela 2. As atividades são moderadas e as seletividades para C₁₆ são boas. Nestas condições, a atividade e a seletividade são pouco influenciadas pelo contra-íon. No sistema com BF₄⁻ (reação 3) ocorre o aumento da seletividade para C₈ devido à coordenação parcial do contra-íon ao paládio.

Tabela 2. Variação do contra-íon perfluorado em tolueno (cat: 0,50 mmol, bd: 600 mmol, MeOH: 300 mmol, tolueno: 20 ml, 60°C, 4 h).

Nº	Catalisador	NT ^a	Seletividade (%)					
			C ₈	C ₁₂	C ₁₆	C ₂₀	C ₂₄	>C ₂₄
1	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdPF}_6$	490	32	2	50	1	11	4
2	$(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Pd})_2\text{SiF}_6$	490	28	3	52	2	9	6
3	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdBF}_4$	510	52	1	40	1	5	1

^a NT = número de "turnover" (mol bd/mol Pd)

As reações a seguir foram efetuadas a 80°C durante 20 h, porém o catalisador já estava decomposto após 4 h de reação. Observamos na tabela 3 que em thf e com baixa concentração de metanol (150 mmol) a atividade aumenta, porém a seletividade diminui para estes sistemas catalíticos.

Tabela 3. Variação do contra-íon perfluorado em thf (cat: 0,50 mmol, bd: 600 mmol, MeOH: 150 mmol, thf: 20 ml, 80°C, 20 h).

Nº	Catalisador	NT	Seletividade (%)					
			C ₈	C ₁₂	C ₁₆	C ₂₀	C ₂₄	>C ₂₄
4	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdPF}_6$	1060	11	2	25	2	10	50
5	$(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Pd})_2\text{SiF}_6$	540	37	6	33	5	8	11
6	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdBF}_4$	960	31	9	32	5	8	15
7	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdBF}_4^a$	800	26	15	28	9	9	14

^a foram adicionado 2,5 mmol de $\text{NBu}_4^+\text{BF}_4^-$

A melhor atividade é observada para o sistema com PF_6^- , mas a formação de oligômeros pesados é predominante. A atividade é diminuída para o sistema com BF_4^- devido à coordenação parcial do contra-íon. Aumentando-se a sua concentração pela adição de $\text{NBu}_4^+\text{BF}_4^-$ (reação 7), a atividade diminui ainda mais. O SiF_6^{2-} não é estável nestas condições e sua decomposição resulta na desativação do catalisador. A formação de oligômeros pesados é impedida pela coordenação do BF_4^- (reação 6) ou do fluoreto originado da decomposição do SiF_6^{2-} (reação 5), o que resulta no aumento de seletividade para C₈ e C₁₆. Este mesmo efeito é observado quando se adiciona um ligante (dba ou benzonitrila) ao sistema da reação 4.

Os resultados com contra-íons mais coordenantes são mostrados na tabela 4. As atividades destes sistemas são menores que as com os contra-íons perfluorados (tabela 3). Utilizando-se OTs^- como contra-íon, a seletividade para dímeros aumenta fortemente devido ao seu poder de coordenação.

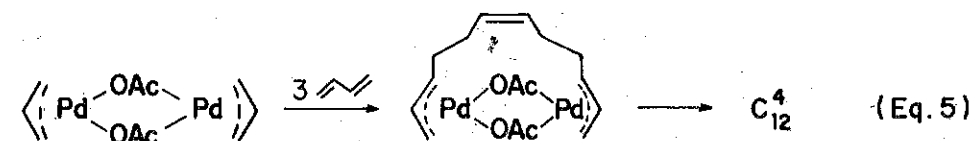
Tabela 4. Variação do contra-íon coordenante em thf (cat: 0,50 mmol, bd: 600 mmol, MeOH: 150 mmol, thf: 20 ml, 80°C, 20 h).

Nº	Catalisador	NT	Seletividade (%)					
			C ₈	C ₁₂	C ₁₆	C ₂₀	C ₂₄	>C ₂₄
8	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdOTs}$	420	85	2	7	1	2	3
9	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdOTf}$	360	45	5	26	2	2	20
10	$(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdOAc})_2$	240	33	19	6	34	6	3

OTs^- : p-toluenossulfonato, OTf^- : trifluorometanossulfonato, OAc^- : acetato

Utilizando-se o OTf^- , menos coordenante, observamos uma seletividade intermediária entre o sistema com BF_4^- (reação 6), que é essencialmente catiônico e o sistema com OTs^- , que é essencialmente neutro.

O acetato é o íon mais coordenante da série e, portanto, apresenta a menor atividade. A sua seletividade é particular visto que são formados produtos com números ímpares de unidades de butadieno (C₁₂ e C₂₀) com seletividades elevadas. Isto pode ser explicado pela formação de um complexo binuclear (equação 5), que foi isolado e considerado como intermediário chave na formação de C₁₂ (7). O acetato em ponte fornece a distância adequada entre os dois metais para a produção dos trimeros do butadieno.



Na tabela 5 vemos que utilizando-se metanol puro em lugar de thf as atividades e seletividades são modificadas. Com o aumento da polaridade do solvente, observamos um aumento da atividade e da seletividade para C₁₆ devido ao maior grau de ionização do catalisador. Pela mesma razão as pontes de acetato do complexo dimérico (equação 5) são parcialmente rompidas e as seletividades para C₁₂ e C₂₀ diminuem. A diminuição da atividade e seletividade para o sistema contendo OTf^- pode ser explicada pela decomposição parcial do catalisador durante a tentativa de isolamento do complexo com OTf^- . Este isolamento foi feito pela evaporação exaustiva do metanol da solução do catalisador e resultou em um óleo esverdeado, que foi utilizado na reação 12.

Tabela 5. Variação do contra-íon coordenante em metanol (cat: 0,50 mmol, bd: 600 mmol, MeOH: 600 mmol, 80°C, 20 h).

Nº	Catalisador ^a	NT	Seletividade (%)					
			C ₈	C ₁₂	C ₁₆	C ₂₀	C ₂₄	>C ₂₄
11	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdOTs}$	540	67	2	26	1	2	2
12	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdOTf}$	235	76	7	14	1	1	1
13	$(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdOAc})_2$	250	48	16	13	14	1	8

^a catalisadores isolados

3.2 Heterogeneização dos catalisadores em resinas de troca catiônica

As características dos catalisadores heterogeneizados se encontram na tabela 1 da parte experimental. Na tabela 6 observamos que os catalisadores heterogeneizados têm atividades inferiores aos sistemas homogêneos análogos, porém as seletividades são essencialmente mantidas. Esta perda de atividade pode ser explicada por problemas difusionais e/ou pela aceleração da decomposição do catalisador por efeitos da matriz polimérica.

Tabela 6. Catalisadores heterogeneizados em resinas de troca catiônica (cat: 0,50 mmol de Pd, bd: 600 mmol, MeOH: 600 mmol, 80°C, 20 h, P = matriz polimérica).

Nº	Catalisador	NT	Seletividade (%)					
			C ₈	C ₁₂	C ₁₆	C ₂₀	C ₂₄	>C ₂₄
11	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdOTs}$	540	67	2	26	1	2	2
14	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdOTs-P}$	165	77	5	14	1	1	1
15	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdOSO}_2\text{-P}$	130	67	9	13	3	3	5
12	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdOTf}$	235	76	7	14	1	1	1
16	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdOTf-P}$	20	74	12	12	tr	tr	2
13	$(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdOAc})_2$	250	48	16	13	14	1	8
17	$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{PdOAc-P}$	20	84	13	2	tr	tr	1

O problema difusional poderia causar a perda de atividade do catalisador da reação 16, visto que a matriz polimérica é polar e do tipo gel, o que dificultaria a difusão do butadieno até os centros metálicos. Para os catalisadores das reações 14 e 17 (matriz macroporosa) e da reação 15 (sílica) o problema difusional não nos parece suficientemente grande para explicar a perda de atividade. Aumentando-se a velocidade de agitação

magnética na reação 14 de 100 rpm para 500 rpm, observamos apenas uma pequena elevação na atividade (NT = 210).

A desativação de catalisadores heterogeneizados nas condições em que os homogêneos análogos são estáveis já foi observada por outros autores (8). Em todas as reações mencionadas ocorre a formação de paládio metálico, o que é evidenciado pelo escurecimento da solução no caso dos catalisadores homogêneos (2) ou da resina quando o catalisador é heterogeneizado. A elevada densidade de carga destas resinas deve favorecer as reações de óxido-redução que levam à desativação do catalisador pela formação de paládio(0). Na reação 17, a alta concentração local dos grupos carboxilato (10 meq/g) dificulta a coordenação dos reagentes, o que reduz fortemente a atividade do catalisador. A variação da seletividade para as reações com grupos carboxilato (reações 13 e 17) pode ser explicada pela rigidez da matriz polimérica, que dificulta a formação do complexo binuclear mostrado na equação 5, favorecendo a formação de C₈ em detrimento de C₁₂ e C₂₀.

4. CONCLUSÕES

A melhor seletividade para C₁₆ (52%) é obtida em tolueno a 60°C, contendo 300 mmol de metanol. Em thf a 80°C e com 150 mmol de metanol, a atividade do catalisador aumenta, porém a seletividade para C₁₆ diminui. A espécie que leva à formação de C₁₆ é catiônica. À medida que se aumenta o poder de coordenação do contra-íon ($\text{PF}_6^- \sim \text{SiF}_6^{2-} < \text{BF}_4^- < \text{OTf}^- < \text{OTs}^- < \text{OAc}^-$), a seletividade para C₈ aumenta. Utilizando-se metanol puro como solvente, a polaridade do meio reacional aumenta, o que favorece a ionização do catalisador. Conseqüentemente, a formação de C₁₆ é favorecida. Os compostos C₁₂ e C₂₀ são observados em todas as reações como subprodutos. Utilizando-se OAc⁻ como contra-íon, a seletividade para estes produtos aumenta devido à formação do complexo dimérico mostrado na equação 5.

A heterogeneização dos catalisadores em resinas de troca iônica é possível, porém ocorrem problemas difusionais e a decomposição dos catalisadores é acelerada devido a efeitos da matriz polimérica. Uma possibilidade interessante seria a utilização de membranas de troca iônica perfluoradas (compósito de NAFION e PTFE poroso), o que diminuiria os problemas difusionais no catalisador. Estas membranas foram empregadas com sucesso na heterogeneização de catalisadores catiônicos de níquel, utilizados para a isomerização de olefinas (9).

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela FINEP-PRONAC. Agradecemos as bolsas concedidas pelo CNPq e UNICAMP, aos Drs. I. Tkatchenko e D. Neibecker, Laboratoire de Chimie de Coordination - CNRS, França, e Dr. M. Čapka, Institute of Chemical Process Fundamentals, Praga, pelas sugestões e doação de reagentes. O butadieno foi doado pela Petroquímica União, o NAFION pela DuPont e o dicloreto de paládio pela Degussa S.A.

6. REFERÊNCIAS

- (1) TSUJI, J. Organic Syntheses with Palladium Compounds, Springer Verlag, Berlin, 1980.
- (2) SCHUCHARDT, U. et alii. C₁₆-Telomers of Butadiene and Methanol Obtained with Cationic Palladium Catalysts Prepared In Situ. In: 2nd INT. IUPAC SYMP., ORGANIC CHEMISTRY: TECHNOLOGICAL PERSPECTIVES, Baden-Baden, Alemanha, Proceedings, 1991, p 23.
- (3) TKATCHENKO, I. et alii. Higher Telomers in the Palladium-Catalysed Reaction of Butadiene with Alcohols. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21**(10):767-768, 1981.
- (4) HATTORI S. & TATSOUKA K. Patente Japonesa 7.427.849 (Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd.); Chem. Abstr. **82**:P125.881, 1975.
- (5) POIRIER, J. Contribution a L'Étude des Reactions de Telomerization des Dienes-1,3 Catalysees par les Composés du Palladium. Tese de Doutorado, Universidade Claude-Bernard, Lyon, França, 1981.
- (6) DENT, W.T. et alii. Some Observations on the Preparation of π -Allylic Palladium Chloride Complexes. J. Chem. Soc. (5):1585-1588, 1964.
- (7) MEDEMA D. & VAN HELDEN, R. Palladium-Catalysed Reactions of Unsaturated Compounds in Non-Aqueous Solvents. Rec. Trav. Chim. Pays Bas. **90**(4):324-332, 1971.
- (8) GARROU, P.E. & GATES, B.C. Polymer-Bound Transition Metal Complex Catalysts. In: Syntheses and Separation Using Functional Polymers, D.C. Sherington e P. Hodge (eds.), John Wiley & Sons, New York, 1988, p. 123-147.
- (9) HODGES, A.M. et alii. Perfluorinated Membranes as Catalyst Supports. Appl. Organometal. Chem. **4**:465-473, 1990.

6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

ANCORAMENTO DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO (II) EM SÍLICA GEL E POLÍMEROS ORGÂNICOS

Douglas Wagner Franco¹
Sonia Maria Carvalho Neiva²
Maria Regina Martins¹
Maria Teresa Hoffmann¹

RESUMO

É descrito o ancoramento de complexos de rutênio(II) sobre sílica gel modificada com grupos imidazolpropil, aminopropildefenilfosfina e sobre o polímero 4-vinilpiridina, respectivamente. Também se relata a reatividade destes complexos ancorados frente aos ligantes cianeto e pirazina.

ABSTRACT

Immobilization of ruthenium(II) complexes on silica modified with 3(1-imidazolyl)propyl and aminopropylidiphenylphosphine groups, and on poly(4-vinylpyridine) is described. The reactivity of the grafted complexes in substitution reactions with cyanide and pyrazine was studied.

1. INTRODUÇÃO

Zeólitas, sílica e polímeros tem sido empregados como suportes para a imobilização de complexos metálicos. Tais sistemas são de extremo interesse como modelos de catalisadores de terceira geração⁽¹⁾.

Com o intuito de contribuir para o desenvolvimento da química fundamental de catalisadores de terceira geração foi investigada a fixação de complexos de rutênio sobre três suportes distintos: sílica gel modificada com grupos imidazolpropil, sílica gel modificada com grupos aminopropilidifenilfosfina, e sobre o polímero (4-vinilpiridina) (4-PVP).

A escolha destes agentes modificadores contendo como sítio de coordenação o P(III) e N-heterociclos aromáticos foi devido à elevada estabilidade do ponto de vista cinético e termodinâmico apresentada pelos complexos destes ligantes com o centro metálico de Ru(II).

Este trabalho relata vias gerais de imobilização de complexos de rutênio e estuda a estabilidade e reatividade dos sistemas sugeridos.

¹ Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, Departamento de Química e Física Molecular, C.P. 369, 13560 - São Carlos - USP.

² Fundação Universidade Federal do Piauí - Teresina - PI.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. REAGENTES

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho (Merck e Aldrich) foram de pureza analítica e utilizados como adquiridos. Os solventes foram submetidos a processos de purificação descritos na literatura (2).

Todas as manipulações utilizando compostos sensíveis ao oxigênio foram conduzidas sob atmosfera de argônio e/ou vácuo.

O polímero 4-PVP (2% "crosslinking" 10% H₂O, 50 mesh) procedente da Aldrich foi apenas lavado com água deionizada e seco por aquecimento sob vácuo a 80°C, durante 16 horas.

A sílica empregada foi a Kiesegel, da Merck, com 60 Å de diâmetro médio de poro e com 397 m².g⁻¹ e 265 m².g⁻¹ de área superficial específica respectivamente para a sílica modificada com difenilfosfina e imidazoilpropil. Estes materiais foram ativados por secagem a vácuo, a 150°C por um período de 8 - 10 horas.

II.2. SÍNTESES

O íon complexo trans-[Ru(NH₃)₄SO₂(H₂O)](CF₃SO₃)₂ foi preparado empregando-se procedimentos descritos na literatura (3).

II.3. MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL

A funcionalização da sílica com grupos aminopropildefenilfosfina foi efetuada em 2 etapas (4). Inicialmente, refluxou-se a sílica com uma solução a 5% de β-aminopropiltriétoxissilano em tolueno, e posteriormente, este material modificado foi colocado a reagir com uma solução de clorodifenilfosfina (2.82 x 10⁻² moles.g⁻¹ de material) em tolueno, a 2°C, por cerca de 6 horas, sob atmosfera inerte e agitação.

Empregou-se o método de Leal (5) e colaboradores com algumas modificações (6) para a obtenção da sílica funcionalizada com grupos imidazoilpropil.

As modificações efetuadas na superfície da sílica foram confirmadas por análise elementar de N e P, e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para os suportes SAPrDP e IPG apresentaram bandas de absorção em 1440 cm⁻¹ (P-Ø) e em 1443 cm⁻¹ (N-C do anel imidazólico), características dos grupos dos agentes modificadores utilizados, respectivamente.

II.4. IMOBILIZAÇÃO DO COMPLEXO DE RUTÊNIO(II) NOS SUPORTES

A modificação metálica foi obtida para os suportes de sílica gel por contato dos suportes com soluções aquosas do complexo metálico sob fluxo de argônio e ao abrigo da luz, em pH = 9.5 (NaHCO₃ - 0.4M). Para o 4-PVP a reação de imobilização foi efetuada em pH = 4.0 (CF₃COOH - 1.0 x 10⁻³M). O tempo de reação foi aproximadamente de dez horas para os três suportes.

A avaliação da quantidade de metal fixado pelo suporte foi efetuada espectrofotometricamente, determinando-se a concentração remanescente de trans-[Ru(NH₃)₄SO₂(H₂O)]²⁺ em solução por reação com isonicotinamida. O íon trans-[Ru(NH₃)₄SO₂(isn)]²⁺, formado pela reação entre trans-[Ru(NH₃)₄SO₂H₂O]²⁺ e isonicotinamida absorve em 414 nm com ε = 7.0 x 10³ M⁻¹.cm⁻¹.

II.5. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS COMPLEXOS CIANETO E PIRAZINA

Os derivados com CN⁻ e pz foram obtidos a partir da reação do aquo-complexo imobilizado com soluções aquosas da NaCN e de pirazina, respectivamente. Quando o suporte empregado foi a sílica gel funcionalizada com os grupos aminopropildefenilfosfina a coordenação do íon complexo trans-[Ru(NH₃)₄SO₂(H₂O)]²⁺ resultou no aquo-complexo: SUPORTE-[Ru(NH₃)₄(H₂O)]²⁺. Neste caso os derivados foram preparados através de reações deste respectivamente com soluções de NaCN 0.1 M e pirazina, 0.1 M (em NaHCO₃, 0.4 M).

Para os suportes 4-PVP e sílica funcionalizada com grupos imidazoilpropil a obtenção do aquo-complexo se deu pelo tratamento do complexo imobilizado SUPORTE-[Ru(NH₃)₄(SO₂)]Cl₂, com soluções de H₂O₂/HCl e posterior tratamento com solução de Eu(II)/HCl, obtendo-se o aquo-complexo: SUPORTE-[Ru(NH₃)₄(H₂O)]Cl₂. A preparação dos derivados ocorreu de maneira análoga à apresentada anteriormente para a sílica funcionalizada com os grupos aminopropildifenilfosfina.

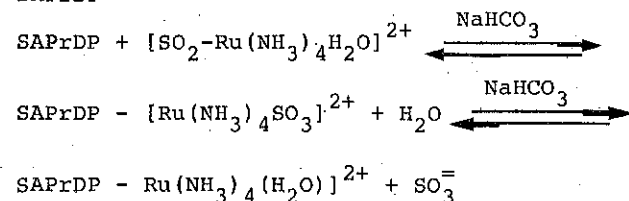
A concentração de complexo fixado também foi avaliada por análise espectrofotométrica de sulfato. O sulfato era produto da oxidação do S(IV) presente no complexo trans-[Ru(NH₃)₄SO₂H₂O]²⁺ imobilizados nos suportes IPG e 4-PVP.

A caracterização dos íons complexos imobilizados foi efetuada por espectroscopia eletrônica, de reflectância difusa e de absorção no infravermelho.

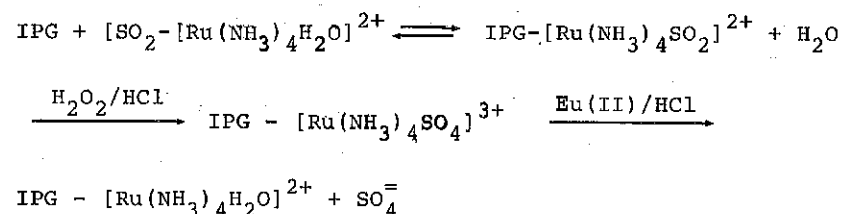
III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As reações que ocorrem durante as etapas de imobilização metálica são esquematizados a seguir:

1. SAPrDP



2. IPG



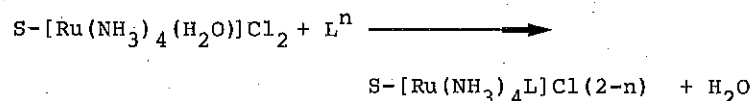
Para o suporte 4-PVP a reação de imobilização do íon complexo trans-[Ru(NH₃)₄(H₂O)]²⁺ e a obtenção do aquo-complexo, [4-PVP-Ru(NH₃)₄(H₂O)]Cl₂, ocorre de maneira análoga, à descrita acima para o suporte IPG.

A análise elementar de nitrogênio nos suportes indica que 6.67x10⁻⁴, 1.53x10⁻³ e 2.68x10⁻³ moles de nitrogênio estão presentes por grama de IPG, SAPrDP e 4-PVP respectivamente. A análise de fósforo indicou a presença de 1.36x10⁻⁴ mol/g de SAPrDP. Conforme descrito no item II.4 obteve-se em torno de 60% de imobilização metálica para os três suportes, através de avaliação feita conforme descrito no item II.4. Os resultados encontram-se na tabela I.

O aquo-complexo imobilizado sofre reação de substituição da molécula de água em posição trans ao sítio de coordenação do centro metálico (3).

O centro de Ru(II) tem elevada afinidade por ligantes tais como o íon cianeto e a pirazina (pz). Esses ligantes coordenam-se ao metal via reação de substituição da molécula de água devido à possibilidade de estabelecerem ligações reversa com o metal.

As reações do aquocomplexo com os ligantes (pirazina e íon cianeto) podem ser esquematizadas segundo:



onde n = 1 ou 0, e L = pz ou CN⁻ e S = suporte.

Os derivados com CN⁻ apresentam ν_{C-N} a 2088 cm⁻¹, 2044 cm⁻¹ e 2040 cm⁻¹, respectivamente, para os sistemas SPrDP-[Ru(NH₃)₄CN]Cl, 4-PVP-[Ru(NH₃)₄CN]Cl e IPG-Ru(NH₃)₄CN]Cl.

A ocorrência destas bandas de estiramento ν_{C≡N}, indicam a presença do grupamento CN⁻ nos complexos ancorados e a sua posição é coerente com a disponibilidade de elétrons 4d_π por parte do centro metálico. Assim, quando em posição trans a CN⁻, se encontra P(III), há competição entre CN⁻ e P(III) pelos elétrons 4d_π do metal e portanto a retro-doação Ru-CN não é tão intensa como nos complexos onde o átomo doador é o nitrogênio do anel piridinico ou imidazólico. Na verdade, a frequência ν_{C-N} do complexo S-P-Ru-CN encontra-se praticamente na mesma posição que a do ν_{C≡N} em NaCN. Isto sugere uma ligação Ru-CN mais fraca neste complexo ancorado do que nos outros dois análogos.

O espectro eletrônico do derivado com ligante cianeto SAPrDP-[Ru(NH₃)₄CN]Cl e IPG-[Ru(NH₃)₄CN]Cl apresentam absorção nas regiões de 292 nm e 317 nm, respectivamente. Os respectivos espectros eletrônicos de reflectância difusa foram compatíveis com os eletrônicos acima citados. Para o complexo 4-PVP-[Ru(NH₃)₄CN]Cl o espectro eletrônico de reflectância difusa apresenta uma absorção em 435 nm (22.900 cm⁻¹).

Os complexos derivados com pirazina, apresentaram cor característica e foram caracterizados por espectroscopia eletrônica de reflectância difusa, devido ao aparecimento das absorções na região de 476 nm (21.000 cm⁻¹), 455 nm (22.000 cm⁻¹) e 430 nm (32.200 cm⁻¹) para os suportes: 4-PVP-[Ru(NH₃)₄Pz]Cl, IPG-[Ru(NH₃)₄Pz]Cl₂ e SAPrDP-[Ru(NH₃)₄Pz]Cl₂, respectivamente. Estas bandas são de transferência de carga do metal para o ligante pirazina (MLCT).

Estudou-se a estabilidade dos complexos imobilizados em soluções aquosas verificando-se que apenas 1% do metal sofre lixiviamento por um período de 24 horas a 9.5 ≤ pH ≤ 4.0.

Durante o processo de oxidação e redução química dos complexos IPG-[Ru(NH₃)₄SO₂]Cl₂ e 4-PVP-[Ru(NH₃)₄SO₂]Cl₂, para obtenção dos respectivos aquo-complexos, o suporte não sofre modificação e tão pouco é alterada a esfera de coordenação do centro metálico.

Para os suportes SAPrDP e IPG a análise de fósforo e de nitrogênio indicaram que, respectivamente, cerca de 60% dos sítios ativos presentes foram capazes de fixar o metal. Para o suporte 4-PVP, a análise de nitrogênio indicou o número de grupos piridina presentes por grama de polímero.

Como nem todo N-piridinico foi considerado ativo, determinou-se a capacidade de troca por titulação potenciométrica após a protonação destes grupos. O valor encontrado para a capacidade de troca deste polímero foi de 0.29 ± 0.02 moles/g. De acordo com este resultado e pela análise de Ru verificou-se que 60% dos sítios ativos fixaram o metal.

O metal, uma vez ancorado nos três suportes, mostrou ser reativo e estável quando testado nas reações de substituição e oxidação/redução estudadas, nas condições empregadas. Assim, estes suportes modificados apresentam propriedades desejadas para atuarem como catalisadores de terceira geração. Desta forma, serão testados futuramente em nossos Laboratórios frente a reações de hidrogenação e isomerização de olefinas, e ativação de moléculas pequenas.

Tabela I - Teor de metal imobilizado

Suporte	nº de moles de (Ru/g) 10^4	
SAPrDP	$1.3 \pm (0.02)$	
IPG	$4.0 \pm (0.03)$	$3.6 \pm (0.04)^*$
4-PVP	$1.5 \pm (0.003)$	$1.4 \pm (0.01)^*$

Condições: $T = 25^\circ\text{C}$, sob atmosfera inerte, ao abrigo da luz.

* obtido pela análise de sulfato.

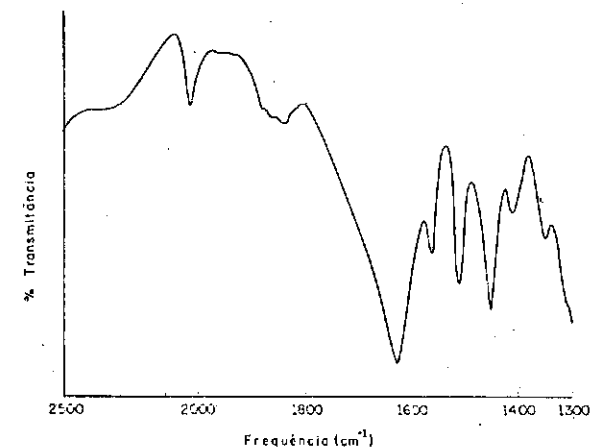


Figura 1. Espectro de absorção na região do infravermelho para o IPG-[Ru(NH₃)₄CN]Cl condições: pastilhas da própria amostra.

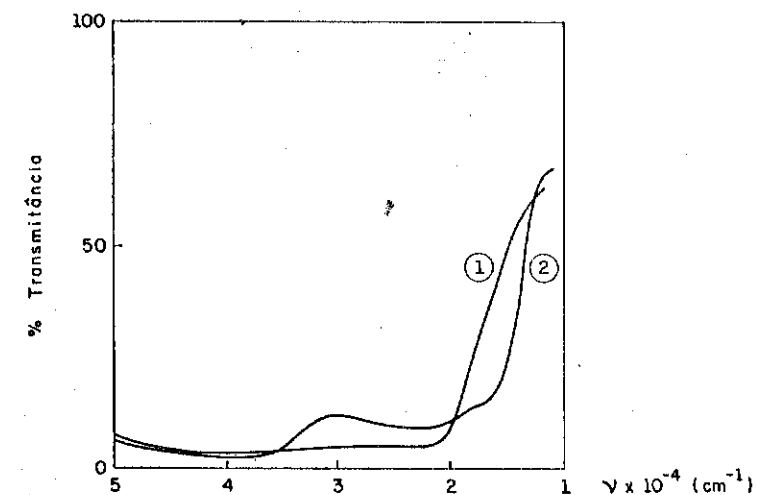


Figura 2. Espectros eletrônicos de reflectância difusa

1) [4-PVP-Ru(NH₃)₄(H₂O)]Cl₂

2) [4-PVP-Ru(NH₃)₄Pz]Cl₂

condições: pastilhas da amostra pulverizada

Ref.: MgO

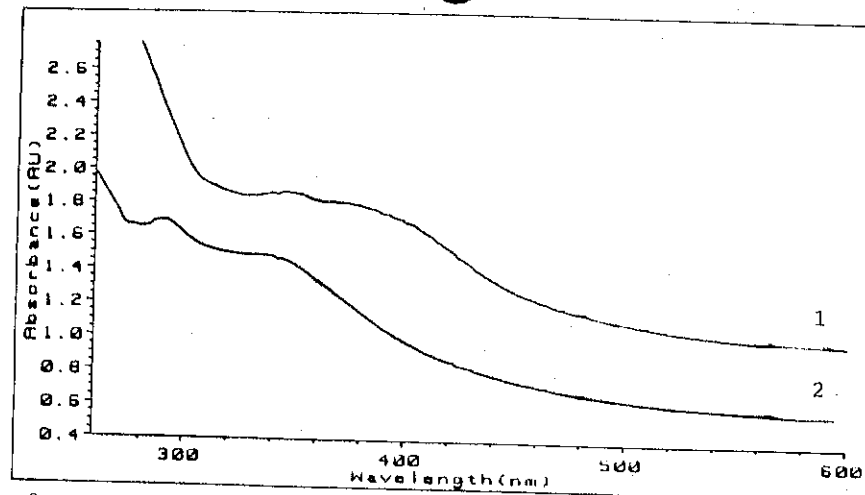


Figura 3. Espectros eletronicos

- 1) SAPrPD-[Ru(NH₃)₄(H₂O)]Cl₂
- 2) SAPrPD-[Ru(NH₃)₄(CN)]Cl

OBSERVAÇÕES: : pirazina (pz)
 : fenil
 SAPrPD : sílica funcionalizada com grupos aminopropil
 difenilfosina
 IPG : sílica funcionalizada com grupos imidazoilpropil

IV. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PERRIN, D.D. et alii. Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, Oxford, 1984.
2. ISIED, S.S. & TAUBE, H. Inorg. Chem., 23(1974)1545.
3. BAILAR, J.C. Cat. Rev. Sci. Eng., 10(1974)17.
4. DOVGANYUK, V.F. et alii. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 36 (1987) 2465.
5. LEAL, O. et alii. J. Am. Chem. Soc., 97(1975)5125.
6. GUSHIKEM, Y. & MOREIRA, J.C. J. Colloid Interface Sci., 107(1985)01.

A INFLUÊNCIA DE NIÓBIO EM CATALISADORES DE Mo/V/Nb NA DESIDROGENAÇÃO DO ETANO

. Robert burch¹
 . Ramdayal Swarnakar²

RESUMO

A atividade e seletividade dos catalisadores preparados de óxido de Mo/V e Óxido de Mo/V/Nb são estudadas na desidrogenação oxidativa do etano num micro-reator. A adição de óxido de nióbio ao óxido de Mo/V resultou num aumento do seu rendimento na formação do eteno. A função do oxigênio da rede cristalina dos catalisadores e avaliada em termos da reducibilidade dos catalisadores, da dessorção térmica de oxigênio, e da variação da atividade dos catalisadores nas experiências de pulsos de reagente na ausência de oxigênio. Uma correlação entre a facilidade de redução dos catalisadores e as suas atividades é observada. O papel do nióbio é considerado.

ABSTRACT

The activity and selectivity of the prepared catalysts of Mo/V oxide and Mo/V/Nb oxide have been studied in a microreactor, for the oxidative dehydrogenation of ethane. Addition of niobium oxide to the oxide of Mo/V resulted in increasing the yield of ethene formation. The role of lattice oxygen of the catalysts is evaluated in terms of the catalysts reducibility, the thermal desorption of oxygen, and the activity variation of the catalysts in pulse experiments in absence of oxygen. A correlation is observed between the ease of reduction and the activity of the catalyst. The role of niobium is considered.

1. INTRODUÇÃO

A investigação sobre a oxidação seletiva dos alcanos tem recebido, atualmente, uma atenção maior em virtude dos benefícios potenciais que estes materiais primários tem na produção dos combustíveis e compostos químicos. Várias alternativas são pesquisadas para aumentar o rendimento do eteno a partir do etano, como as reações na fase gasosa (1), reações catalisadas, (2) e algumas combinações das duas (3). Thorsteinson et al. (4) tem afirmado que os óxidos de V, Mo, e Nb em certas composições, iniciam suas atividades de desidrogenar o etano na temperatura de 200°C. Entretanto, as questões como a natureza dos centros ativos, o papel do nióbio, e as fases específicas dos óxidos presentes não foram resolvidas.

¹ Chemist, Professor, Department of chemistry, University of Reading Whiteknights, Reading

² Químico, Professor, Departamento de Engenharia Química, CCT, Universidade Federal da Paraíba

2. EXPERIMENTAL

(a) Preparação dos catalisadores.

Os catalisadores de óxido de Mo/V em composições diferentes foram preparados a partir de paramolibdato de amônio e metavanadato de amônio. A mistura das soluções aquosas destes dois compostos foi evaporada até obtenção de uma pasta que então foi secada à temperatura 120°C para 16 horas. O material seco foi calcinado no ar à temperatura 400°C durante 4 horas.

O procedimento para obtenção do catalisador óxido de Mo/V/Nb na composição atômica de 6:3:1 foi semelhante exceto que para Nb foi usada uma solução de oxalato de amônio.

Os catalisadores são referidos pela seguinte convenção : $xMyVzN$, onde x, y, e z são proporções atômicas de Mo, V, e Nb respectivamente. Por exemplo o catalisador 6M3V1N contém a proporção atômica de 6:3:1 dos Mo, V, e Nb.

(b) Atividade catalítica.

A atividade e seletividade dos catalisadores na conversão do etano foram determinadas num micro- reator de quartzo, de fluxo contínuo, tendo diâmetro interno de 0,5 cm e comprimento de 25 cm. A mistura dos gases reagentes (etano, ar, e nitrogênio) foi alimentada no reator com controladores de fluxo de marca Negretti. Os produtos da reação foram analisados com o cromatógrafo de marca Perkin Elmer 8500, com coluna de Porapak QS de 2m de comprimento e detector de ionização de chama.

A proporção etano/oxigênio foi de 10:1, com fluxo total de 50 cm³ min⁻¹ e a massa do catalisador 500 mg. Nas experiências de pulsos de reagentes, os pulsos de 0,14 cm³ da mistura etano/nitrogênio (1:1) foram introduzidos no gás de arraste de nitrogênio usando uma válvula de amostração. Neste caso o fluxo de gás de arraste foi de 25 cm³ min⁻¹ e a massa do catalisador 50 mg.

(c) Caracterização dos catalisadores.

As áreas específicas dos catalisadores foram determinadas pelo método BET. As curvas de redução a temperatura programada (TPR) foram obtidas usando 5% H₂/Ar na faixa de temperatura de 30 até 900°C e com

15 cm³ min⁻¹ de taxa de aquecimento e 20 mg do catalisador. A dessorção do oxigênio da rede cristalina dos catalisadores foi determinada com espectrometro de massa, usando gás de arraste He de fluxo 20 cm³ min⁻¹, 10 mg do catalisador, 20 C min⁻¹ de aquecimento até 700°C. A presença das fases cristalina dos óxidos foi identificada por difração de raios X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de desidrogenação oxidativa de etano sobre catalisadores 4M1V, 3M1V, 6M3V, e 1M1V tendo 80; 75; 66,7; e 50 % atômico de Mo respectivamente são apresentados na Figura 1. É observado que o catalisador 6M3V é significativamente mais ativo do que os outros. Thorsteinson et al. têm também observado um máximo na atividade para composição de 70% Mo (4).

Temos escolhido, então, a composição atômica de 66,7;33,3 (Mo/V) para investigar o efeito de Nb no catalisador óxido ternário Mo/V/Nb.

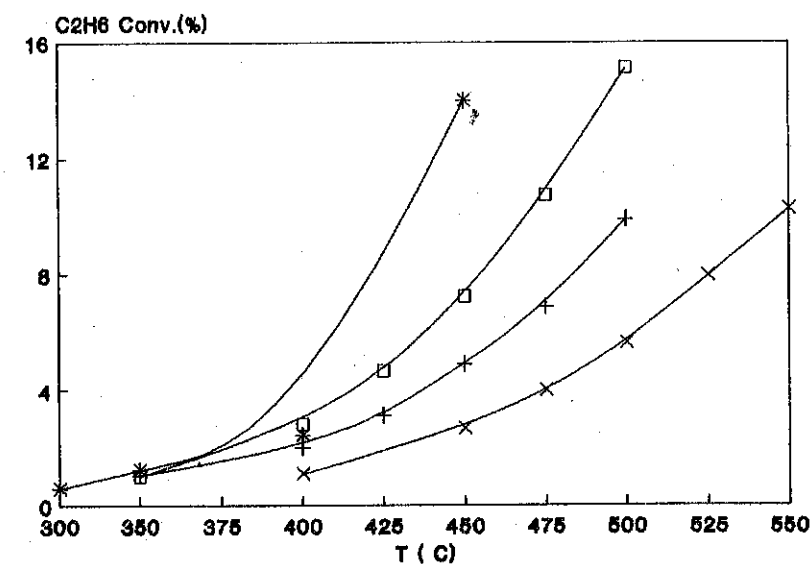


Figura 1 Desidrogenação oxidativa do etano em função da temperatura para os catalisadores : x , 4M1V ; + , 3M1V ; * , 6M3V ; □ , 1M1V.

A Figura 2(a) e 2(b) mostra a variação das propriedades catalíticas dos catalisadores 6M3V, e 6M3V1N em função da temperatura. Os resultados indicam que a adição do Nb aumentou a atividade para eteno do catalisador 6M3V1N em comparação com o 6M3V.

A temperatura 410°C o catalisador com Nb é duas vezes mais ativo do que o sem Nb. Isto não é efeito de área específica, uma vez que as áreas específicas BET medidas são 11m²/g e 9m²/g para os catalisadores 6M3V e 6M3V1N respectivamente. Outro efeito observado do Nb nos nossos experimentos é de aumento de seletividade para eteno com o catalisador 6M3V1N em comparação com o 6M3V, de 60 para 80%. Uma explicação para esta observação pode ser que o Nb combina com Mo ou V, eliminando os sítios de oxidação total. Na literatura (4 e 5) é constatado que os catalisadores MoO₃ e V₂O₅ são poucos seletivos para a desidrogenação do etano.

Os resultados de pulsos de etano/nitrogênio (1:1) a temperatura 410°C sobre os catalisadores são apresentados na Figura 3. A diminuição das atividades com aumento do número dos pulsos afirma a participação de oxigênio da rede cristalina. É interessante observar que a seletividade para eteno aumenta quando o catalisador fic reduzido. Isto implica que a formação de eteno é catalisada na superfície e que a participação de oxigênio molecular da fase gasosa não parece importante nas condições de nossos experimentos.

A Figura 4 mostra os resultados dos cálculos de % de oxigênio consumido com o número dos pulsos de etano, considerando que todo o hidrogênio é transformado em água. A ordem crescente de redução observada é 6M3V < 6M3V1N. Esta também é a ordem para a seletividade dos catalisadores para eteno. Assim a presença de Nb faz que o catalisador 6M3V1N fica fácil de ser reduzido.

A liberação de oxigênio dos catalisadores 6M3V e 6M3V1V, quando aquecido em He de 50 a 700°C é mostrado na Figura 5. A taxa de perda de oxigênio é maior e a temperatura de início é menor para o catalisador 6M3V1N do que para o 6M3V.

As curvas de redução à temperatura programada dos óxidos puros e os catalisadores são apresentadas na Figura 6. O catalisador 6M3V tem o pico de redução mais próximo a temperatura do pico de redução para o

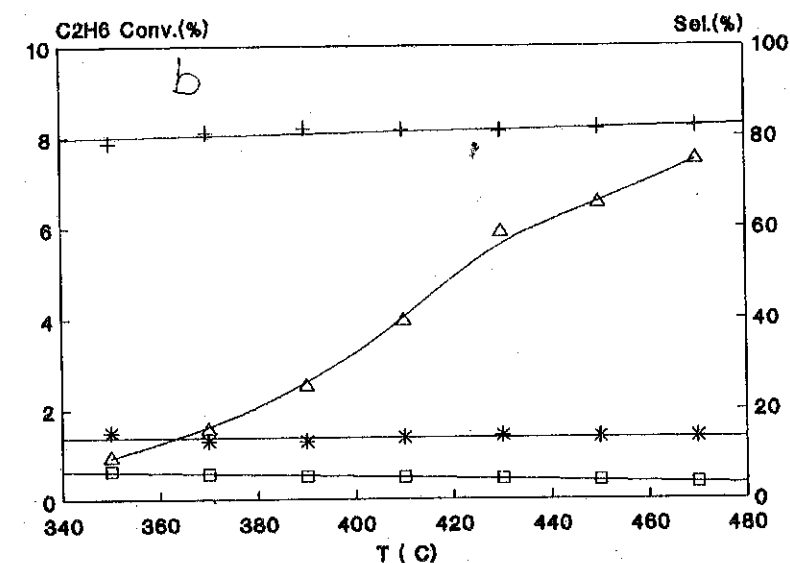
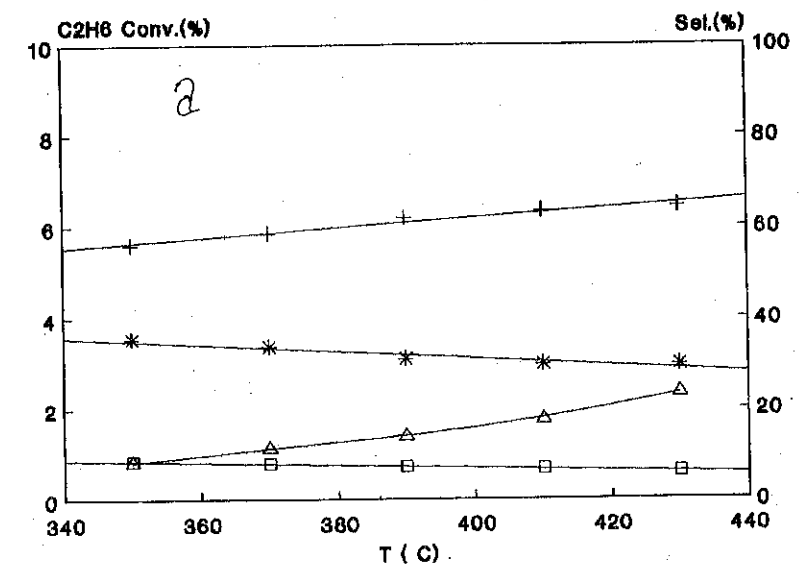


Figura 2. Variação de atividade e seletividade em função da temperatura para os catalisadores : (a), 6M3V e (b), 6M3V1N. ^, conversão ; seletividade para eteno (+), CO (*), e CO₂ (□).

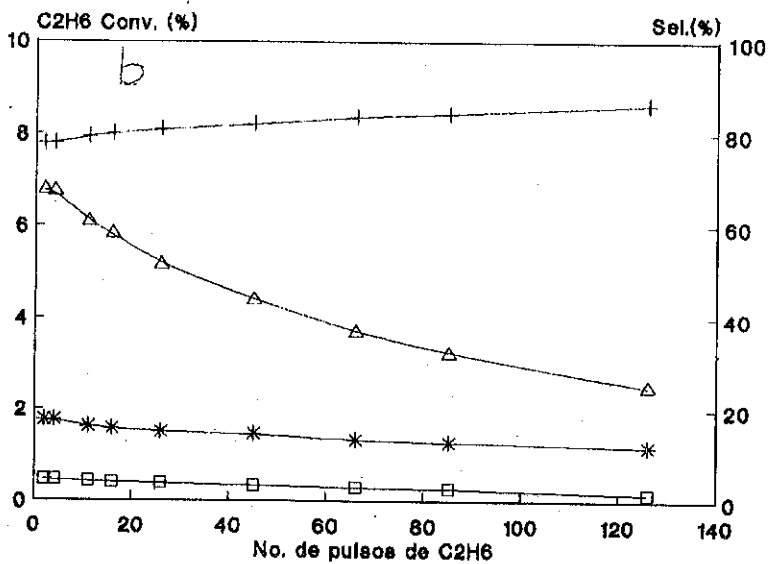
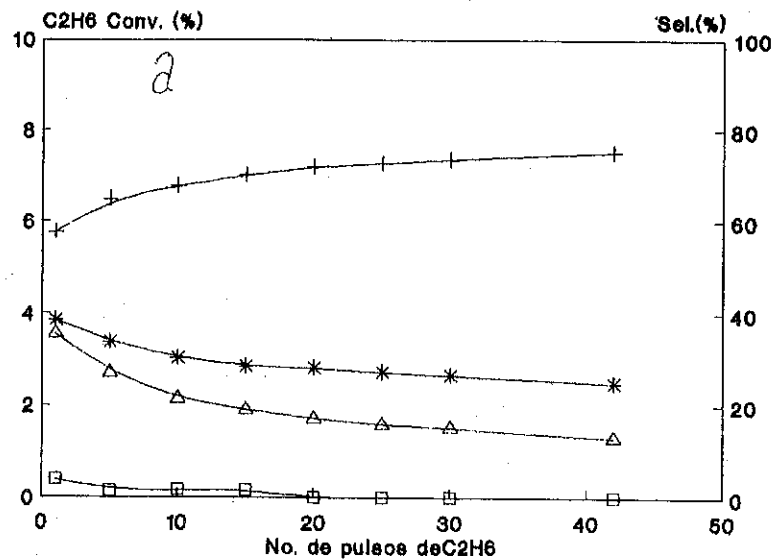


Figura 3. Variação de conversão e seletividade à temperatura 410°C em função de no. de pulsos : (a), 6M3V e (b) 6M3V1N. Δ , conversão ; seletividade para eteno (+) , CO (*), e CO₂(□).

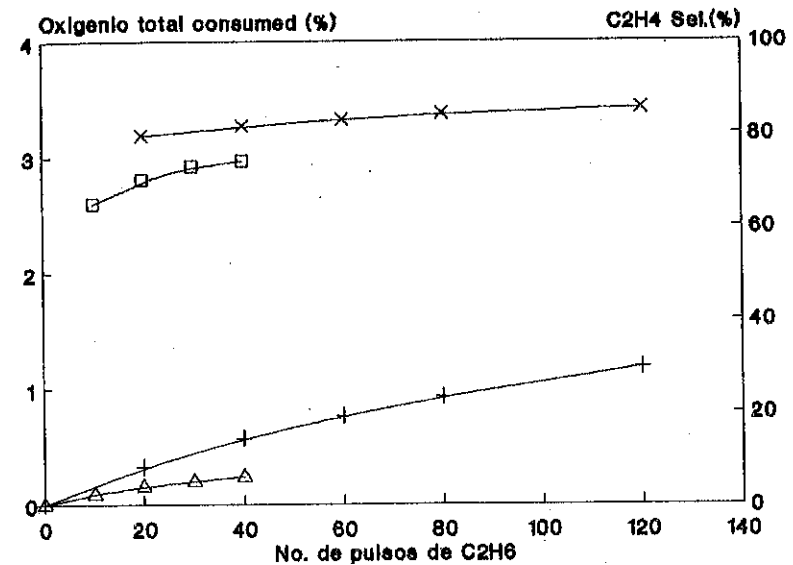


Figura 4. Oxigênio consumido (Δ) 6M3V e (+) 6M3V1N e seletividade de eteno (□) e (x) eteno à temperatura 410°C em função de no. de pulsos.

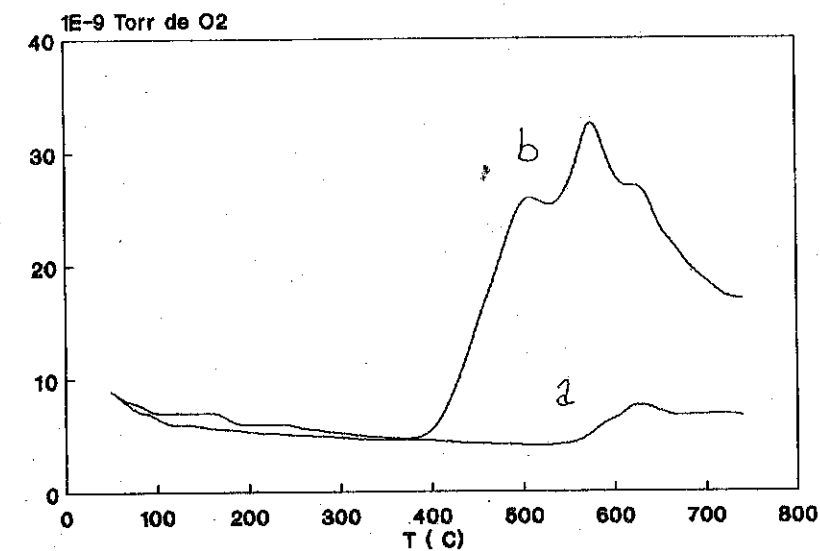


Figura 5. Dessorção térmica de oxigênio em função da temperatura ; (a), 6M3V e (b), 6M3V1N.

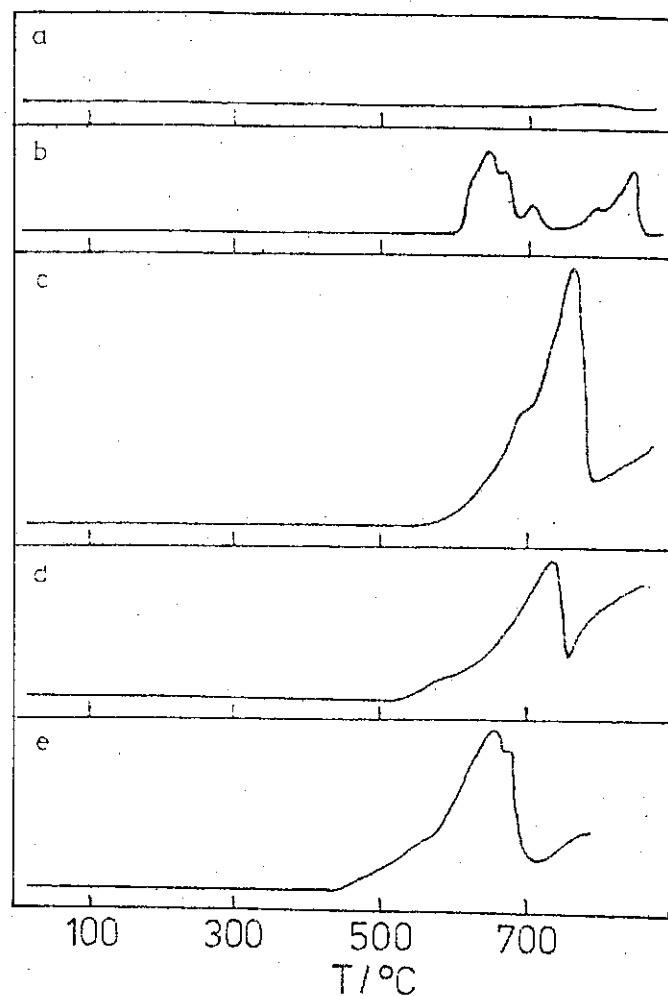


Figura 6 Curvas de redução à temperatura programada para os catalisadores : (a) Nb_2O_5 ; (b) V_2O_5 ; (c) MoO_3 ; (d) 6M3V; (e) 6M3V1N.

MoO_3 . O Nb_2O_5 não é reduzido até a temperatura 900 C. Entretanto, o catalisador Mo/V/Nb se reduz a temperatura menor do que o catalisador sem Nb.

A Tabela 1 dá o resumo da informação de difração de raios X. Tem se as intensidades relativas dos picos mais intensos maior do que 20% ,os ângulos 2θ e correspondentes possíveis fases de óxidos.

Tabela 1. Valores de 2θ e Intensidade Relativa (I.R.) dos picos em XRD para os catalisadores 6M3V, e 6M3V1N e possíveis fases presentes.

2θ	I.R.(%)	Fases presentes			
		MoO_3	$Mo_6V_9O_{40}$	$Mo_4V_6O_{25}$	$Mo_3Nb_2O_{11}$
6M3V					
12.71	23				
20.83	25		x		
21.83	23		x	x	
23.44	41		x		
24.99	42		x	x	
25.80	44	x			
27.10	54				
27.44	100	x			
28.40	84	x			
33.64	26	x	x		
39.02	26				
46.80	31		x		
48.50	22		x		
6M3V1N					
21.70	47		x	x	
22.17	100				x
23.57	25		x		x
24.86	46		x	x	x
25.67	31	x			x
26.25	25			x	
27.34	68	x			x
33.74	27	x	x		

A natureza dos sítios ativos dos catalisadores 6M3V e 6M3V1N não é resolvido. Thorsteinson et al. (4) no seu trabalho correlacionaram a atividade de seus catalisadores com a fase de óxido não conhecida e correspondente a linha de XRD na posição de $2\theta = 22,2$ grau. Na Tabela 1 observamos um pico forte de XRD na posição 22 grau para o catalisador 6M3V1N e um pico bem fraco para 6M3V nesta posição. É muito provável que no catalisador 6M3V1N o pico intenso de $2\theta = 22$ grau é devido a presença da fase $\text{Mo}_3\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. É preciso a investigação para confirmar se esta fase é importante na reação catalítica de desidrogenação de etano.

4. CONCLUSÕES

Na base das observações e resultados dos nossos experimentos pode ser concluído que: (i) A adição de Nb ao catalisador óxido de Mo/V aumenta a atividade e seletividade na desidrogenação oxidativa de etano, (ii) o Nb possivelmente forma uma nova fase $\text{Mo}_3\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ que influencia a atividade e a seletividade para eteno, (iii) o catalisador com Nb é relativamente fácil de ser reduzido do que sem Nb (iv) os óxidos de carbono são formados a partir de etano adsorvido e não da reação secundária de eteno.

AGRADECIMENTO

O autor R.S. agradece o CNPq para a concessão da Bolsa de Pós-doutorado.

REFERÊNCIAS

- (1) BURCH, R. CRABB, E. M. SQUIRE G. D. e TSANG, S. C. Catal. Lett., 2, 249, 1989.
- (2) MORALES, E. LUNSFORD, J. H. J. Catal. 118, 255, 1989.
- (3) MIMOUN, H. ROBINE, A. BONNAUDET, S. e CAMERON, C. J. Applied Catal. 5 269, 1990.
- (4) THORNSTEINSON, E. M. WILSON, T. P. YOUNG, F. G. e KASAI, P. H. J. Catal. 52 116, 1978.
- (5) OYAMA, S. T. SOMORJAI, G. A. J. Phys. Chem. 94, 5022, 1990.
- (6) Tabelas de JCPDS X-RAY Powder Diffraction, 1983.

ESTRUTURA LOCAL DE VANÁDIO EM CATALISADORES $\text{VO}_x/\text{AlNbO}_4$ OXIDAÇÃO DESIDROGENANTE DO PROPANO

. Paulo Gustavo PRIES de Oliveira¹
. Jean Guillaume EON²
. Jean Claude VOLTA³

RESUMO:

Foram realizadas deposições de vanádio sobre a superfície do niobato de alumínio (AlNbO_4) pelo método da ancoragem, usando como reagente o VOCl_3 . Os catalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas (A.Q., RMN⁵¹, UV, XPS e BET) que permitiram concluir pela existência de dois tipos de sítios VO_x , um de coordenação tetraédrica simétrica e outro correspondente a tetraédros condensados do tipo V_2O_7 . Os resultados da reação oxidação desidrogenante do propano para esses catalisadores revelaram a 500°C conversões da ordem de 10% e seletividades entre 40-65% em relação ao propeno.

ABSTRACT:

Vanadium oxides have been deposited on the surface of an aluminum niobate (AlNbO_4) from VOCl_3 by grafting technique. The catalysts have been characterized using BET measurements, chemical analysis, and ⁵¹V NMR, UV and XPS spectroscopies. Two different tetrahedral VO_x sites have been put in evidence. The first one is thought to be symmetrical orthovanadate and the second a pyrovanadate V_2O_7 species. The catalysts have been tested for propane oxidative dehydrogenation at 500°C. Conversion of 10% with 40-65% propene selectivities have been obtained.

1. INTRODUÇÃO:

O controle da atividade dos catalisadores de oxidação seletiva suportados está diretamente relacionado com suas propriedades superficiais. Desta forma, a natureza do suporte¹ e os métodos de deposição da fase ativa², que determinam a estrutura local do sítio ativo³, constituem parâmetros essenciais. O niobato de alumínio⁴, AlNbO_4 , isomorfo a fase TiO_2 (B) e semelhante cristalograficamente à fase TiO_2 (anatásio) aparece como uma opção interessante quando como suporte, por manter aspectos cristalográficos semelhantes aos do óxido de titânio e propriedades ácido-básicas

¹ Doutor em Ciências-Chefe da Divisão de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

² Docteur d'Etat - Professor do Instituto Militar de Engenharia (IME)

³ Docteur ès Science - Pesquisador do Institut de Recherches sur la Catalyse. (IRC)

diferentes devido a presença superficial dos cátions Al^{+3} e Nb^{+5} . Recentemente foi apresentado pelos autores a síntese do $AlNbO_4$ via complexos oxálicos e os resultados das análises de caracterizações físico-químicas.

Em continuação a esses estudos, foram realizadas deposições de vanádio sobre o $AlNbO_4$ pelo método da ancoragem usando como reagente o $VOCl_3$.

Os catalisadores preparados foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas (A.Q. RMN⁵¹ UV, XPS, BET) e testados para a reação de oxidação desidrogenante do propano.

2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados em atmosfera controlada de argônio, por interação do suporte com uma solução de $VOCl_3$ em THF seco. O $AlNbO_4$ previamente tratado a $300^\circ C$ sob vácuo primário foi colocado em contato com esta solução e deixado sob agitação por 24 horas. O precipitado obtido, após lavado diversas vezes com o solvente seco, foi calcinado a $500^\circ C$ por 3 horas. Foram preparados os seguintes catalisadores (TABELA I).

TABELA I
CATALISADORES $VO_x/AlNbO_4$ EM FUNÇÃO DA
TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DO SUPORTE

Temperatura de calcinação do Suporte ($^\circ C$)	Denominação
500	A-I
600	B-I
650	C-I
750	D-I

3. RESULTADOS:

a) Análise química

A análise química dos sólidos preparados é mostrada na TABELA II a seguir.

TABELA II

Sólido	%Nb (peso)	%Al (peso)	Al/Nb (razão atômica)	%V (peso)	* mmolOH/m ² (X10 ³) do Suporte puro
A-I	40,5	12,8	1,08	1,20	3,5
B-I	43,0	13,5	1,08	0,61	3,5
C-I	45,0	13,0	1,00	0,52	2,7
D-I	45,0	13,6	1,04	0,41	1,6

* Ver referência 5.

b) Espectroscopia de Reflexão Difusa de Ultravioleta

As análises foram efetuadas em um PERKIN-ELMER Lambda 9, equipado com uma esfera de integração. Os estudos foram realizados com ajuda de um porta-amostra tendo como referência o $AlNbO_4$. Os resultados são mostrados na figura 1.

c) Espectroscopia Fotoeltrônica de Raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas em um espectrometro HP5950A com fonte $AlK\alpha$. A tabela III mostra os resultados.

TABELA III
RESULTADOS OBTIDOS POR XPS

Razão Atômica \ Sólido	Sólido	
	A-I	D-I
Al/Nb	1,30	1,30
Al/O	0,23	0,27
Al/v	16,80	21,40

TABELA IV

DADOS RELATIVOS AS ENERGIAS DE LIGAÇÃO (XPS)

Energia (eV)	Sólidos	
	A-I	D-I
V2p	517,22	517,34

d) Ressonância Magnética Nuclear de ^{51}V

As análises de RMN ^{51}V foram realizadas em um RMN BRUKER MSL 300 tendo como referência externa o NH_4VO_3 . Os resultados são apresentados na figura 2, onde foram verificados dois picos. O primeiro em torno de 2.000Hz e o segundo em -10.000Hz.

e) Medida de área específica

O método usado foi o volumétrico, utilizando a fisissorção de nitrogênio a 77K e a equação do B.E.T.

As medidas foram realizadas após as amostras terem sofrido tratamento térmico a 200°C por 3 horas sob vácuo secundário. A tabela V mostra os resultados.

TABELA V

Suporte puro	Área (m ² /g)	VOx/Al ₂ O ₃	Área (m ² /g)
A	168,0	A-I	79,0
B	115,0	B-I	73,0
C	95,0	C-I	57,0
D	53,0	D-I	39,0

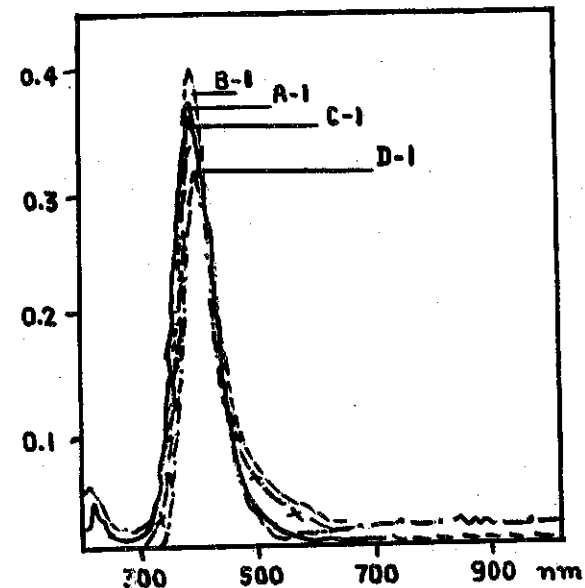


Figura 1 - Espectros de Ultravioleta (UV).

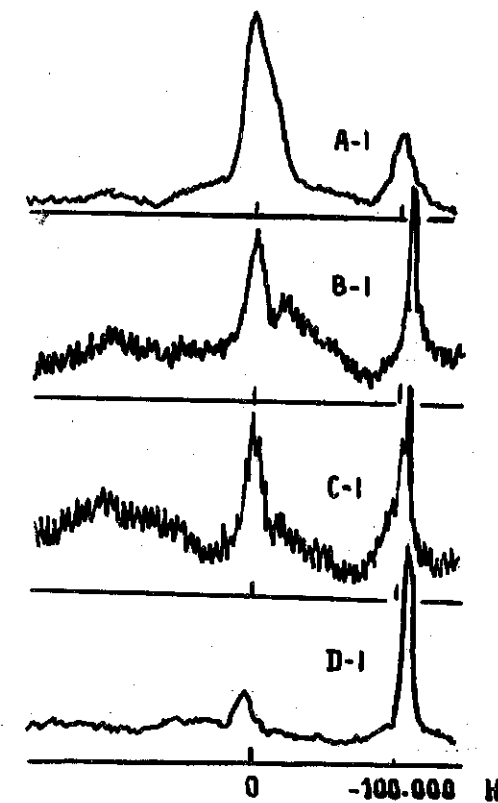


Figura 2 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear ^{51}V (RMN ^{51}V)

f) Transformação do Propano:

Os sólidos A-I, B-I, C-I e D-I, foram testados para a reação de oxidação desidrogenante do propano. As experiências foram realizadas em um sistema com cromatografia em linha sendo usado um micro reator, em vidro na forma de U, em regime diferencial. Os resultados são apresentados na tabela VI.

T A B E L A VI
Transformação do Propano. T. Reator= 500°C

Catalisador	Conversão	massa usada (mg)	SELETIVIDADE			Σ
			C ₃ H ₆	CO	CO ₂	
A-I	11,8	200	12	-	87	99
B-I	9,2	200	65	33	2	100
C-I	7,5	250	62	21	16	99
D-I	11,5	125	44	25	18	87

DISCUSSÃO:

A análise química dos sólidos (TABELA II) mostra que os teores de vanádio decrescem naqueles com menores áreas específicas (TABELA V) sugerindo que o método de deposição usado obedece a um fator limitante na superfície, uma vez que foi sempre usado um excesso de vanádio, na etapa de preparação, em relação ao suporte. Tal fato, estaria relacionado ao nº de hidroxilas superficiais que é menor nos sólidos de maior área (TABELA V).

Os resultados obtidos por ultra-violeta, confirmam a presença de V⁺⁵ sendo praticamente nula a presença de espécies V⁺⁴ na superfície. A análise por XPS (TABELA II) mostra tanto para A-I como para D-I, uma razão Al/Nb cerca de 30% superior ao valor teórico esperado. A razão Al/V mostrou-se extremamente alta sugerindo um baixo teor de vanádio na superfície. Os dados relativos as energias de ligação do elemento vanádio na superfície (TABELA IV) confirmam o nº de oxidação +5 dessas espécies.

Os resultados obtidos por RMN V⁵¹ revelam para os sólidos A-I, B-I, C-I e D-I a presença de espécies VO_x com dois tipos de coordenação, traduzidos pelas bandas situadas em torno de 0Hz, que segundo Chary⁶ correspondem as espécies VO_x tetraédricas distorcidas do tipo V₂O₇, uma vez que foi usado o metavanadato de amônio como referência e aquelas em torno de -10.000Hz que segundo VOLTA⁷ correspondem a espécies VO_x isoladas de coordenação tetraédricas simétrica.

Os resultados das medidas de área específica (TABELA V) mostram uma significativa diminuição de suas áreas em relação aos suportes puros, indicando que o método de deposição promove alterações nas condições iniciais de textura com possíveis bloqueios dos poros.

Por último os resultados do Teste Catalítico (TABELA VI) do propano, revelam que para conversões em torno de 10%, à temperatura de 500°C, o catalisador D-I mostrou-se mais ativo embora possuísse uma menor área específica. Em estudos anteriores⁸, os autores mostraram que a fase AlNbO₄ só era obtida para o suporte do catalisador D-I. Os demais suportes dos catalisadores A-I, B-I e C-I, correspondem a uma mistura de fases Al₂O₃ e Nb₂O₅. Tal fato pode justificar a maior atividade observada em D-I, através de uma forte influência do suporte na estrutura dos sítios ativos, conforme os resultados de RMN⁵¹V. (fig.2).

CONCLUSÃO

O conjunto dos resultados revela baixos teores de vanádio nos sólidos preparados. Fica evidente que nas espécies depositadas o vanádio possui no de oxidação +5, mas sua estrutura não corresponde a do V₂O₅. Os resultados de RMN V⁵ revelam a presença de dois sítios com estruturas do tipo V₂O₇ condensado e VO₄ tetraédrica simétrica. Os teores de vanádio decrescentes nos sólidos com maiores áreas específicas e por conseguinte a menor concentração de hidroxilas superficiais, indicam que essas hidroxilas atuam como um fator limitante a deposição por ancoragem.

A correlação entre os dados obtidos da oxidação desidrogenante do propano com aqueles das análises de caracterização, permite não só identificar os sítios VO_x tetraédricos simétricos como os mais ativos a esta transformação mas também evidenciar um forte efeito de suporte na natureza desses sítios.

BIBLIOGRAFIA:

- 1) HABER, J., Hozlowska, A. e Kozkovski, R, J. Catal. 102, 52-63 (1986).
- 2) VAN Hegstum, A.J., Ommen, J.G., Bosh, H. e Gellings, P.J. - Appl. Catal, 5, 207-217 (1983).
- 3) KIJENSKI, J., Baiker A., Glinskim Mim Dollensmeier, P. e Wo kaun, A. - J. Catal, 101 1-1 (1986).
- 4) P.G. Pries de Oliveira - Tese de Doutorado - Instituto Militar de Engenharia - Julho 1990.
- 5) P.G. Pries de Oliveira, J.G. Eon e J.C. Volta - 12º Simpósio Ibero Americano de Catálise - Rio de Janeiro, 1990, p 187, vol 2, IBP Edit., Rio de Janeiro, 1990.
- 6) CHARY, K.V.B.; Venkat, Rao, V. e Mastiklin, V.M. - J. Chem Soc. Chem. Comm. 202 (1989).
- 7) SIEW H., S., D., Socnen, V. e Volta, J.C. - J. Catal. 123, 417-435 (1990).
- 8) P.G. Pries de Oliveira, F. Lefebre, J.G. Eon e J.C. Volta - J.C.S., Chem. Comm. 1480 (1990).

PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE VO_x/Al_2O_3 , OXIDAÇÃO DO FURANO

. Evelyn de Freitas Goes¹
 . Jean-Guillaume Eon²

RESUMO

Óxidos de vanádio suportados sobre alumina gama, VO_x/Al_2O_3 foram preparados segundo o método de adsorção contínua a pH variando entre 2,5 e 7, e testados na reação de oxidação de furano a anidrido maleico. O catalisador preparado a pH neutro é praticamente inativo. A pH 2,5 e 4,5 os catalisadores são ativos e seletivos. Estudos de caracterização usando UV-visível e ^{51}V NMR permitem atribuir a diferença de reatividade a uma variação de conectividade de espécies tetraédricas formadas na superfície da alumina.

ABSTRACT

γ - Al_2O_3 supported vanadium oxides have been prepared following the continuous adsorption method in the 2.5-7 pH range, and tested for furan oxidation to maleic anhydride. The catalyst obtained at neutral pH presents no activity. Catalysts prepared at pH 2.5 and 4.5 are active and selective. The catalysts have been characterized by using UV-visible and ^{51}V NMR spectroscopies. It is suggested that the reactivity difference is consequence of a variable connectedness of the superficial tetrahedral species.

1. INTRODUÇÃO

Os óxidos de vanádio V suportados são catalisadores ativos e seletivos na oxidação de vários hidrocarbonetos(1). É conhecido que as propriedades catalíticas dependem da natureza e da estrutura cristalina do suporte(2), e do teor de vanádio depositado(3). Numerosos estudos de caracterização por ^{51}V NMR, RAMAN ou EXAFS confirmaram a formação de diferentes estruturas VO_x em função destes parâmetros(4-7). Métodos de ancoragem e técnicas de adsorção foram usadas para controlar a taxa de cobertura e a coordenação local do vanádio.

Este trabalho objetivou o estudo das propriedades catalíticas das espécies VO_x depositadas sobre alumina gama por adsorção de vanadatos em solução a diferentes valores do pH, providenciando assim modificações da coordenação e do grau de condensação do vanadato precursor.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Soluções aquosas de amônio (0,05 M) com pH previamente ajustado com ácido nítrico foram usadas para adsorção de polivanadatos sobre γ - Al_2O_3 (Condea Chemie, $200\ m^2\ g^{-1}$) seguindo o método de adsorção contínuo(4). Os

1) Aluna de mestrado do Instituto Militar de Engenharia (IME).

2) Docteur d'Etat Professor do Instituto Militar de Engenharia (IME).

valores de pH usados foram 7,0 4,5 e 2,5. Os sólidos, após uma lavagem com acetona, foram guardados em dessecador.

Os óxidos obtidos foram testados na reação de oxidação do furano usando um teste em contínuo com microreator de leito fixo e análise por cromatografia em linha do furano e do dióxido de carbono produzido. O anidrido maleico (A.M.) formado foi condensado na saída do reator, e dosado com uma solução de NaOH 0,1N.

As condições de reação foram as seguintes: pressão total = 1 atm, temperatura 200-350°C, pressão parcial de O₂ = 0,2 atm, pressão parcial de furano = 0,0066 atm, N₂ gás diluente. Uma vazão total de 2 ml.s⁻¹ atravessou um leito de 200mg de catalisador.

Os catalisadores foram analisados respectivamente após secagem, e após calcinação a 500°C sob uma corrente de ar, usando espectrometria no UV-visível (reflectância difusa) e ressonância magnética nuclear de vanádio ⁵¹V. O teor de vanádio foi determinado por absorção atômica.

As amostras serão designadas pela letras P (precursor) ou C (calcinação) seguidas do valor inteiro do pH da solução de adsorção (7, 4 ou 2).

3. RESULTADOS

3.1. Análise Química

O teor em peso de vanádio e a taxa de cobertura θ associada são mostrados na tabela 1. O valor de θ foi calculado considerando a área B.E.T do catalisador e, para a espécie VO_x a área unitária: $A(\text{VO}_{2,5}) = 0,165 \text{ nm}^2$ (5).

Tabela 1

Amostra	V (wt %)	θ
P7	2,9	0,28
P4	5,6	0,54
P2	6,8	0,65

Como é esperado para um suporte básico, observamos que o teor de vanádio superficial aumenta a medida que o pH da solução fica mais ácido e afasta-se do ponto isoelétrico da alumina (medido em 7,9).

3.2. Oxidação do Furano

Os resultados catalíticos (conversão e rendimentos em função da temperatura) são apresentados na figura 1. A amostra P7 é totalmente inativa na faixa de temperatura estudada. Os catalisadores P2 e P4 diferem em atividade mas são igualmente seletivos para o anidrido maleico, o que permite imaginar que o tipo de sítio ativo é o mesmo nos dois catalisadores.

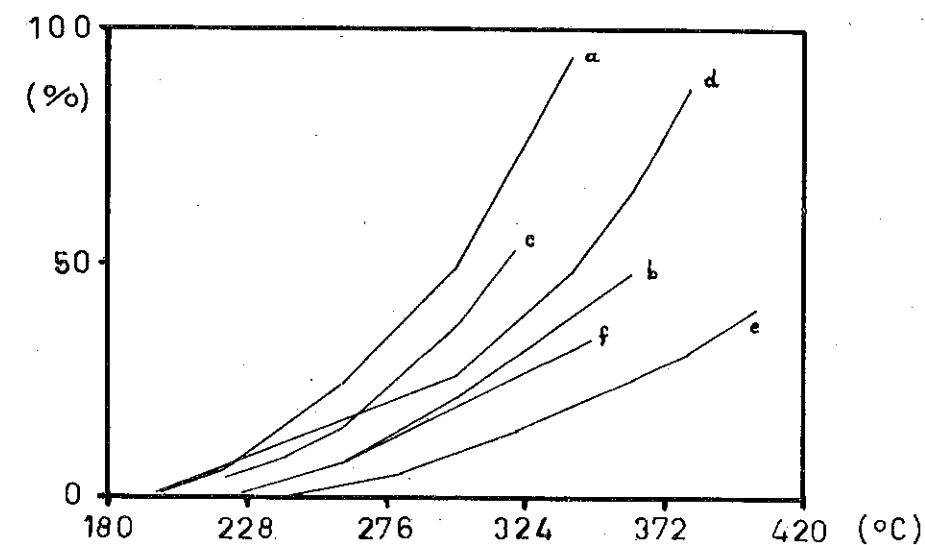


Fig. 1.a - Conversão de furano e rendimentos em CO₂ e A.M. respectivamente para P2 (curvas a,b,c) e P4 (d,e,f).

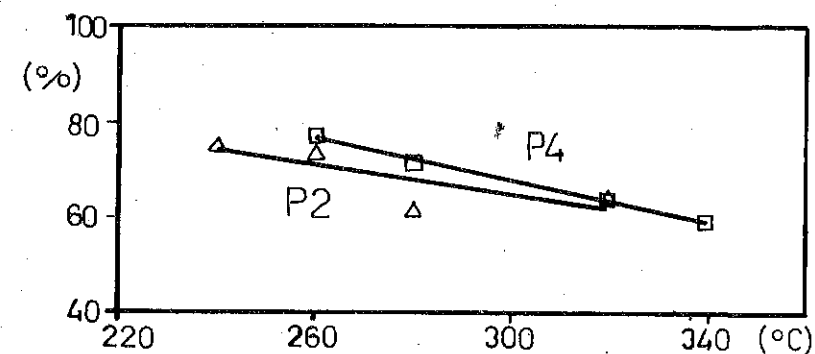


Fig. 1.b - Seletividade função de T para P2 e P4.

3.3. DRS

A figura 2 mostra os espectros de reflectância difusa obtidos para as amostras secas e calcinadas. Uma banda intensa de transferência de carga é observada entre 300 e 450 nm. Uma banda a 420nm é considerada como característica de V⁵⁺ em simetria Oh. A banda a 300nm é interpretada como V⁵⁺ em simetria Td. Observa-se portanto, após deposição, preservação da coordenação do vanádio em relação à solução inicial: Td a pH 7 (V₄O₁₂⁴⁻) e Oh a pH 4,5 e 2,5 (H_xV₁₀O₂₈^{x-6}). Após calcinação, observa-se um deslocamento de 320 para 350nm para a amostra C7, e de 450 para 420 e 380nm no caso das

amostras C2 e C4 respectivamente, indicando uma mudança de coordenação superficial formando possivelmente uma mistura Td e Oh.

3.4. ^{51}V NMR

A figura 3 mostra os espectros ^{51}V NMR obtidos com as amostras secas e calcinadas. Os dois sinais obtidos em 310 e 540ppm tem sido atribuídos pela literatura respectivamente a espécies octaédricas e tetraédricas(6). Neste caso, é igualmente possível avaliar a conectividade do vanádio (s: número de oxigênios pontes por vanádio) considerando a anisotropia do sinal. Observamos portanto, que a simetria da espécie seca é bem definida pelo pH da solução de adsorção. P7 apresenta simetria Td, P2 simetria Oh e P4 uma mistura das duas simetrias. Após calcinação, a espécie maioritária é tetraédrica, com conectividade elevada ($s > 1$).

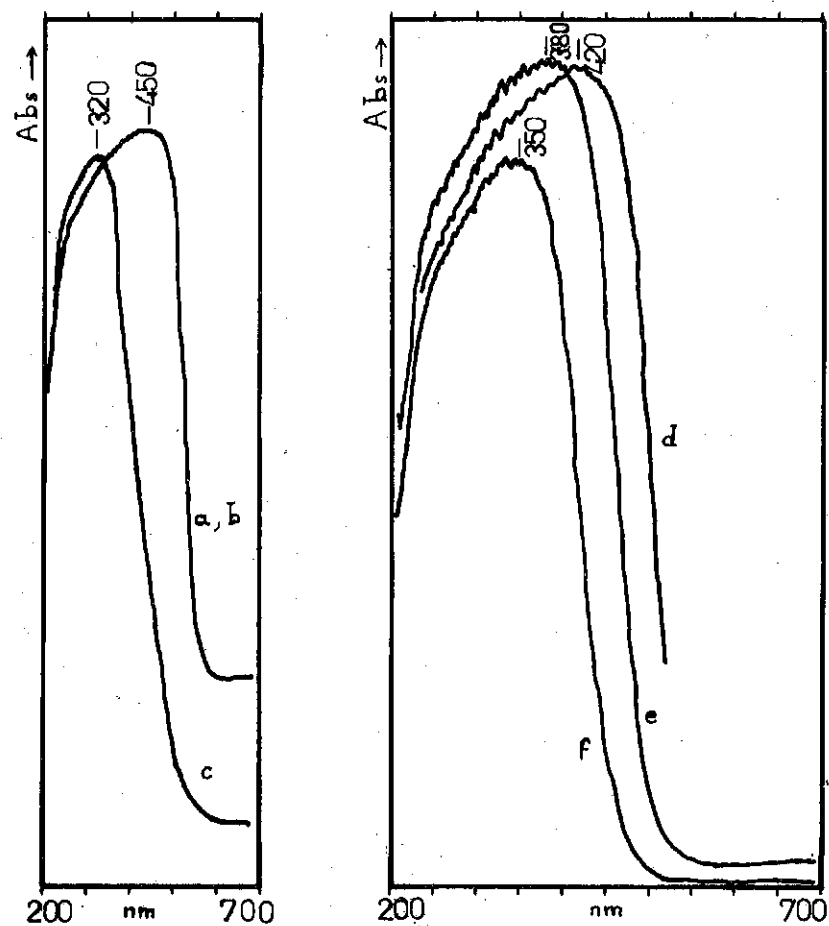


Fig. 2 - Espectros no UV; a,b,c,d,e,f ; P2,P4,P7,C2,C4 e C7 respectivamente.

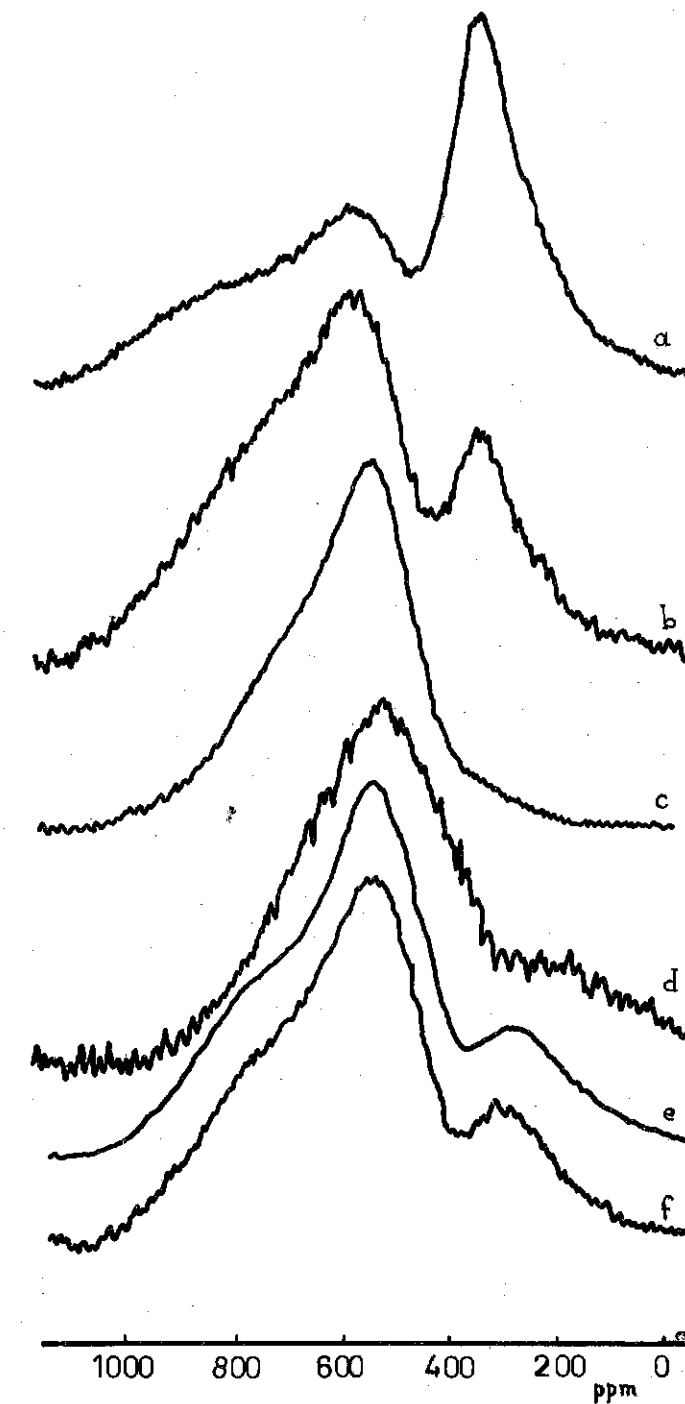


Fig. 3
Espectros ^{51}V NMR; a,b,
c,d,e,f: P2,P4,P7,C2,C4
e C7 respectivamente.
Referência: VOCl_3

4. DISCUSSÃO

Os resultados de espectroscopias UV e ^{51}V NMR mostram que a alumina adsorve as espécies em solução sem modificação significativa da simetria local e do grau de oxidação. Podemos concluir que, a temperatura ambiente o polivanadato é adsorvido sem decomposição, ao contrário do que é observado no caso de molibdatos ou fosfomolibdatos (8).

Após calcinação, observa-se um equilíbrio entre as espécies Td e Oh fortemente deslocado do lado tetraédrico, o vanádio apresentando uma conectividade elevada ($s > 1$).

As propriedades catalíticas das três amostras não parecem ser correlacionadas diretamente com o teor de vanádio, o qual varia de um fator da ordem de 2 entre P2 e P7. É então necessário assumir que espécies diferentes são presentes na superfície destes catalisadores. Considerando que, em todos os casos, as espécies observadas são tetraédricas, sugerimos que a discrepância entre os catalisadores tire a sua origem de conectividades diferentes do vanádio. Como as espécies ativas aparecem para taxas de cobertura elevadas, propomos que o sítio ativo corresponde a vanadatos monooxo (conectividade 3) polimerizados bidimensionalmente. Tal estrutura já foi proposta para teores próximos à monocamada (9), e pode justificar uma maior reatividade química do vanádio. De fato, o vanádio reduzido apresentar-se geralmente com simetria C_{4v} na forma monooxo $\text{V} = \text{O}^{2+}$. A redução de uma espécie monooxo parece conseqüentemente mais favorável que a redução de uma espécie dioxo. Em conclusão, propomos que o aumento do teor de vanádio superficial provoca a transição de estruturas lineares para uma estrutura bidimensional com forte reatividade catalítica.

Agradecemos ao CNPq e CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) que financiaram este trabalho, assim como os Dr. J. Lefebvre (IRC - Lyon, França) pelos espectros ^{51}V NMR, e J.C. Volta (IRC) por frutuosas discussões.

BIBLIOGRAFIA

- (1) HUCKNALL, D.J. Selective Oxidation of Hydrocarbons. Academic Press, 1974.
- (2) BOND, G.C., FLAMENTZ, S., Appl. Catal., 1989, 46, 89.
- (3) MORI, K., MIAMOTO, A., MURAKAMI, Y. J. Catal., 1985, 95, 482.
- (4) ROOZEBOOM, F., MITTLEMEIJER-HAZELEGER, M.C., MOULINJ, J.A., MEDEMA, J., DE BEER, V.H., GELLINGS, P.J., J. Phys. Chem., 1980, 84, 2783.
- (5) WENT, G.T., OYAMA, S.T., BELL, A.T., J. Phys. Chem., 1990, 94, 4246.
- (6) ECKERT, H., WACHS, I.E., J. Phys. Chem., 1989, 93, 6796.
- (7) TANAKA, T., YAMASHITA, H., TSUCHITANI, R., FUNABIKI, T., YOSHIDA, S., J.

Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1988, 84(9), 2987.

- (8) VAN VEEN, J.A.R., HENDRIKS, P.A.J.M., ROMERRS, E.J.G.M., ANDREA, R.R., J. Phys. Chem., 1990, 94, 5275.
- (9) BERGERET, G., GALLEZOT, P., Applied Catal., 1988, 40, 191.

ESTUDO DA PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES
DE Cu:ZnO:Al₂O₃ NA TRANSFORMAÇÃO DO ETANOL*

. Amauri Bueno¹
. José Maria Corrêa Bueno²

RESUMO

Os precursores dos catalisadores de Cu:ZnO:Al₂O₃ foram obtidos via coprecipitação contínua com relação molar Al/(Al+Cu+Zn)=0,45 e nas relações de Cu/Cu+Zn entre 0 e 1. A mistura de óxidos foi obtida por tratamento térmico dos precursores nas temperaturas entre 673 e 973 K. Os precursores e catalisadores foram caracterizados por medidas de área específica total e metálica, DR-X, ATD e espectroscopia no infravermelho. As análises por DR-X e ATD dos precursores mostram a presença de uma fase cristalina do tipo hidrotalcita, com grau de cristalização dependente da relação Cu/Cu+Zn. Os resultados evidenciam que os óxidos obtidos à 673 K apresentam-se numa estrutura amorfa aos raios-X e contém íons carbonato residuais. Estes óxidos na temperatura de 973 K, sofrem uma forte recristalização. O ZnO, Cu e o seu grau de dispersão promovem a formação do acetato de etila a partir do etanol.

ABSTRACT

Precursors of Cu:ZnO:Al₂O₃ catalyst have been obtained by continuous coprecipitation with the molar ratio of Al/(Al+Cu+Zn)=0.45 and Cu/Cu+Zn between 0 and 1. The mixture of the oxides has been obtained at 673, 873 and 973 K. The precursors and catalysts have been characterized by specific area measurements, DR-X, ATD and IV. The precursors analysis by DR-X and ATD showed the presence of crystalline compounds, which structure is hydrotalcite type, and that the degree of cristallization depends on the ratio Cu/Cu+Zn. The oxide obtained at 673 K and 873 K showed amorphous structures in X-ray diffraction and the presence of residual carbonate. The oxides suffer experience undergo strong recrystallization at 973 K. The ZnO, Cu and its dispersion degree promotes the ethylacetate formation from ethanol.

1. INTRODUÇÃO

O sistema de Cu:ZnO:Al₂O₃ usado como catalisador nas reações de alquilação de fenol [1], síntese do metanol [2] a baixas temperaturas, conversão Shift [3] e também para síntese de alcoóis superiores [4], tem sido bastante estudado, tanto do ponto de vista científico como também tecnológico.

Com os estudos realizados [5] mostram que os catalisadores do tipo Cu:ZnO:M₂O₃ (M = Cr ou Al) são bastante ativos para formação do acetato de etila a partir do etanol. Este produto atualmente é produzido no Brasil a

*Trabalho realizado com apoio financeiro da FAPESP, proc. 2651/89 e CNPq proc. 402691/90

¹Aluno de mestrado do DEQ/UFSCar

²Prof. do DEQ/UFSCar

partir do etanol, usando o processo de três etapas.

A formação deste produto em uma etapa pode ser de fácil operação e o transporte de energia envolvido neste processo é muito menor que no processo convencional, desde que os catalisadores empregados sejam bastante seletivos.

Nestes estudos além da possibilidade de desenvolvimento do processo de formação do acetato de etila (em uma etapa) a partir do etanol poder-se-á também esclarecer quais as propriedades do sistema Cu:ZnO:M₂O₃ que devem ser suprimidas para proporcionar uma alta seletividade na síntese de alcoóis.

Neste estudo procurar-se-á, ainda, correlacionar a atividade na transformação do etanol com as propriedades físico-químicas dos catalisadores, obtidos com diferentes relações molares Cu/Cu+Zn e diferentes temperaturas de tratamento térmico dos precursores.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os precursores com diferentes relações molares, apresentados na Tabela 1, foram coprecipitados a partir de solução aquosa dos nitratos de Cu, Zn, Al e K₂CO₃, conforme o método descrito por BUENO, A. [6].

TABELA 1. Composição nominal dos ensaios, % molar

Al : Cu : Zn	Cu/Cu+Zn
45 : 41 : 14	0,75
45 : 27 : 27	0,50
45 : 14 : 41	0,25
45 : 55 : 00	1,00
45 : 00 : 55	0,00

Os óxidos foram obtidos por tratamento térmico dos precursores nas temperaturas de 673, 873 e 973 K, por 6 horas com renovação de atmosfera de ar.

As análises química global dos precursores foram efetuados por absorção atômica usando-se um espectrofotômetro AA 1475 Intralab.

A difração de raios-X (DR-X) foi feita, pelo método do pó, utilizando-se o difratômetro Diano XRD 8000DF. O tamanho médio dos cristais de Cu⁰ foi estimado a partir da reflexão (111) utilizando-se a equação de SCHERRER [7].

As curvas de análise térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG) foram realizadas em um termo-analisador Stanton-Redcroft STA-780, com aquecimento de 10 K.min⁻¹.

O catalisador foi ativado com uma mistura de H₂:N₂ (5:95% vol.) na temperatura de 573 K.

A área superficial específica total (S_{BET}) das amostras, foi determinada por adsorção de N_2 a 77 K, usando-se o medidor de área superficial CG-2000. O volume de N_2O reagido com a superfície de Cu (V_{N_2O}), foram efetuadas neste mesmo equipamento, conforme descrito por BOND, G.C. et alii [2].

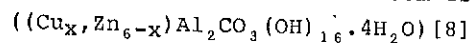
Os ensaios de atividade catalítica foram efetuados em um microreator tubular de leito fixo, alimentado com etanol, operando nas temperaturas entre 533 e 573 K e fator tempo de residência de 0,42 gcat.h/g etanol. Os efluentes do reator foram analisados por cromatografia de gás, usando-se cromatógrafo CG modelo 3537-S.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos resultados da análise química dos precursores verifica-se que os desvios médios, entre os valores nominais e reais são inferiores a 3 %.

Difração de raios-X

Os precursores com diferentes relações molares Cu/Cu+Zn apresentam os difratogramas de raios-X mostrados na Figura 1, nos quais verifica-se a presença de uma fase cristalina com estrutura isomorfa a hidrotalcita:



Nestes difratogramas observa-se a presença de fases cristalinas laterais, apenas na amostra Cu/Cu+Zn=1,00; estas fases apresentam bandas muito difusas na região de $16,5^\circ$ a 20° ($d=5,34$ e $4,29 \text{ \AA}$), coincidente com a fase tipo malaquita [8].

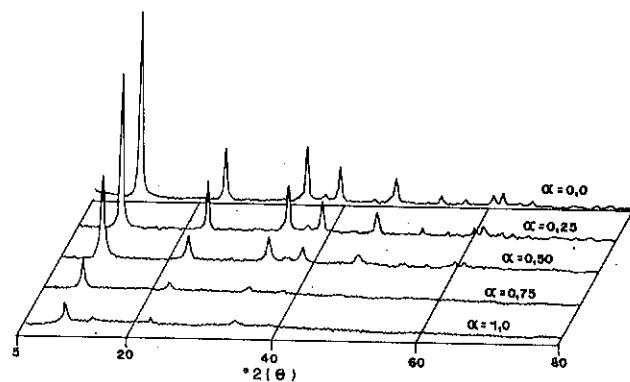


FIG. 1. Difratogramas dos precursores com diferentes relação Cu/Cu+Zn=α

Na Figura 1 verifica-se que a intensidade integral dos picos de difração referentes a fase tipo hidrotalcita, apresentam uma diminuição evidenciando uma redução do grau de cristalização com aumento da relação molar Cu/Cu+Zn.

Os óxidos com diferentes relações molares Cu/Cu+Zn resultantes do

tratamento térmico dos precursores a 673, 873 e 923 K, apresentam difratogramas similares entre si e estão representados na Figura 2.

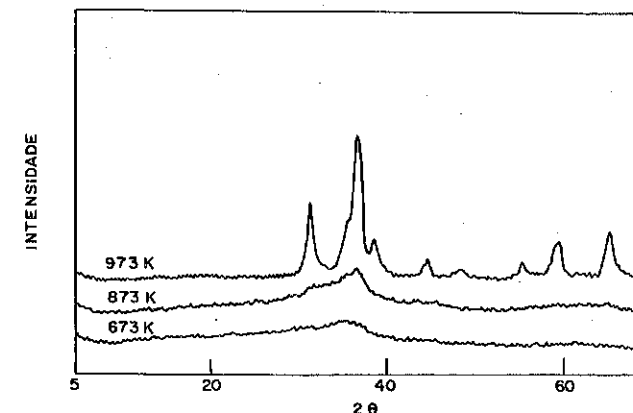


FIG. 2. Difratogramas dos óxidos obtidos a diferentes temperaturas

Os óxidos tratados térmicamente a 673 e 873 K apresentaram difratogramas contendo apenas bandas difusas na região entre 30 e 40° (2θ) ($d=1,54$ e $1,00 \text{ \AA}$) destacando-se as bandas que coincidem com as mais intensas de ZnO para as amostras com Cu/Cu+Zn=0,0. Com aumento da relação Cu/Cu+Zn tem-se um achatamento destas bandas difusas. Evidenciando que a presença simultânea dos íons Cu-Zn estabiliza térmicamente a mistura de óxidos amorfos.

Nos resultados de difração de raios-X para os óxidos tratados termicamente a 973 K observa-se a presença de fases segregadas de ZnO, CuO e fases tipo aluminato.

Nos difratogramas dos catalisadores, obtidos dos óxidos tratados termicamente a 673 K, verifica-se a presença de picos referentes aos cristais de Cu^0 e uma série de bandas difusas na região entre 30 e 40° (2θ), semelhantes aos óxidos de partida.

Análise térmica diferencial

Na Figura 3 estão apresentadas as curvas de ATD dos precursores, com relação molar Cu/Cu+Zn, entre 0 e 1. Nestas curvas verifica-se a presença de dois picos endotérmicos nas regiões de 393-413 K e 473-493 K, onde segundo R.H. HOPPENER [9] que são atribuídos a perda de água interlamelar e desidroxilação - eliminação dos ânions CO_3^{2-} , das camadas tipo brucita da estrutura tipo hidrotalcita, respectivamente.

Na curva de ATD do precursor com relação molar Cu/Cu+Zn=0, verifica-se a presença de um ombro endotérmico a 563 K atribuído a uma fase amorfa de hidrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) [10]. Nesta curva de ATD verifica-se que o

precursor com relação molar Cu/Cu+Zn=1,0 apresenta picos endotérmicos nas temperaturas de 533, 583 e 633 K atribuídos a fase tipo malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) [11], confirmando o resultado obtido por DR-X.

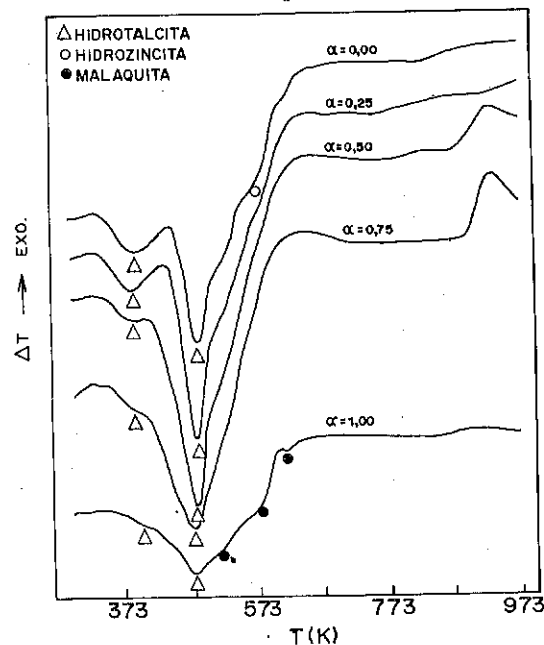


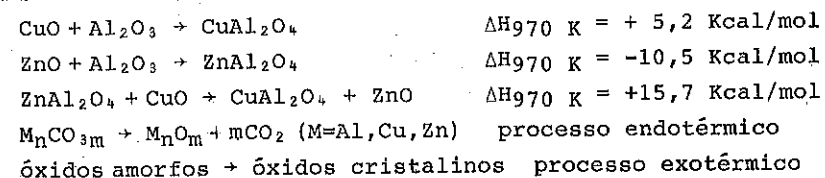
FIG. 3. Curvas de ATD dos precursores com diferentes relações Cu/Cu+Zn=α

Nas curvas de ATD dos precursores que contém alto teor de cobre, observa-se a presença de um pico exotérmico na região de temperatura entre 873 a 973 K, sendo este pico melhor resolvido para precursores com relação molar Cu/Cu+Zn de 0,5 e 0,75. Para uma possível interpretação deste pico deve-se considerar:

a) nos óxidos obtidos nas temperaturas inferiores a 873 K tem-se a presença de ânions CO_3^{2-} .

b) Os resultados obtidos por ATG, IV e DR-x mostram que nesta transformação exotérmica, entre 873 e 973 K, a mistura de óxidos sofre uma perda de massa, liberação dos ânions CO_3^{2-} e formação de fases cristalinas segregadas de CuO, ZnO e tipo aluminato.

c) As transformações e reações que se supõe possíveis de ocorrerem na mistura de óxidos amorfos são as seguintes:



d) Os resultados de DR-X dos óxidos com alto teor de zinco obtidos a 673 e 873 K apresentam difratogramas com bandas difusas mais intensas na região característica do ZnAl_2O_4 .

Mediante estas considerações podemos supor que:

A presença do íon Cu estabiliza térmicamente a mistura amorfa obtida a partir de um precursor com estrutura tipo hidrotalcita.

A exotermicidade da transformação ocorrida em 923 a 973 K, nos precursores com alto teor de Cu, possivelmente se deve a segregação dos óxidos e formação de ZnAl_2O_4 .

Área superficial específica

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de S_{BET} do óxido obtido a 673 K, S_{BET} do catalisador e $V_{\text{N}_2\text{O}}$ reagido com a superfície do Cu^0 e o tamanho médio dos cristais de Cu^0 em função da relação molar Cu/Cu+Zn.

Nos resultados referentes a S_{BET} do óxido obtido a 673 K e do catalisador obtido a partir deste, observa-se que os valores são próximos indicando que nos catalisadores com teor de Al/Al+Cu+Zn=0,45 não é marcante o efeito de sinterização durante o processo de redução.

TAB. 2. Resultados da área superficial específica (S_{BET}) do óxido e do catalisador, volume de N_2O ($V_{\text{N}_2\text{O}}$) e tamanho médio dos cristais de Cu^0 (L)

Amostra Cu/Cu+Zn	S_{BET} óxido calc. 673 K (m^2/g)	S_{BET} catalisador (m^2/g)	$V_{\text{N}_2\text{O}}$ (u.a.)	L (Å) DR-X
0,00	231	231	-	-
0,25	208	199	6,4	< 30
0,50	143	138 ²	8,3	53
0,75	134	121	6,6	57
1,00	117	108	17,0	59

TAB. 3. Resultados do volume de N_2O ($V_{\text{N}_2\text{O}}$), tamanho médio de Cu (L) e conversão do etanol em acetato de etila (X_1)

Amostra (Cu/Cu+Zn)=α		Temperatura de calcinação		
		673 K	873 K	973 K
α=0,25	L (Å)	< 30	< 30	166
	$V_{\text{N}_2\text{O}}$ (u.a.)	6,4	3,0	2,5
	S_{BET} (m^2/g cat)	199	173	166
	X_1 (%)	39,1	25,3	8,7
α=0,75	L (Å)	57	64	152
	$V_{\text{N}_2\text{O}}$ (u.a.)	6,6	16,0	43,4
	S_{BET} (m^2/g cat)	121	114	107
	X_1 (%)	13,6	26,1	31,3

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados das áreas superficiais específicas dos catalisadores de relação molar $\text{Cu}/\text{Cu}+\text{Zn}=0,25$ e $0,75$, do volume de N_2O reagido com superfície e do tamanho médio dos cristais de cobre Cu^0 (111) dos catalisadores em função da variação da temperatura de tratamento térmico dos precursores.

Atividade catalítica

Na Figura 4 estão apresentados os resultados de conversão do etanol nos vários produtos de reação, em função da relação molar $\text{Cu}/\text{Cu}+\text{Zn}$ dos catalisadores, obtidos a partir dos óxidos tratados termicamente a 673 K.

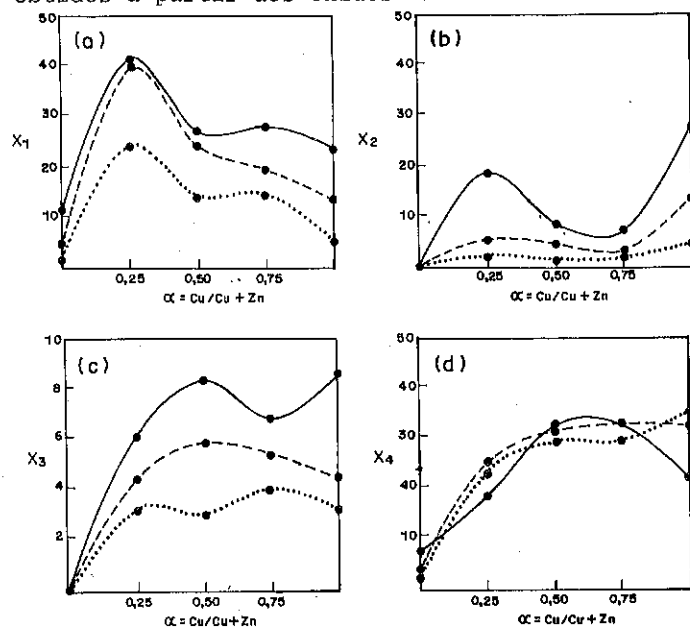


FIG. 4. Grau de conversão do etanol em acetato de etila (X_1), acetona (X_2), metil etil cetona (X_3) e acetaldeído (X_4) nas temperaturas de 533 (.....); 553(-----) e 573(——)K.

Na Figura 4.a verifica-se que os elementos ZnO e Cu^0 são ativos para a formação do acetato de etila. Observa-se um máximo na conversão a acetato de etila no catalisador de relação molar $\text{Cu}/\text{Cu}+\text{Zn}=0,25$. Possivelmente a atividade deste sistema seja favorecida pelo aumento do grau de dispersão do Cu^0 na matriz de óxidos $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com estruturas amorfas a DR-X.

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 4.a e 4.b, constata-se que com o aumento da temperatura de reação a formação de propanona é favorecida, em relação a formação do acetato de etila. Possivelmente o acetaldeído adsorvido seja um intermediário comum para estas reações, sendo a formação de cetonas a de maior energia de ativação.

Na Figura 4.c verifica-se que os catalisadores que contêm Cu apresentam baixa atividade para formação de metil-etil-cetona, independente da relação molar $\text{Cu}/\text{Cu}+\text{Zn}$. Segundo ELLIOT, D.J. et alii [12] a formação de cetona assimétrica se dá via condensação aldólica do acetaldeído, favorecida pela presença de sítios ácidos. Os catalisadores estudados apresentaram atividade extremamente baixa para desidratação do etanol e semelhantes para os catalisadores com relação molar $\text{Cu}/\text{Cu}+\text{Zn}$ entre 0,25 e 1,00.

Estes resultados evidenciam que a acidez dos catalisadores testados são similares entre si e para formação de metil-etil-cetona seria necessária a presença simultânea de Cu^0 e sítios ácidos.

Na Figura 4.d verifica-se que o acetaldeído seria um intermediário na formação de acetona, metil-etil-cetona e acetato de etila, a partir do etanol [12].

Procurando correlacionar as características dos catalisadores, apresentadas na Tabela 3, com a atividade catalítica para a formação do acetato de etila, apresentamos na Figura 5 a conversão do etanol a acetato de etila por unidade de área superficial específica total (X/S_{BET}) em função do volume específico de N_2O reagido com a superfície metálica ($V_{\text{N}_2\text{O}}$).

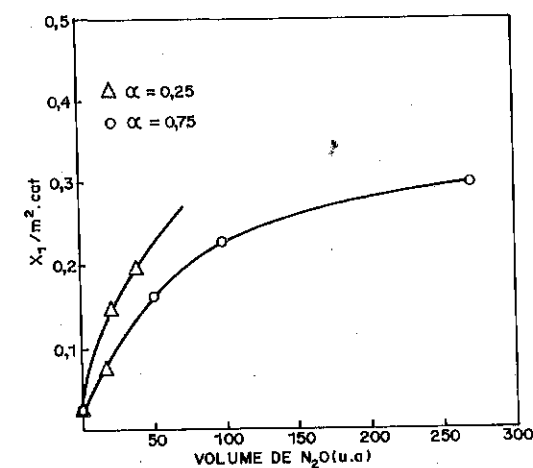


FIG. 5. Conversão do etanol em acetato de etila por unidade de área superficial dos catalisadores ($X_1/\text{m}^2 \text{ cat}$) em função do volume de N_2O reagido com a superfície do Cu^0 ; $\alpha = \text{Cu}/\text{Cu}+\text{Zn}$

Nesta figura observa-se que estes resultados estão correlacionados através das curvas A e B.

A curva A reúne os dados dos catalisadores que apresentam uma área

SBET praticamente constante e apresentam tamanho de cristal de Cu^0 (L_{Cu}) entre 57 e 166 Å. A curva B reúne os dados dos catalisadores que apresentam o Cu^0 altamente disperso na mistura de óxidos $L_{\text{Cu}} < 30$ Å.

Estes resultados evidenciam que os catalisadores que apresentam um maior tamanho de partícula de Cu^0 ($L_{\text{Cu}} < 57$ Å), a transformação do etanol a acetato de etila ocorre principalmente sobre a superfície do Cu^0 e a curva B da Figura 5 representa a influência da área superficial metálica na atividade para formação do acetato de etila.

Os catalisadores altamente dispersos com tamanho de cristal de Cu^0 ($L_{\text{Cu}} < 30$ Å) são os mais ativos do que os catalisadores mais segregados. A alta dispersão do Cu^0 promove um efeito sinérgico na mistura Cu-ZnO para formação do acetato de etila.

4. CONCLUSÕES

A segregação e cristalização dos óxidos com alto teor de Cu é um processo exotérmico devido à formação do ZnAl_2O_4 . Os óxidos com baixo teor de Cu apresentam, a baixa temperatura, uma estrutura quasi-amorfa de ZnAl_2O_4 .

Com a variação da relação molar Cu/Cu+Zn os catalisadores apresentam um máximo de atividade, para formação do acetato de etila, na composição Cu/Cu+Zn=0,25.

O Cu e ZnO são ativos para transformação do etanol em acetato de etila e o aumento do grau de dispersão Cu-ZnO favorece a formação do acetato de etila e acetona.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CIOLA, R. & MOURE, G.T. 2º Seminário de Catálise. São Paulo, 1983, p.301.
2. BOND, G.C. & NAMIJO, S.N. J. Catalysis, **118**: 507-510, 1989.
3. GUSI, S.; PIZZOLI, P.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A.; DEL PIERO, G. Preparation of Catalysts IV, Ed. Elsevier, 1987, p.753.
4. XUXI, Aoding & DOESBURG, E.B.M. Catalysis Today, **2**: 125, 1987.
5. COELHO, M. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, 1990.
6. BUENO, A. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, 1991.
7. CULLITY, B.D. Elements of X-Ray diffraction. 3th ed. Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1967.
8. GUERARDI, P.; RUGGERI, O.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A.; DEL PIERO, G.; MANARA, G.; NOTARI, R. Preparation of Catalysts III. Ed. Elsevier Pub p.723, 1983.
9. HOPPENER, R.H.; DOESBURG, E.B.M.; SCHOLTEN, J.J.T. Applied Catalysis, **25**: 109-119, 1986.

10. MISHRA, K.K.; SENGUPTA, G.; DAS, D.P.; KUNDU, M.L.; DUTTA, S.; ROY, S. K.; SAHAY, R.N. Applied Catalysis, **55**: 165, 1989.
11. PORTA, P.; ROSSI, S.D.; FERRARIS, G.; JACONO, M.L.; MINELLI, G.; MORETTI, G. J. of Catalysis, **109**: 367-377, 1988.
12. ELLIOT, D.J. & PANELLA, F. J. of Catalysis, **119**: 199-359, 1989.

6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES ÓXIDOS MISTOS DE Cu-Zn-Al,
VIA COMPLEXAÇÃO (PROCESSO CITRATO), PARA A TRANSFORMAÇÃO
DIRETA DO ETANOL A ACETATO DE ETILA*

. Rubem da Cunha Reis¹
. José Maria Corrêa Bueno²

RESUMO

Catalisadores óxidos mistos de Cu-Zn-Al com razões molares $r = \text{Cu}/\text{Zn} = 3$ e $R = \text{Cu} + \text{Zn}/\text{Al} = 1,2222$, foram obtidos via complexação por processo citrato. Estudou-se a influência da proporção de ácido cítrico, que variou de 0,7 a 1,5 equivalentes de ácido pelo total de equivalentes dos metais e a temperatura de calcinação dos precursores que variou de 673 a 973K. Os precursores e óxidos foram caracterizados por IV, ATD, ATG, DR-X, SBET, TPR e S_{Cu} . Estudou-se a decomposição térmica dos precursores em atmosferas de N_2 e ar. Os difratogramas de raios-X dos óxidos calcinados apresentaram 2 fases cristalinas: CuO e ZnAl_2O_4 . As curvas de TPR mostraram um aumento da segregação da fase CuO com o aumento da temperatura de calcinação. A atividade catalítica deste sistema foi verificada através da reação de transformação do etanol variando-se o tempo de contato e a temperatura de reação. Verificou-se que os catalisadores apresentaram diminuição da atividade específica para formação do acetato de etila com o aumento da segregação do Cu.

ABSTRACT

Cu-Zn-Al mixture oxides catalysts with atomic ratios $r = \text{Cu}/\text{Zn} = 3$ and $R = \text{Cu} + \text{Zn}/\text{Al} = 1,2222$ were obtained by means of citric complexing method. The influence of citric acid content was studied varying $P = (\text{eq. citric acid}/\text{eq. metal})$ between 0,7 - 1,5 and the calcination temperature from 673 to 973 K in the precursors. Precursors and oxides were characterized by IV, ATD, ATG, DR-X, SBET, TPR and S_{Cu} . The thermal decomposition of the precursors was studied in N_2 and air atmosphere. The X-rays diffractograms of the calcinated oxides presented two crystallite phases: CuO and ZnAl_2O_4 . The TPR curves showed an increment of CuO phase segregation as the calcination temperature was increased. The catalytic activity of this system was checked through the direct transformation of ethanol varying contact time and reaction temperature. It was verified that the catalysts presented decreasing activity for ethyl acetate when Cu segregation increased.

1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores óxidos mistos de Cu-Zn-Al são utilizados industrialmente nas reações de síntese de metanol e alcoóis superiores a partir de CO e H_2 [1,2].

As propriedades catalíticas deste sistema são extremamente dependentes das condições de obtenção dos precursores podendo ser decisivas nas

*Trabalho realizado com o apoio financeiro do CNPq

¹Aluno de mestrado do DEQ/UFSCar

²Prof. Adjunto do Depto de Engenharia Química da UFSCar

características do catalisador final.

Dentre os vários métodos de obtenção destes catalisadores destacam-se a coprecipitação e a complexação [3].

As propriedades de óxidos mistos e catalisadores de Cu-Zn-Al têm sido bastante estudadas para os precursores obtidos via coprecipitação. A homogeneidade dos precursores obtidos por este procedimento depende fortemente da composição dos íons metálicos [10].

Os precursores obtidos por complexação dos sais metálicos com poliácidos ou polialcoóis orgânicos são sempre homogêneos, independentemente da composição dos íons metálicos [4].

Os óxidos mistos de Cu-Zn-Al obtidos por coprecipitação, com relação molar entre os íons sendo de $r = \text{Cu}/\text{Zn} = 3$ e $R = \text{Cu} + \text{Zn}/\text{Al} = 1,2222$, apresentam-se com bons rendimentos em produtos na reação de transformação do etanol [8]. Neste sistema, a redução do Cu (agente ativo) se dá em temperaturas altas provocadas pela presença de carbonatos na estrutura (os carbonatos são agentes coprecipitantes) [8].

Assim sendo, este trabalho, além de investigar as características físico-químicas dos catalisadores de Cu-Zn-Al com $r = 3$ e $R = 1,2222$, obtidos pelo método de complexação, visa verificar sua atividade catalítica na reação de transformação do etanol a acetato de etila. Para isto variou-se a proporção de ácido cítrico P (medida em equivalentes de ácido pelo total de equivalentes dos metais) e a temperatura de calcinação.

A reação de transformação do etanol a acetato de etila por sua vez, é interessante por gerar como subprodutos a acetona e a metil-etil-cetona.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os precursores foram preparados pelo método de complexação, partindo-se de uma solução aquosa dos nitratos metálicos de Cu, Zn e Al e, sendo adicionado a ela, ácido cítrico (poliácido) como agente complexante, segundo técnica descrita em COURTNEY, P. et alii [4]. A solução foi mantida, inicialmente, à ebulição por 30 minutos. Após evaporou-se a mesma sob vácuo em um balão acoplado a um roto-evaporador a 350K, até que a viscosidade de ficasse em torno de 500 cp a 300 K. A secagem final se deu em uma estufa à vácuo por 30 h a 355 K. Foram preparados três precursores com proporções de ácido cítrico diferentes. Respectivamente, as proporções foram de $P = 0,7$; $P = 1,1$ e $P = 1,5$ equivalentes de ácido pelo total de equivalentes dos íons metálicos. Todos os precursores possuíram igual composição de metais, sendo as relações molares entre eles $R = \text{Cu} + \text{Zn}/\text{Al} = 1,2222$ e $r = \text{Cu}/\text{Zn} = 3$.

O tratamento térmico dos precursores foi realizado em um reator tubular com bainha para termopar para controle rígido da temperatura (processo de decomposição destes precursores é bastante exotérmico).

Este reator foi posicionado de forma vertical com fluxo de ar ascendente em um forno túnel com programador de temperatura. Foram utilizadas três temperaturas finais de decomposição: 673, 823 e 973 K por um tempo de 4 h.

A caracterização dos precursores, óxidos e catalisadores foi realizada através de várias técnicas descritas a seguir.

As curvas de análise térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG) dos precursores e óxidos foram realizadas em um termo-analisador Stanton-Redcroft STA-780 em atmosferas de nitrogênio e ar a $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro BOMEN-NEC usando-se pastilhas de KBr.

A difração de raios-X dos precursores, óxidos e catalisadores foram feitos utilizando-se equipamento Rigaku-Rotaflex com radiação do $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). O tamanho médio dos cristais de Cu dos catalisadores foi estimado a partir da largura do pico de difração na meia altura medida em raios do Cu (111) utilizando-se a equação de SCHERRER [6]. As amostras dos catalisadores foram previamente ativadas com $\text{H}_2:\text{N}_2$ (5:95) e passivadas com N_2O .

A área superficial específica total (S_{BET}) das amostras foi determinada por adsorção de N_2 a 77 K usando-se equipamento CG-2000. Também neste equipamento foram realizadas medidas de área metálica de cobre (S_{Cu}) e análises de termo-redução programada (TPR) conforme descrito por COELHO, M.G. e BUENO, J.M.C. [9].

Os ensaios de atividade catalítica foram efetuados em reator tubular de leito fixo, alimentado com etanol anidro operando nas temperaturas de 533 a 573 K e com fatores tempo de contato (W/F) de 4,5; 8,3 e 18,2 gcat.h/gmol etanol. Os efluentes do reator foram analisados por cromatografia de gás usando cromatógrafo CG modelo 3537-8 e coluna de Cromossorb-102.

O catalisador foi previamente ativado com uma mistura de $\text{H}_2:\text{N}_2$ (5:95) na temperatura máxima de 573 K.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Resultados de infra-vermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) dos precursores estão apresentados na Figura 1.

Nestes espectros observa-se que as principais bandas que caracterizam estes precursores são as seguintes:

- nos precursores com $P=0,7$ as bandas características estão a 1386 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} ;
- nos precursores com $P=1,1$ as bandas características estão a 1391 cm^{-1} e 1724 cm^{-1} ;

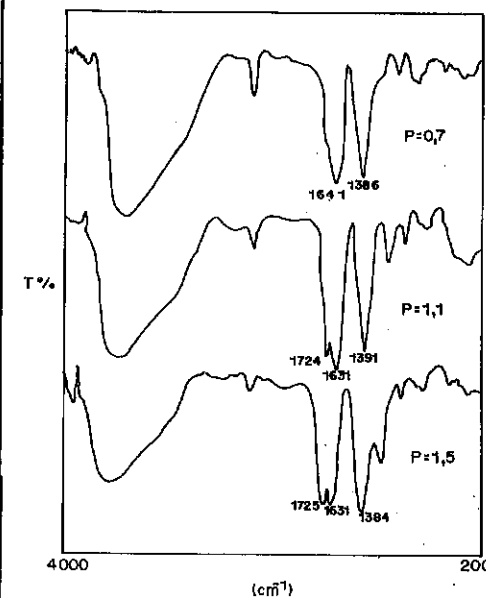


FIG. 1. Espectros de IV dos precursores com diferentes P

cm^{-1} e $P=1,5$ (1725 cm^{-1}).

Os resultados de infravermelho dos óxidos estão apresentados na Figura 2.

Os espectros dos óxidos apresentam bandas referentes aos grupos carboxila que não foram totalmente removidos pelo tratamento térmico. Nos óxidos calcinados a 673 K estas bandas se localizam a 1383 e 1568 cm^{-1} . Nos óxidos calcinados a 823 K em 1391 e 1560 cm^{-1} e nos óxidos calcinados a 973 K a 1630 cm^{-1} .

Verifica-se que com o aumento da temperatura de calcinação há o desaparecimento gradual do material orgânico com vibrações nas regiões citadas no parágrafo anterior. Surge também no óxido calcinado a 973 K uma melhor definição das bandas a

- nos precursores com $P=1,5$ as bandas características estão a 1384 , 1631 e 1724 cm^{-1} .

As bandas próximas a 1400 e 1600 cm^{-1} correspondem às vibrações de grupos carboxílicos ligados a metais [5]. Os nitratos incorporados aparecem superpostos na região próxima a 1400 cm^{-1} com a banda um pouco mais aguda. As funções carboxílicas livres possuem vibrações na banca próxima a 1700 cm^{-1} , segundo APESTEQUIA, C.R. e DI COSIMO, J.I. [5].

Observando-se os espectros, verifica-se que com o aumento da proporção de ácido cítrico P, o ombro que aparece à esquerda da banda a 1641 cm^{-1} do precursor com $P=0,7$ vai se transformando em uma banda bem definida nos precursores com $P=1,1$ (1724

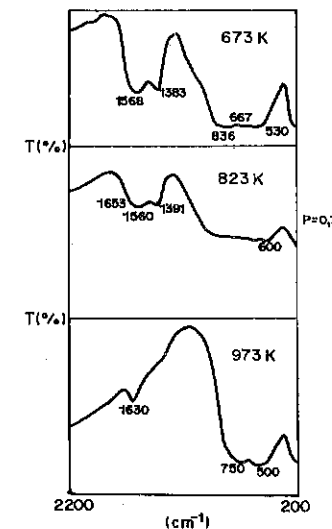


FIG. 2. Espectros de IV dos óxidos preparados com $P=0,7$ e calcinados a 673, 823 e 973 K.

500 e a 750 cm^{-1} . Segundo FORZATTI, P. et alii [11] deve-se ao surgimento da estrutura espinélio (no caso espinélio contendo Cr).

3.2. Resultados de análise térmica diferencial (ATD), análise térmica gravimétrica (ATG) e difração de Raios-X (DR-X)

A Figura 3 mostra a análise térmica diferencial (ATD) dos precursores em nitrogênio e ar.

O precursor com proporção de ácido igual a 0,7 apresentou curvas de ATD similares até a temperatura de 523 K nas duas atmosferas. Nestas curvas até 523 K verifica-se o aparecimento de dois picos exotérmicos. O primeiro pico a 433 K é referente a reação das funções NO_2^- com as funções COOH^- livres com a liberação de gases nitrosos e CO_2 segundo APESTEQUIA, C. R. et alii [7]. No segundo pico, a 493 K, de menor exotermicidade é, segundo APESTEQUIA [5], devido a desidratação da matriz vítrea. A partir de 523 K não há mais nenhuma transformação térmica significativa em atmosfera de nitrogênio. Em ar, surge a 573 K um pico fortemente exotérmico. Este pico se deve a combustão dos citratos ligados a metais [5,7].

O precursor com proporção de ácido igual a P=1,1 apresentou um pico fortemente exotérmico tanto em nitrogênio como em ar a 433 K. Ele é bem mais exotérmico que o primeiro pico da ATD do precursor com proporção de ácido igual a P=0,7. Isto se deve a uma maior incorporação de nitratos, que, juntamente com a decomposição de funções carboxílicas livres que se apresentam em excesso, provocam a liberação alta de calor. A partir de 523 K não há, como no precursor anterior, nenhuma transformação térmica significativa em atmosfera de nitrogênio. Em ar, aparece a 573 K, mais uma vez o pico exotérmico referente a decomposição dos citratos. Neste caso ele se apresenta como uma sobreposição de picos bem mais saliente que no caso do precursor com P=0,7 que também apresenta um ombro. Este comportamento se deve ao maior calor envolvido no primeiro pico que pode ter provocado a decomposição parcial do precursor.

No precursor com proporção de ácido igual a 1,5 aparecem, também, picos exotérmicos nas duas atmosferas. O primeiro pico a 433 K ocorre

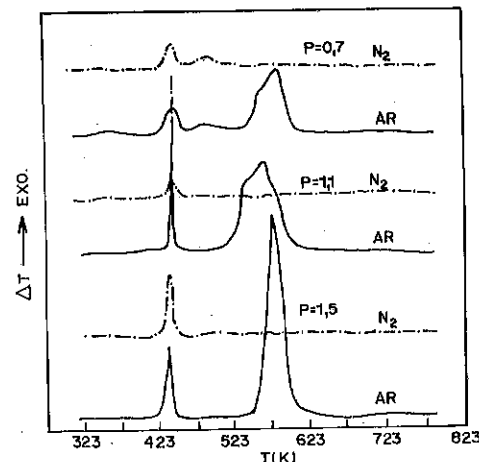


FIG. 3. Curvas de ATD dos precursores com diferentes proporções de ácido em N_2 e ar

tanto em ar como em nitrogênio e o segundo pico, a 573 K, só aparece em ar, sendo bem mais exotérmico que os demais em função de possuir maior quantidade de ácido cítrico.

Na Tabela 1 estão apresentadas as perdas totais de massa dos precursores avaliados por ATG.

TAB. 1. Perdas totais de massa dos precursores

P	eq.ac / eq.mt	% perda teórica	% perda em N_2	% perda em ar
0,7		46,5	50,0	57,0
1,1		51,3	80,0	88,0
1,5		62,4	65,0	84,0

Observando-se a tabela, verifica-se que o precursor com P=1,1 apresentou uma elevada perda de massa. Isto se deve a uma maior incorporação de nitratos, que ao reagirem (ATD, precursor com P=1,1, primeiro pico) com as funções COOH^- provocam uma maior perda de massa.

A decomposição realizada em ar remove mais matéria orgânica do que a decomposição em nitrogênio. E as diferenças entre as perdas reais e teóricas se dão porque há incorporação de nitratos e de água. Além disso a decomposição em N_2 provoca no óxido redução parcial do Cu, levando a um material mais heterogêneo. Assim sendo, o tratamento térmico foi conduzido em ar. Os resultados, a seguir, são relativos a caracterização dos óxidos mistos obtidos por decomposição em ar.

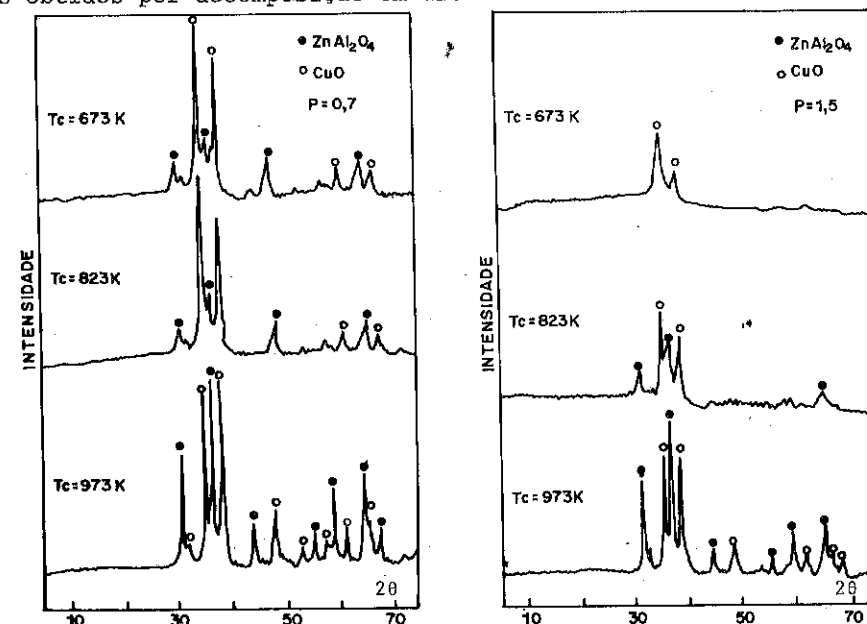


FIG. 4. Difratograma dos óxidos obtidos a diferentes temperaturas (T_c)

A Figura 4 mostra os difratogramas de raios-X dos óxidos obtidos por calcinação a 673 K, 823 e 973 K oriundos de precursores preparados com proporção de ácido de 0,7 e 1,5 (P = 0,7 e 1,5).

Os difratogramas dos óxidos revelam segregação das principais fases encontradas: CuO e ZnAl₂O₄. Embora na decomposição térmica se tenha um bom controle da temperatura do leito, há a geração de pontos de temperaturas mais altas, provocando esta segregação.

Com o aumento da proporção de ácido verifica-se uma menor segregação da mistura dos óxidos.

Deve-se considerar que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os óxidos calcinados a 973 K há um aumento considerável da cristalinidade da fase ZnAl₂O₄.

Realizando-se a ATD dos óxidos calcinados até 823 K verifica-se o surgimento de um pico exotérmico na região de 923-973 K (Figura 5).

Comparando-se com os difratogramas atribui-se este pico exotérmico à formação da fase ZnAl₂O₄. Possivelmente o íon Cu²⁺ estabiliza uma mistura de óxidos amorfos de Zn e Al.

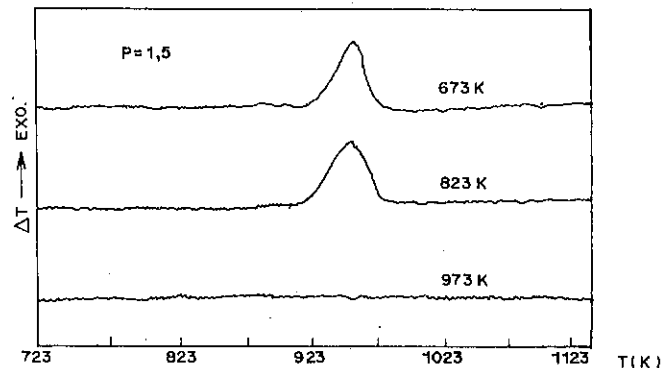


FIG. 5. ATD dos óxidos calcinados a 673, 823 e 973 K

A Tabela 2 apresenta os valores de área superficial específica total dos óxidos preparados com precursores de P=0,7 e 1,5

TAB. 2. Áreas superficiais específicas totais dos óxidos medidas em m²g⁻¹

T (K)	P = 0,7	P = 1,5
673	19,0	16,3
823	22,9	14,8
973	25,1	25,8

As áreas superficiais específicas totais mostraram uma tendência a aumentarem com o aumento da temperatura de calcinação. Isto se deve, possivelmente a uma maior retirada de material orgânico da superfície dos óxidos, desobstruindo poros e permitindo uma maior ocupação de área pelo nitrogênio adsorvido.

A Figura 6 apresenta os resultados do teor de carbono dos óxidos

como função da proporção de ácido cítrico e da temperatura de calcinação.

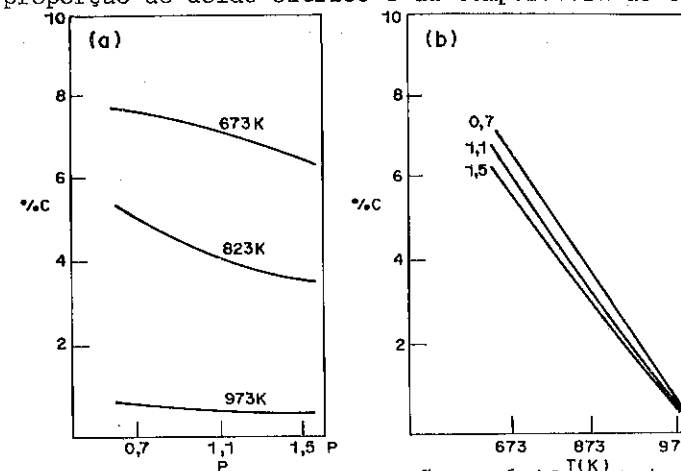


FIG. 6. Teor de carbono dos óxidos x proporção de ácido cítrico (a) e teor de carbono x temperatura de calcinação (b)

O teor de carbono medido por ATG mostrou que com o aumento da proporção de ácido cítrico e com o aumento da temperatura de calcinação há uma diminuição do teor de carbono dos óxidos.

3.3. Termoredução programada (TPR)

A Figura 7 mostra o espectro da redução dos óxidos calcinados nas temperaturas de 673, 823 e 973 K preparados a partir dos precursores com proporção P de ácido cítrico igual a 1,1. A proporção de ácido cítrico foi um parâmetro que não causou influência sobre o comportamento de termoredução dos óxidos.

Verifica-se que as curvas de termoredução apresentam as seguintes características:

- o óxido calcinado a 673 K apresenta um ombro por volta de 473 K e um pico a 523 K;
- o óxido calcinado a 973 K apresenta um único pico a 473 K.

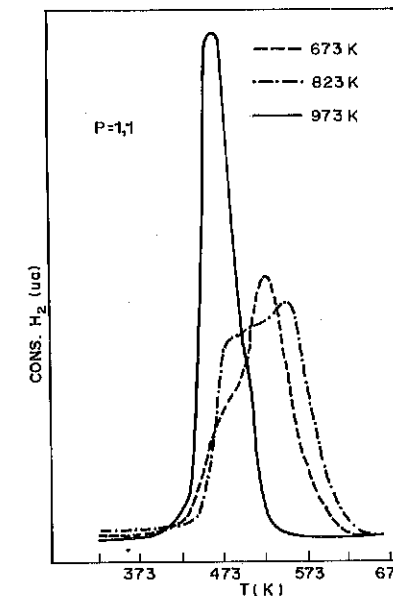


FIG. 7. TPR dos óxidos calcinados a 673, 823 e 973 K.

O ombro no óxido calcinado a 673 K representa a redução do CuO livre (com possível incorporação de Zn) representada pelas fases segregadas de CuO na DR-X [12]. Este CuO livre aparece com maior intensidade no óxido calcinado a 823 K, agora sendo representado por um pico de redução a 473 K. Nestes dois óxidos calcinados, os picos de redução a 523 (óxido calcinado a 673 K) e 543 K (óxido calcinado a 823 K), representam a redução do CuO que interage com a mistura de óxidos amorfos que contém Al. No óxido calcinado a 973 K, o CuO aparece totalmente segregado (DR-X) apresentando apenas o pico de redução a 473 K.

BUENO, A. & BUENO, J.M.C. [8] trabalhando com o sistema coprecipitado de Cu-Zn-Al com razões molares $r=3$ e $R=1,2222$, apresentam resultados que revelam que os íons Cu^{+2} reduzem a altas temperaturas devido a presença de íons CO_3^{2-} que ficam presentes na estrutura.

Comparativamente, os óxidos mistos de Cu-Zn-Al obtidos por complexação reduzem a temperaturas mais baixas do que os mesmos sistemas obtidos por coprecipitação.

3.4. Resultados de atividade catalítica

Os catalisadores ativados a temperatura de 573 K, apresentaram tamanho de cristal de Cu de 12,3 nm e área superficial total de Cu de 23 m²/g. Este valor de área metálica supera alguns valores de área superficial total por apresentar quimissorção de N₂O em multicamadas). Os parâmetros tamanho de cristal de Cu e área superficial total de Cu não foram sensíveis à proporção de ácido cítrico nem a temperatura de calcinação. As áreas superficiais totais dos catalisadores apresentaram-se na mesma faixa de valores dos óxidos.

Na atividade catalítica, com relação ao tempo de contato (W/F), estes catalisadores apresentaram como principais produtos na reação de transformação do etanol, o acetaldeído, a acetona, a metil-etil-cetona e o acetato de etila. Com o aumento do tempo de contato verificou-se que o acetaldeído é um intermediário na formação dos demais produtos.

Com relação a temperatura de reação, a Figura 8 mostra o rendimento (X) nos diferentes produtos de reação, em função da temperatura de calcinação dos precursores nas temperaturas de reação de 573 e 553 K.

Na temperatura de reação de 573 K verifica-se que com o aumento da temperatura de calcinação há um aumento da conversão de acetaldeído e diminuição da mesma nos outros produtos de reação. Na temperatura de reação de 553 K este comportamento ainda é notado, apenas com níveis de rendimento, dos produtos de reação, menores em relação com a temperatura de reação de 573 K.

Este resultado mostra que a dispersão do Cu na mistura de óxidos favorece a formação de acetona e acetato de etila a partir do etanol.

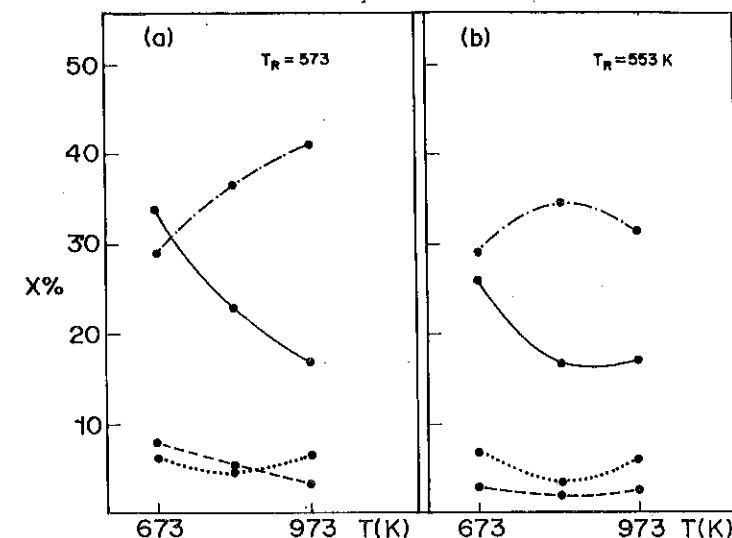


FIG. 8. Rendimento (X) em produtos como função da temperatura de calcinação nas temperaturas de reação de 553 e 573 K. (W/F) = 18,2 geat. h.gmol. [acet. (-.-.-); ac. etila (—); acetona (---); m.e.c. (....)]

4. CONCLUSÕES

Por difração de raios-X verifica-se a presença de duas fases cristalinas (CuO e ZnAl₂O₄) nos precursores tratados termicamente a 673 K. A presença destas fases possivelmente deve-se a formação de pontos, de elevada temperatura, no interior das partículas de precursores em decomposição.

A transformação exotérmica observada na região de 923 a 973 K é atribuída a cristalização da fase tipo aluminato a partir de uma mistura de óxidos amorfos de Cu-Zn-Al, com alto teor de Cu.

As curvas de termoredução programada mostram, nos óxidos calcinados a 823 K, a presença de duas formas de redução dos íons Cu^{+2} : a primeira referente ao CuO segregado e a segunda devido ao CuO presente em uma mistura amorfa dos óxidos de Zn e Al.

Os catalisadores obtidos dos óxidos preparados à temperatura menor que 923 K foram mais ativos para formação da acetona e acetato de etila. Esta maior atividade possivelmente deve-se a uma maior interação do Cu com a matriz de óxidos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NATTA, G. Catalysis. Ed. Reinhold, New York, vol. III, 1953, p.347.
2. TRIFIRO, F.; VACARI, A.; RUGGERI, O.; GUERARDI, P. Preparation of Catalysts III. Ed. Elsevier Sci. Publ. Amsterdam, 1983, p. 723.
3. COURTY, P. & MARCILLY, C. Preparation of Catalysts III. Ed. Elsevier Sci. Publ. Amsterdam, 1983, p. 485.
4. COURTY, P.; AJOT, H.; MARCILLY, C.; DELMON, B. Powder of Technol. 7: 21, 1973.
5. APESTEQUIA, C.R. & DI COSIMO, J.I. J. Catal., 116: 71, 1989.
6. CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. 3th ed. Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1967.
7. APESTEQUIA, C.R.; DI COSIMO, J.I.; MARCHI, A.J. XII Simp. Iberoamericano Catal., Rio de Janeiro, 1990, p. 684.
8. BUENO, A. & BUENO, J.M.C. IX Encontro Reg. Quím., São Carlos, 1990, p. 142.
9. COELHO, M.G. & BUENO, J.M.C. XII Simp. Iberoameric. Catal., Rio de Janeiro, 1990, p. 43.
10. APESTEQUIA, C.R.; DI COSIMO, J.I.; MARCHI, A.J. XI Simp. Iberoamericano Catal., Guanajuato, 1988, p. 25.
11. FORZATTI, P.; CRISTIANI, C.; FERLAZZO, N.; LIETTI, L.; PASQUON, I.; TRONCONI, E.; VILLA, P.L.; ANTONELLI, G.B.; SANFILIPPO, D.; CONTARINI, S. XI Simp. Iberoamer. Catal., Guanajuato, 1988, p. 671.
12. TRIFIRO, F.; GUSI, S.; VACCARI, A. Reactivity of Solids, 2: 59, 1986.

6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE
CINETICA DA ADSORÇÃO DE ÁCIDOS DE BRONSTED EM ANATASEJaime S. Boaventura, Ph.D.¹

ABSTRACT

The adsorption kinetics on titanium dioxide powder, as anatase, of Bronsted acids was studied by infrared spectroscopy. These acids were methanol, ethanol, 3,3-dimethyl-2-butanol, 3,3,3,2,2-pentafluoropropanol, phenol and formic acid. They were dissociatively adsorbed on the surface by a proton transfer reaction, forming conjugate base species, irreversibly adsorbed, and hydroxyl groups. In presence of the gas phase, there was also a molecularly adsorbed species, which might be associated to a precursor species. The adsorption kinetics of these acids on anatase followed the Temkin formalism, and very likely a dissociative pathway with intermediate species.

RESUMO

A cinética de adsorção de ácidos de Bronsted em dióxido de titânio, como anatase, foi estudada por espectroscopia de infravermelho. Estes ácidos foram metanol, etanol, 3,3-dimetil-2-butanol, 3,3,3,2,2-pentafluoropropanol, fenol e ácido fórmico. Os ácidos foram dissociativamente adsorvidos na superfície por transferência de prótons, formando uma base conjugada, irreversivelmente adsorvida, e grupos hidroxilas. Na presença da fase gasosa, havia também uma espécie molecularmente adsorvida, a qual poderia ser uma espécie precursora. A cinética de adsorção destes ácidos em anatase seguiu o formalismo de Temkin e muito provavelmente um mecanismo dissociativo com espécies intermediárias.

INTRODUCTION

The adsorption kinetics of simple molecules on metal oxide surfaces have been subject of numerous studies. Aharoni and Tompkins [1] reviewed the application of the Elovich equation for adsorption of gases on metals and metal oxides. They found that the adsorption of hydrogen, oxygen and water on zinc oxide followed the Elovich equation. Joyce and Foxon [2] reviewed the adsorption of gases on metal oxides; they observed that the uptake of molecular oxygen on gallium arsenide also followed the Elovich formalism.

Surprisingly, there is little quantitative information about adsorption of more complex molecules on metal oxides. Spitz et al. [3-5] studied the adsorption of Bronsted acids on zinc and magnesium oxides by infrared spectroscopy. On zinc oxide, the ethanol uptake was well predicted by the Elovich formalism; on magnesium oxide the ethanol uptake was better described by Langmuir kinetics. The different behaviors on the oxides were associated with the greater anisotropy of

¹Engenheiro Químico, Engenheiro Pesquisador Senior, POLIBRASIL S.A.

the bulk structure of ZnO [3]. Farneth et al. [6] studied the adsorption of aliphatic alcohols on molybdenum oxide in a microbalance system. For the adsorption of methanol and ethanol, it was found that the uptake was consistent with the Elovich equation. On the basis of infrared analysis and the behavior of water produced following adsorption, they suggested that the alcohols could be adsorbed on molybdenum oxide as alkoxide or intact alcohol.

Several adsorption models have been proposed in which the chemisorption on a surface proceeds through intermediates states [7-9]. All these models assumed that one or two types of precursor species were present on the surface during adsorption. One precursor species was adsorbed on the same site as the chemisorbed species and the other species would exist over filled surface sites.

EXPERIMENTAL

Anatase (American Instrument Co.) was mechanically pressed into thin disks of ca. 25 mg each; its BET surface area was 10 m²/g. The pellet was placed in a cylindrical quartz holder, open at both ends. The holder was attached to a linear motion micrometer mounted on a vacuum flange; this allowed the sample to be sealed in the infrared cell and to be moved in and out of the infrared beam without breaking vacuum.

The infrared cell consisted of a five-way cross with calcium fluoride windows, evacuated with a turbomolecular pump; the cell was connected via a leak valve to a gas manifold. The pressure in the cell was monitored with an MKS Baratron gauge. Following installation of a pellet in the cell, it was baked-out under vacuum at 575 K overnight. Then, the pellet was subjected to a 30-min treatment at 775 K under 50 torr of oxygen, followed by evacuation at 475 K. Infrared spectra of the clean sample at room temperature showed that this procedure was effective in eliminating surface impurities, including hydroxyl groups.

Infrared spectra were collected with a Nicolet MX-3600 FTIR at 4/cm resolution. Adsorption experiments were carried out by exposing the sample to reactant gases at pressure of 0.5-1000 mtorr for periods of 5 min, followed by evacuation. Coverage vs. exposure profiles were obtained by collecting infrared spectra after successive exposures; cumulative exposures are reported throughout in units of (mtorr)(min).

RESULTS and DISCUSSION

Infrared Studies: The adsorption of several organic Bronsted acids on anatase was studied by infrared spectroscopy. In general, the following statements applied for all the adsorbates studied on anatase:

1) Adsorption was dissociative in all cases; there was no evidence for

adsorbed molecular species at ambient temperatures following evacuation. However, in presence of the gas phase reagent, it was observed molecularly adsorbed species, weakly bonded to the surface. 2) The infrared spectra observed for the adsorbed conjugate base species were in good agreement with those reported on anatase and other metal and metal oxide surfaces. 3) There was no evidence of further decomposition of adsorbed species at 300 K.

The analysis of infrared spectra of fully-deuterated formic acid adsorbed on anatase is shown in the following paragraphs as an illustrative example. Figure 1 displays a typical spectrum of formic acid-d₂ adsorbed on anatase and that of the gas phase acid. Table 1 lists the most prominent bands in the spectrum of the species adsorbed on anatase, as well as on a number of other surfaces. From the adsorbate spectra, it may be inferred that carboxylic acids dissociated into carboxylate and hydroxyl species following adsorption. The shifts of the bands for carboxyl stretches, relative to molecularly adsorbed and gas phase formic acid, were consistent with the formation of formate species.

Typically, when a carboxylic acid is converted into its inorganic salt, the double and single bonds between the carbon and oxygen atoms are replaced by the equivalent carbon-oxygen bonds of the carboxyl group. The carboxyl stretching modes are strongly coupled, resulting in two strong vibrations: at 1650-1550/cm² for the asymmetric mode, and at 1440-1360/cm for the symmetric mode [14,15]. The position of the asymmetric and symmetric carboxyl stretches in the spectrum of the adsorbed acid indicated that formic acid dissociated into a formate species and a proton upon adsorption on anatase. Careful resolution of the asymmetric vibration of the carboxyl group showed that this band was split into two peaks, barely resolved, and the symmetric vibration had a shoulder at 1284/cm. These double bands for each vibration of the carboxyl group may indicate that there were two types of formate species on the surface. As suggested for the adsorption of formic acid on zinc oxide [4] and copper [12], one type of formate species could be symmetrically bonded, while the other could be inclined toward the surface.

Kinetic Analysis: Relative uptake vs. exposure profiles were obtained for each of the Bronsted acids investigated. It was assumed that for the relatively small absorbance for most of the adsorbate bands, the peak intensities were linearly related to concentration. Table 2 gives the kinetic parameter for the adsorption of those acids on anatase at

323 K. The kinetic model was based on a dissociative adsorption and the Temkin formalism:

$$\text{TEMKIN EQUATION} \quad \int_0^\theta \frac{\exp(\beta\theta)}{(1-\theta)} d\theta = k_1 \times X \quad (1)$$

In order to better understand the adsorption mechanism of Bronsted acids on anatase, the adsorption of fully-deuterated methanol was studied in more details.

Figure 2 shows the uptake profile for methanol-d₄ on anatase, which also illustrates the effect of the removal by evacuation of physically adsorbed species. Figure 3 shows the infrared spectra for anatase exposed to a total of 100 (mtorr)(Cmin) of methanol-d₄. Spectrum A was collected with gas phase methanol-d₄ present, spectrum B was collected after evacuation and spectrum C was the difference between the two previous spectra. The 2080 band may be ascribed to species weakly bonded to the surface, which retained the structure of the parent alcohol. The 2060 band, on the other hand, may be ascribed to methoxide-d₃ species tightly bonded to surface sites. TPD studies of methanol on the same anatase lot used in this work also found two species on the surface of anatase powder at room temperature [16]. One species was identified as molecular species reversibly adsorbed and the other was identified as chemisorbed methoxide species. Intact methanol and methoxide species were also found by infrared on the surfaces of both rutile and anatase following adsorption of methanol [17]. Figure 2 shows the uptake profile of methanol-d₄ measured after and before evacuation of the pellet; the bands at 2060 and 2080 were monitored.

Figure 4 shows the surface concentrations θ of the molecular species, calculated by

$$\theta_p = \frac{I_{2080} - 0.6 \times I_{2060}}{1600} \quad (2)$$

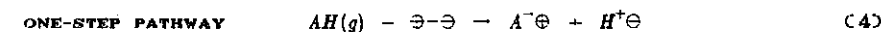
In the above equation, the intensities (I) of the two bands were extracted from the spectra of the pellet exposed to methanol-d₄ before evacuation of the infrared cell; 1600 was the asymptotic value for the absorbance of the 2080 band before evacuation and of the 2060 band before and after evacuation; 0.6 was the ratio of the 2060 to 2080 bands for large exposures, both after evacuation. Following the Langmuir approach for reversible adsorption, the surface concentration of molecularly adsorbed species may be represented by

$$\text{MOLECULAR SPECIES} \quad AH(g) \rightleftharpoons AH_p \quad (3)$$

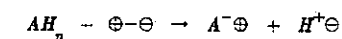
$$\theta_{AH_p} = \frac{Kp}{1+Kp}$$

where p is the pressure of the gas in contact with the sample and K is the equilibrium constant for reversible adsorption. The fit of this equation to the data of figure 3 gave $K=0.02/\text{mtorr}$.

A number of different pathways may be devised to explain dissociative adsorption of Bronsted acids on a surface. The simplest pathway was given by



However, there was some evidence from the adsorption of acids on anatase that a precursor species might be involved in the chemisorption process. Therefore, the dissociative adsorption of acids on anatase may be alternatively describes by the following cycle



In this pathway AH_p is a precursor for the chemisorption process and "may be considered as a mobile species for which the notion of site is not clear" [18].

One-Step Adsorption Models:

$$\text{LANGMUIR, 1-STEP} \quad \theta = 1 - \exp(-kX) \quad (6)$$

where X is the cumulative exposure. Figure 5 shows the fit of the above equation to the experimental data for the methanol-d₄ uptake on anatase (curve C). The Langmuir rate of uptake based on a one-step pathway did not fit the experimental uptake; the experimental profile had a slope around the inflection point much less steep than that of the Langmuir profile.

$$\text{TEMKIN, 1-STEP} \quad \int_{\theta_0}^\theta \frac{\exp(\beta\theta)}{(1-\theta)} d\theta = k_0 (X - X_0) \quad (7)$$

The experimental profile was also fit with the equation based on Temkin formalism and a one-step pathway; figure 5 shows the fit of this equation to the methanol-d₄ uptake, curve A. Up to a surface coverage around 0.7, the Temkin equation fit the methanol-d₄ uptake well. For higher surface coverages, the Temkin profile differed significantly from

the experimental data-points; although, it maintained the sigmoidal shape characteristic of the experimental profile.

Two-Step Adsorption Models:

$$\text{LANGMUIR, 2-STEP} \quad \frac{(1-\theta)}{(1-\theta_0)} = \exp\left(-k \left[\frac{Kp}{1+Kp}\right] (X-X_0)\right) \quad (8)$$

Figure 5 shows Langmuir profiles, curves A and B, for two different values of K; curve C, for the Langmuir equation with no precursor species, was equivalent to K equal to 0. Curve B improved significantly the fit in relation to curve C; yet, curve B did not fit the data-points in a satisfactory fashion. On the other hand, curve A fit the data well up to a surface coverage around 0.7; above that coverage, the curve drifted away from the experimental points. Curve A represented the best limiting fit possible for the Langmuir profile. In conclusion, the Langmuir formalism appears to be unable to explain adequately the methanol-d₄ uptake on anatase.

$$\text{TEMKIN, 2-STEP} \quad \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{\exp(\beta\theta)}{(1-\theta)} d\theta = \frac{k_0 K}{1+Kp} (X-X_0) \quad (9)$$

The solution of the above equation was greatly complicated by the non-linear relation between X and the exposure pressure p. To solve this equation it was assumed that the methanol-d₄ uptake was conducted in two pressure regimes. The low-pressure regime gave equation (1) and the high-pressure regime gave

$$\text{TEMKIN EQUATION, 2-STEP} \quad \int_0^{\theta} \frac{\exp(\beta\theta)}{(1-\theta)} d\theta = k_0 \times t \quad (10)$$

high - pressure

where t is the exposure time. Figure 5 shows the best fit of the Temkin equation with the two-step pathway to the methanol-d₄ uptake. Deviation of the Temkin equation at the low-pressure regime from the experimental profile occurred only after the surface coverage was beyond 0.7. Such a deviation could however be explained by invoking the saturation of the precursor state; this assumption gave the Temkin equation for the high pressure regime. This equation fit very well the remainder of the profile for methanol-d₄. Numerical values for the parameters of the Temkin equation for the methanol-d₄ uptake on anatase were as follows: $k_1 = 0.059/(\text{cm}^2 \text{tor} \times \text{min})$ $k_0 = 0.052/\text{min}$ $K = 1.12/\text{tor}$ $\beta = 2.2$

The infrared spectra showed that there was a molecularly adsorbed species when the sample was in contact with the gas phase reagents. The kinetic analysis of the uptake profile for methanol on anatase showed that the assumption of a precursor state would greatly improve the fit

of Temkin kinetics to the experimental data. Such observation strongly suggested that the chemisorption of Bronsted acids on anatase occurred through a two-step pathway, which included a intermediate species. However, among all the reagents studied in this work, methanol-d₄ showed the strongest deviation from the Temkin equation for the high-pressure regime. Indeed, the profile for methanol-d₄ had the strongest "bend" at high surface coverages in comparison with the uptake profiles for the other reagents. Nevertheless, the Temkin equation for the low-pressure regime could fit the methanol-d₄ profile well to a surface coverage in excess of 0.7. Therefore, it was reasonable that the adsorption profiles for the Bronsted acids studied in this work were analyzed based only on the Temkin equation for the low-pressure regime.

CONCLUSION

The dissociative adsorption of Bronsted acids on anatase apparently followed a two-step pathway. In the first step a precursor species was formed; this species was loosely bonded to the surface and could be easily removed by evacuation of the sample. The second step involved the change of the precursor species into hydroxyl groups and conjugate base species; this species was irreversibly adsorbed and could not be removed at room temperature. The adsorption kinetics of these acids followed the Temkin formalism but not the Langmuir equation. This result was consistent with the existence of large surface heterogeneity on the anatase powder. In the Temkin equation, for the reagents studied on anatase, the variation of activation energy of adsorption was about 1 kcal/mole.

For most of the reagents studied, the uptake profile could only be fit with a limiting behavior of the Temkin equation. In this limiting behavior, named the low-pressure regime, the kinetic parameters of the model lumped together the kinetic parameter of the irreversible adsorption and the equilibrium constant of the reversible step. Such lumping precluded straightforward analysis of the kinetic parameters extracted from the adsorption of Bronsted acids on clean anatase.

REFERENCES

1. Aharoni, C. and Tompkins, F. C. *Adv. Catal.* 21, 1970
2. Joyce, B. A. and Foxon, C. T. In Bamford, C. H.; Tipper, C. F. and Compton, R. G. (editors) *Comprehensive Chemical Kinetics*, p. 280 Elsevier, Amsterdam, 1984
3. Spitz, R. N.; Barton, J. E.; Barteau, M. A.; Staley, R. H. and Slight, A. W. *J. Phys. Chem.* 90:4087, 1986

4. Spitz, R. N.
An Infrared Study of the Relative Bronsted Acidities of Surface Complexes on Powdered Zinc Oxide
M. Ch. E. Thesis, University of Delaware, 1984.
5. Barton, J. E.
Surface Titration Reactions on Powdered Magnesium Oxide
Senior Thesis, University of Delaware, 1985
6. Farneth, W. E.; Staley, R. H. and Sleight, A. W.
J. Am. Chem. Soc. 108:2327, 1986
7. Gorte, R. and Schmidt, L. D.
Surface Sci. 76:559, 1978
8. Alnot, M.; Cassuto, A.; Fusy, J. and Pentenero, A.
Jap. J. Appl. Phys. Suppl. 2 Pt. 2 :79, 1974
9. Cassuto, A. and King, D. A.
Surface Sci. 102:388, 1981
10. Ueno, A.; Onishi, T. and Tamaru, K.
Trans. Faraday Soc. 49:3365, 1971
11. Kagel, R. O. and Greenler, R. G.
J. Chem. Phys. 49:1638, 1966
12. Sexton, B. A. and Madix, R. J.
Surface Sci. 105:177, 1981
13. Pinchas, S. and Laulicht, I.
Infrared Spectra of Labelled Compounds
Academic Press, London, 1971
14. Colthup, N. B.; Daly, L. H. and Wiberley, S. E.
Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy
Academic Press, New York, NY, 1964
15. Ito, K. and Bernstein, H. J.
Can. J. Chem. 34:170, 1956
16. Kim, K. S.; Barteau, M. A. and Farneth, W. E.
Langmuir 4:533, 1988
17. Carrizosa, I.; Munuera, G. and Castañar, S.
J. Catal. 49:285, 1977
18. Boudart, M. and Djéga-Mariadassou, G.
Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions
Princeton University, Princeton, USA, 1984

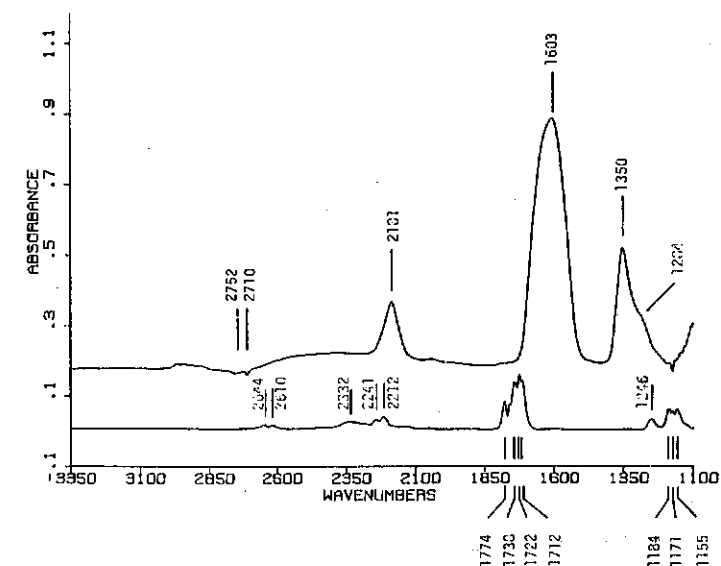


Figure 1: Infrared spectra of anatase exposed to formic acid-d₂ and of gas phase formic acid-d₂.

ADSORBED FORMIC ACID-d₂

mode	this work TiO ₂	Spitz[4] ZnO	Tamaru[10] ZnO	Greenler[11] MgO	Sexton[12],* Ag 200 K	Ag 300 K	this work gas phase ^b	Pinchas[13] (DCOOD) ₂ ^c
OD stretch							2644 2617 2332	2323
CD stretch	2181	2177	2200	2135	2150	2150	2279 2241	2226
OCO stretch asymmetric	1603	1624 1568	1571	1600	1640	1570	1774 ^d 1738 1722	1720 ^d
OCO stretch symmetric	1350 1284	1350	1337	1345 1336	1310	1300	1246 ^e 1184 1155	1246 ^e
CD bend				1340				

*electron energy loss spectroscopy, EELS

^bat 1 torr; the various bands were due to the presence of monomeric and dimeric species in the gas phase

^cdimeric species in gas phase

^dstretch for (C=O)

^estretch for (C-O)

Table 1: Infrared bands of adsorbed formic acid-d₂.

molecule	k_0 , $\text{mtorr} \times \text{minute}^{-1}$	β
methanol- d_4 , sample = 20	0.059	2.2
ethanol, sample = 18	0.140	2.4
2M-butanol, sample = 27	0.049	1.5
5F-propanol, sample = 20	0.029	1.0
phenol, sample = 24	0.030	1.7
phenol, sample = 19	0.023	1.2
formic acid- d_2 , sample = 23	0.024	1.4
formic acid- d_2 , sample = 19	0.031	1.6

Table 2: Rate parameters for the uptake of Bronsted acids on anatase.

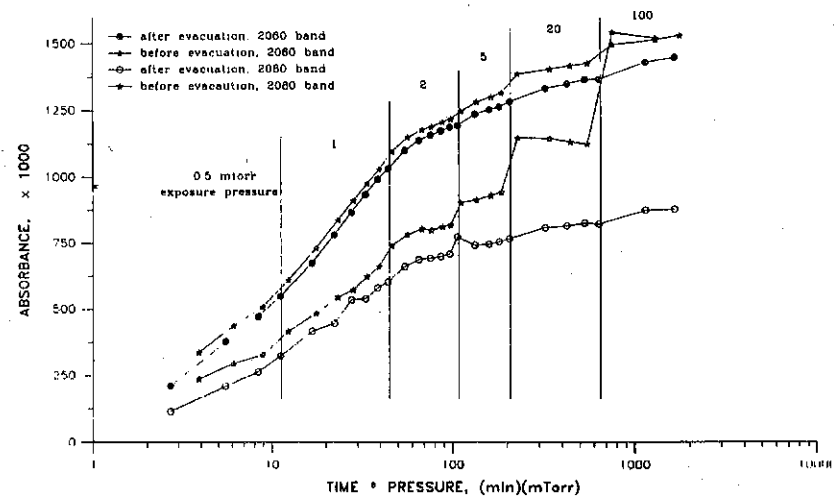


Figure 2: Uptake profile of methanol- d_4 on anatase.

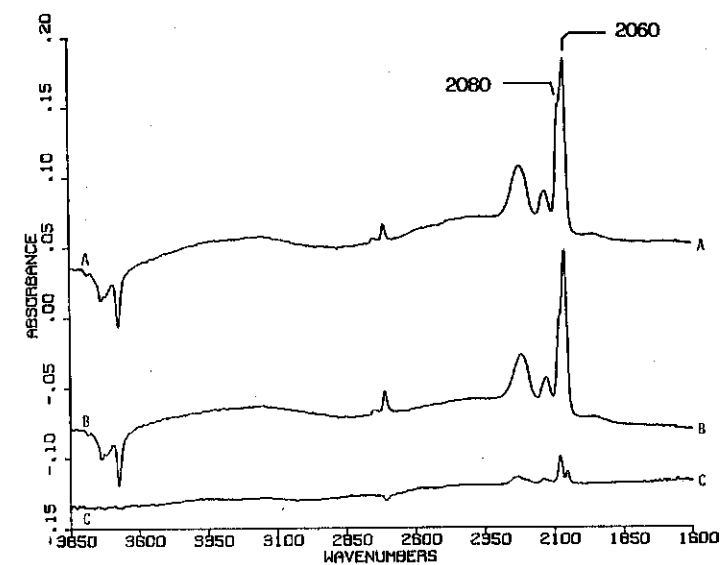


Figure 3: Infrared spectra of methanol- d_4 adsorbed on anatase.

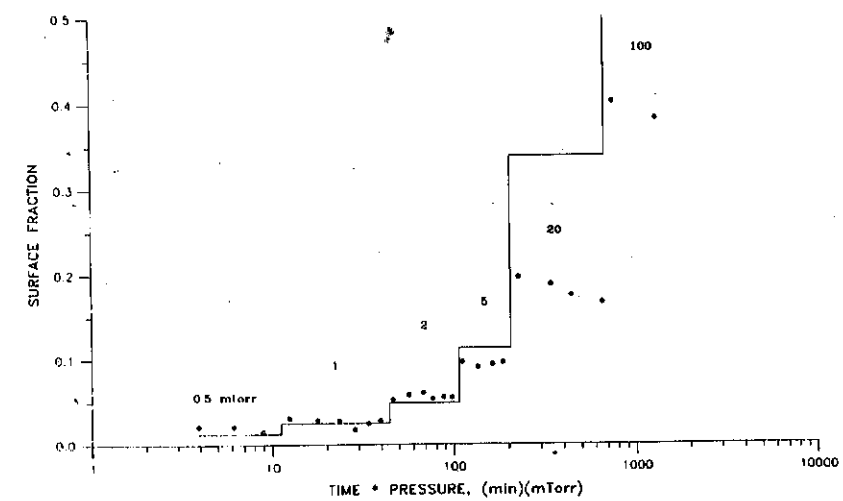


Figure 4: Uptake profile of molecularly adsorbed species during the adsorption of methanol- d_4 on anatase.

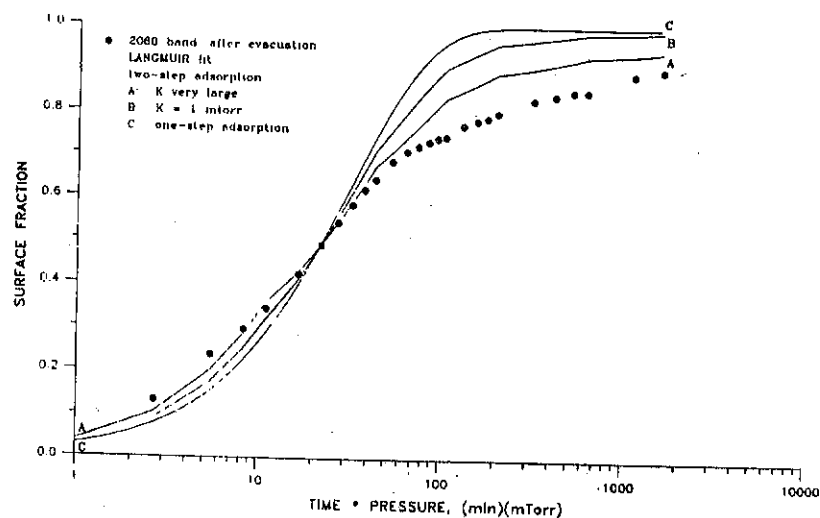


Figure 5: Fitting of the Langmuir equation to the methanol- d_4 uptake.

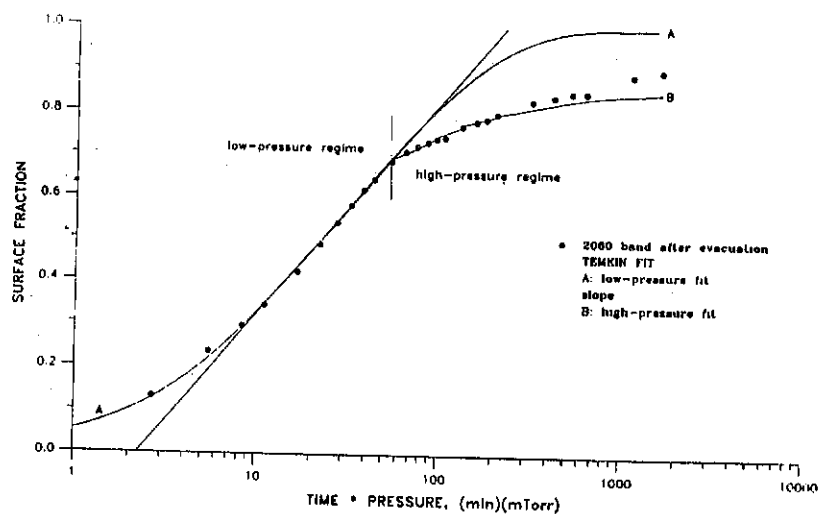


Figure 6: Fitting of the Temkin equation to the methanol- d_4 uptake (curve A was also valid for the one-step pathway).

CARACTERIZAÇÃO E MEDIDA DE ATIVIDADE DE Nb_2O_5
PREPARADO POR DIFERENTES MÉTODOS

- . Wilma de Araujo Gonzalez¹
- . Lúcia Maria Pires do Carmo²
- . Michele Guenin³
- . Yiu Lau Lam⁴

RESUMO

Catalisadores de Nb_2O_5 foram preparados pelos métodos de precipitação, complexação e hidrólise de chama. A caracterização destes óxidos foi feita através das propriedades físico-químicas e das superficiais. A reação de transformação do etanol foi utilizada para verificar a atividade catalítica dos óxidos. Os resultados mostraram que a atividade catalítica para as reações de desidratação, desidrogenação e formação de etano varia com o Nb_2O_5 preparado pelos diferentes métodos na seguinte ordem: C>HC>pp. Da Analogia da atividade catalítica, que os óxidos apresentaram para a desidratação do etanol, com as propriedades superficiais concluímos que o catalisador preparado por complexação é o que apresenta maior acidez.

ABSTRACT

The niobium pentoxide has been prepared by precipitation, complexation and flame hydrolysis methods. The characterization of these oxides were made using the chemical-physical and surface properties. The ethanol transformation reaction was used to verified the catalytic activities of the oxides. The results showed that the catalytic activities for the dehydration, deshydrogenation and ethylene formation change with the preparation methods of this oxide in the following order: C>HC>pp. From the comparison of the catalytic activity between on ethanol desidratation and the surface properties we can concluded that the catalyst prepared by complexation is the one that presents the higher acidity.

1. INTRODUÇÃO

Existe uma analogia entre as estruturas eletrônicas dos niobatos e as dos complexos oxálicos (1). Durante a preparação de um composto de nióbio, o íon oxalato pode estar coordenado gerando um quelato cíclico com 5 átomos ou pode estar como $C_2O_4^{2-}$ livre (2,3). A formação do complexo é dependente da relação $\frac{[C_2O_4^{2-}]}{[M]}$ e das condições de preparação, tais como pH e temperatura.

Devido ao polimorfismo que o Nb_2O_5 apresenta, a sua estrutura é bas-

¹ Químico, Doutor em Ciências, IME.

² Químico, IME.

³ Maître de Conference, IRC/CNRS.

⁴ Engenheiro Químico, Ph.D, Químico de Petróleo, PETROBRÁS/CENPES/DICAT.

tante complexa e existem várias notações para as diferentes estruturas (4,5). De modo que, as propriedades deste óxido são dependentes não só do método de preparação como também do tratamento térmico, uma vez que este pode favorecer a formação de lacunas de oxigênio (6).

O presente estudo teve como objetivo a preparação do pentóxido de nióbio por diferentes métodos, a sua caracterização e a correlação entre os métodos de preparação e as propriedades físico-químicas e catalíticas.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos Catalisadores

Na tabela 1 são mostrados os esquemas dos métodos de preparação para obtenção dos compostos de nióbio por precipitação, por complexação e por hidrólise de chama.

Tabela 1: Métodos de preparação dos compostos de nióbio.

Ordem	Métodos	Esquema
1	Precipitação (PP)	$H_8Nb_6O_{19} + \frac{H_2C_2O_4, CH_3OH}{343K, pH_i=0,8} \frac{NH_4OH}{pH_f=11}$
2	Complexação (C)	$H_8Nb_6O_{19} + \frac{(NH_4)_2C_2O_4, H_2C_2O_4}{343K, pH_i=0,2} \frac{C_2H_5OH}{pH_f=5,5}$
3	Hidrólise de Chama (HC)	$NbCl_5 \xrightarrow[T \sim 1273K]{H_2/O_2}$

O ácido nióbio foi solubilizado em meio oxálico, sob refluxo, obtendo-se uma solução de $pH < 1$. Como agente precipitante foram utilizados NH_4OH (3M) no primeiro método e no segundo C_2H_5OH (7). Os compostos preparados foram analisados por espectrofotometria de infravermelho.

Pelo terceiro método, HC, foram obtidas partículas finamente divididas de Nb_2O_5 (8,9).

Os compostos de nióbio obtidos pelos métodos 1 e 3 foram calcinados ao ar a 773K, durante 16h. Enquanto que o preparado pelo método 2 foi submetido a um tratamento hidrotérmico (5).

2.2. Caracterização

A caracterização destes óxidos foi feita através das propriedades físico-químicas e das superficiais. Foram empregadas nesta etapa, as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e espectrofotometria de infravermelho.

A área específica foi medida por adsorção de N_2 , método de BET. Antes desta medida as amostras sofreram um pré-tratamento a 673K sob vácuo secundário (10^{-5} Torr) durante 2h.

2.3. Teste Catalítico

Como teste catalítico (5) foi utilizada a reação de transformação do etanol. Antes de cada teste uma massa de 0,50g de Nb_2O_5 é submetida a um pré-tratamento, in situ, em atmosfera de N_2 , a 673K durante 2h. Usou-se um reator diferencial, de vidro pirex, com fluxo contínuo.

Os produtos gerados foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo Varian 1420.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Análise dos Compostos de Nióbio por IV

Os espectros de IV dos compostos de nióbio obtidos pelos métodos 1 e 2 estão mostrados na figura 1.

O espectro (A) do composto obtido por precipitação (método 1) apresenta uma banda larga na região de número de onda de 1000 a 500 cm^{-1} , centrada em 630 cm^{-1} , que corresponde a vibrações de ligações do tipo $Nb^{OP}Nb$, em forma de ponte (3), característica de espécies poliméricas de $Nb(V)$.

O espectro (B) mostra o composto proveniente da complexação (método 2). Observou-se a banda de variação do oxalato coordenado ao nióbio, na região de número de onda igual a 906 cm^{-1} correspondente a ligação oxigênio-nióbio $\nu(Nb=O)_T$.

3.2. Características do Nb_2O_5

- Propriedades físicas

As propriedades físicas do Nb_2O_5 preparado pelos diferentes métodos estão mostradas na tabela 2.

Tabela 2: Comparação das propriedades físicas do Nb_2O_5 .

Catalisador	MEV	MET	DRX		Morfologia
	$d_1 \times 10^5$ (Å)	$d_2 \times 10^5$ (Å)	d_3 (Å)	Estrutura	
pp(11)(20) CH_3OH	0,63	0,24	300-400	pseudohexagonal Nb_2O_5TT	aglomerada
C(5,5)(2,0)(8,6)		0,23	550-680	ortorrômbica- Nb_2O_5T	pseudoparalelogramo
HC	0,07	0,004	125-200	ortorrômbica- Nb_2O_5T	esférica

d_1 = tamanho do aglomerado

d_2 = tamanho da partícula

d_3 = tamanho do cristalino

O Nb_2O_5 de estrutura pseudohexagonal, obtido por precipitação, apresenta-se como aglomerados com tamanho médio de $0,63 \times 10^5 \text{ \AA}$ e não possuem forma definida. No entanto, o obtido por complexação, após o tratamento hidrotérmico manteve a forma de pseudoparalelogramo. O óxido preparado por HC possui tamanho médio de $0,07 \times 10^5 \text{ \AA}$ e forma esférica.

Entre as amostras, a que apresenta menor tamanho médio do cristalito, 150 \AA , na direção [001] foi obtida por hidrólise de chama. O maior tamanho médio de cristalito, 550 \AA , foi obtido para o óxido preparado por complexação.

Estes resultados indicaram que o aumento do tamanho pode ser devido a presença de solvente durante a preparação. No caso do óxido obtido por precipitação a pH igual a 11, ocorreu a reação de hidrólise do cátion Nb(V), que favoreceu a polimerização (figura 1) levando a um aumento do tamanho e a aglomeração das partículas. Já para o óxido obtido por complexação o tratamento hidrotérmico (pv $H_2O=8,6$ Torr) provavelmente favoreceu ao aumento médio de tamanho.

- Textura

Na tabela 3 estão mostradas as texturas dos óxidos.

Tabela 3: Textura dos óxidos.

Catalisador	\overline{FP}_1 (\AA)	\overline{FP}_2 (\AA)	\overline{V}_{PT} (ml.g ⁻¹)	S_T (m ² .g ⁻¹)
pp(11)(20)CH ₃ OH	18	0,0	0,8	18
C(5,5)(20)(8,6)	14	74	0,02	50
HC	0,0	0,0	0,0	58

A baixa superfície específica do óxido obtido por precipitação está concordante com os resultados anteriores. Este processo, nestas condições, favorece a reação de polimerização. A superfície de microporos é apenas 10% da superfície total, de modo que este óxido possui poucos microporos.

O Nb_2O_5 obtido por complexação (C) possui acentuada contribuição em volume poroso, para microporos de raio médio de 14 \AA e de mesoporos de 74 \AA de raio. Por hidrólise de chama obteve-se um óxido não poroso e que apresenta estabilidade térmica.

3.3. Propriedades Superficiais

A comparação dos resultados obtidos por adsorção de moléculas sonda acompanhada por IV, mostra que os óxidos obtidos pelos dois métodos têm propriedades superficiais diferentes, conforme está resumido na tabela 4.

Tabela 4: Resumo das propriedades superficiais do Nb_2O_5 obtido por hidrólise de chama e por complexação.

Tratamento	Catalisador	
	Nb_2O_5 (HC)	Nb_2O_5 (C)
Desidroxilação	4 grupos OH, ff, m, f e OH interno	superfície bastante hidroxilada, 1 banda larga ($4000-3000 \text{ cm}^{-1}$), presença CO_3^{2-} e $HOCO_2^-$
Adsorção de C_5H_5N (sítios ácidos)	Sítios de Lewis e Brønsted H_2O B = L	Sítios de Lewis ----- Sítios de Brønsted fracos (ads. NH_3)
Adsorção CO_2	Sítios básicos HO- CO_2	Sítios básicos bloqueados

ff = forte; f = fraco; m = médio.

Enquanto que o óxido preparado por hidrólise de chama (HC) possui na sua superfície os grupamentos OH bem definidos, com presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted e sítios básicos, os catalisadores preparados por complexação apresentaram somente os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. Por adsorção de CO_2 pode-se verificar que os sítios básicos do Nb_2O_5 preparado por complexação estavam bloqueados.

3.4. Teste Catalítico

Os resultados da atividade catalítica destes óxidos na transformação do etanol são mostrados na tabela 5.

Tabela 5: Velocidade intrínseca - Transformação do etanol no estado estacionário após 5h de reação.

Tr(K)	Catalisador	$v_i \times 10^2$ ($\mu\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$)				
		C_2H_4	C_2H_6	CH_3CHO	$(C_2H_5)_2O$	C_4H_6
623	pp(11)(20)	2,67	0,94	0,38	0,94	0,00
	C(5,5)(2,0)	2,88	1,31	0,83	1,57	0,00
	HC	3,50	0,97	0,57	0,31	0,16

Tr = temperatura de reação

$f_{N_2} = 0,5 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$

Verifica-se que somente para a reação realizada com o Nb_2O_5 preparado por hidrólise de chama (HC) é produzido butadieno, o qual é formado apenas nas primeiras 5h de reação. A formação deste produto pode ser atribuída

buída a presença de sítios básicos na superfície do Nb_2O_5 -T, que foi verificada pela adsorção de CO_2 (10).

Não houve formação de C_2H_6 durante esta reação, quando foram utilizados os catalisadores preparados pelos métodos de complexação (C) e precipitação (pp). Os sítios básicos da superfície destes óxidos estão bloqueados pelo CO_2 proveniente da decomposição do complexo (5).

O óxido, C(5,5) (1,2), preparado por complexação apresenta maior atividade catalítica para as reações de desidratação, desidrogenação e de formação de etano.

A analogia da atividade catalítica de desidratação do etanol com as propriedades superficiais mostrou que a maior atividade apresentada pelo Nb_2O_5 -T, preparado por complexação, é decorrência da presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, conforme foi mostrado pela adsorção de C_2H_5N e de NH_3 (5). O favorecimento para a formação de éter observado para este catalisador, é devido a presença de sítios ácidos fracos na superfície, que foram identificados pela banda na região de frequência de 1460 cm^{-1} , correspondentes ao NH_4^+ . Durante a reação provavelmente sítios de Lewis são convertidos em sítios de Brønsted.

Os óxidos preparados por precipitação, pp(11)(20), e por hidrólise de chama, (HC), possuem sítios ácidos com força de acidez compreendida entre $-5,6 < H_o < -8,2$. No entanto, o pentóxido de nióbio preparado pelo segundo método, HC, apresenta uma alta atividade para a reação de desidratação quando comparado com o óxido obtido por precipitação. Uma possível explicação, para esta alta atividade, pode ser devido a presença de maior número de sítios de Lewis na superfície deste óxido, HC, favorecendo a formação de etileno (11).

O caráter oxi-redutor do Nb_2O_5 é responsável pela formação de acetaldeído. A formação de etano pode indicar a presença de sítios de hidrogenação ou de hidrogenólise na superfície do Nb_2O_5 .

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados concluiu-se que:

- A estrutura do pentóxido de nióbio e suas propriedades físicas são bastante modificadas em decorrência do método de preparação e do tratamento térmico a que estes são submetidos;

- O catalisador preparado por complexo apresentou maior tamanho de cristalito provavelmente devido ao tratamento hidrotérmico;

- As modificações da textura são consistentes com as da morfologia,

bem como a competição entre a hidrólise e a precipitação do complexo durante a preparação dos precursores;

- O catalisador mais ativo para a desidratação do etanol foi aquele preparado por complexação, provavelmente devido a maior acidez. Durante esta reação não houve produção de C_4H_6 , provavelmente devido ao bloqueio dos sítios básicos da superfície por CO_2 ;

- O Nb_2O_5 produzido por hidrólise de chama além de apresentar sítios ácidos de Brønsted e Lewis possui sítios básicos responsáveis pela formação de butadieno.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) DARTIGUENAVE, Y. et alii. Bull.Soc.Chim., 1, 62 (1965).
- (2) EDMISTER, F.H., Albritton, G.G. J.Amer.Chem.Soc. 54, 438 (1932).
- (3) MULLER, M. Thèse Doucteur ÈS - Sciences Physiques, Université de Strasbourg, França, 1970.
- (4) ACCHAR, W. Tese de Mestrado, IME (1985).
- (5) GONZALEZ, W.A. Tese de Doutorado, IME (1990).
- (6) Nouveau Traité de Chimie Minérale - Paul Pascoal, Tome XII, Masson et Cie, 1985.
- (7) MULLER, M. Dehand, J. Bull.Soc.Chim., 8, 2837 (1971).
- (8) FORMENTI, M., Juillet, F., Meriaudeau, P., Teichner, S.J. and Vergnon, P., J. Colloid, Interface Sci, 39, 79 (1972).
- (9) GONZALEZ, W.A. Relatório IRC/CNRS, 1987.
- (10) GONZALEZ, W.A., Nunes, P.P., Lam, Y.L., Guenin, M., Primet, M. and Teichner, S.J. 5º Seminário Brasileiro de Catálise (1989).
- (11) GONZALEZ, W.A., Pires, L.M., Guenin, M. and Lam, Y.L. 12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Brasil (1990).

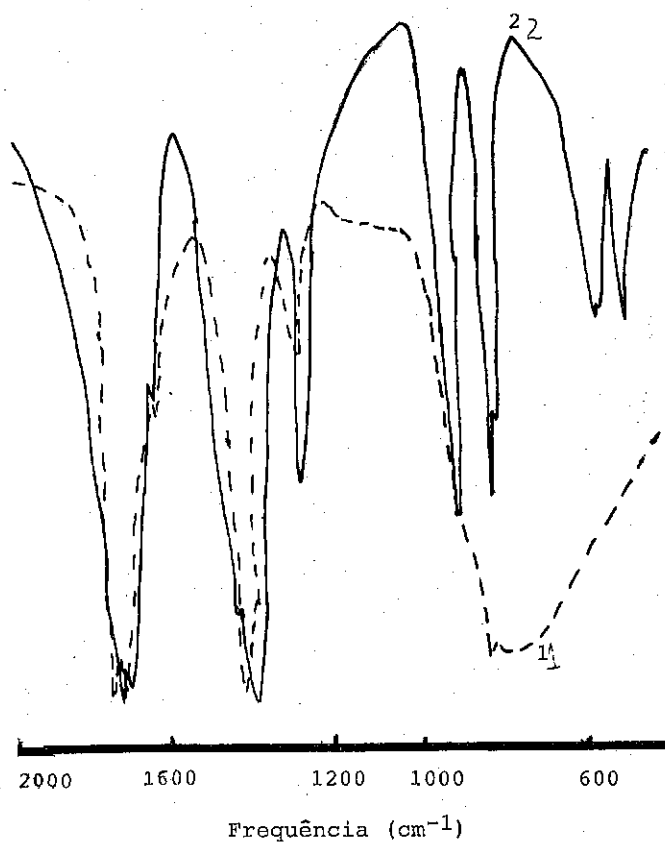


Figura 1: Espectros de IV

- 1 - Nb_2O_5 - Método Precipitação
- 2 - Nb_2O_5 - Método Complexação

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO OXIFOSFATO DE NIÓBIO (V) E AVALIAÇÃO DE SEU COMPORTAMENTO CATALÍTICO NA DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

- . Augusto Celso Antunes¹
- . Aldaíir Pazini²
- . Sérvulo Folgueras-Domínguez³
- . Luiz Fernando de Moura⁴

RESUMO

Este trabalho consta, da preparação e caracterização química e estrutural do oxifosfato de nióbio (V) realizada pelo Laboratório de Química de Sólidos e Sílica Gel (LQSG) do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e dos Testes de Propriedades das partículas, acidez superficial e comportamento catalítico realizados pelo Laboratório de Catalise (LC) do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Foi estudada, inicialmente, a reação de desidratação do etanol.

ABSTRACT

In this work the preparation and chemical and structural characterization of niobium (V) oxyphosphate were studied by the Solid's Chemistry and Silica Gel Laboratory, Chemistry Department, Federal University of São Carlos, SP, Brazil. In addition, the specific areas, superficial acidity and catalytic behavior of the niobium (V) oxyphosphate were studied by the Catalyse Laboratory, Chemical Engineering Department at the same university.

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa para encontrar materiais que apresentem a propriedade de serem trocadores iônicos tem levado ao estudo do comportamento de alguns fosfatos de metais de transição como os de zircônio, tório, crômio, titânio e nióbio (1).

Os primeiros trabalhos em relação a métodos de preparação e processos de caracterização do fosfato de nióbio foram feitas por Hahn (2) em 1951.

1. Bacharel em Química, Aluno de Mestrado do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS.
2. Mestre em Química, pesquisador do INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ.
3. Doutor em Química, Professor Adjunto, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS.
4. Mestre em Engenharia Química, Professor Assistente, DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS.

Nesses trabalhos foram utilizados quatro processos distintos de preparação: os dois primeiros partiram do óxido de nióbio recentemente precipitado, no terceiro usou-se hexaniobato de potássio como material de partida, e no quarto realizou-se fusão a 1000°C de uma amostra de Nb₂O₅ previamente impregnada com H₃PO₄ (85%) em excesso.

Recentemente (3) foi utilizado o composto di-hidrogenotris(oxoniobato) (V) de amônio em reação com ácido fosfórico, com ou sem adição de outros ácidos inorgânicos. Outra alternativa foi a de precipitar por adição de fosfatos de amônio.

As propriedades químicas dos oxifosfatos de nióbio (V) hidratados devem-se principalmente à natureza lamelar da estrutura reticular destes compostos. Apesar de que ainda não se efetuou nenhum estudo cristalográfico sobre a estrutura, alguns autores (4-7) propuseram a estrutura dos três hidratos: NbOPO₄.H₂O, NbOPO₄.2H₂O e NbOPO₄.3H₂O, baseados no estudo cristalográfico do NbOPO₄ anidro efetuado por longo e Kierkgaard (8).

As camadas lamelares de NbO(OH)HPO₄ são eletricamente neutras e são mantidas unidas por pontes de hidrogênio originadas pela presença de moléculas de água reticular e não reticular.

Chernorukar e colaboradores (9) comentaram o fenômeno de expansão unidimensional do fosfato, na direção do parâmetro C, por inclusão de moléculas de água nas cavidades que o composto apresenta, no que pode encontrar-se uma certa semelhança com as zeolitas. Essas cavidades são analisadas estruturalmente na referência 3.

O fosfato de nióbio foi descrito por Martins e Col. (10) como um catalisador ácido e foi testada a sua atividade catalítica para as reações de isomerização do 1-butenol, desidratação do 2-butanol e polimerização do propileno.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparação do oxifosfato de nióbio (V) a partir do di-hidrogenotris(oxalato) oxoniobato (V) de amônio.

O composto, fornecido pela CBMM, de código AD/596, foi tratado, em solução aquosa, com H₃PO₄ 1,75M, filtrando e lavando o precipitado sucessivamente com água e acetona (código 2.3).

Outra preparação, de código 6.0. diferiu da anterior em que a dissolução do produto AD/596 foi em HNO₃ 4M secando-se pela técnica de "gel freezing" (Referência 3).

2.2 Preparação do oxifosfato de nióbio (V) a partir do hexaniobato de potássio CBMM AD/654

O produto, em solução aquosa, foi tratado por H₃PO₄ 14,83M mantendo-se a relação molar dos reagentes num valor P₂O₅/Nb₂O₅ de cerca de 10 na solução final. A filtração foi a vácuo lavando-se com água destilada e secando-se por "gel-freezing".

Após a preparação do oxifosfato de nióbio hidratado, realizou-se duas etapas:

- Tratamento térmico do NbOPO₄.nH₂O a temperaturas de 600 e 1000°C por 24 horas.
- Troca iônica com acetato de amônio (1,25M). Após a troca as amostras sofreram tratamento térmico semelhante ao anterior. A troca iônica serviu para retirar íons potássio remanescentes.

2.3 Caracterização

2.3.1 Química e estrutural

- A Difração de raios-X e simulação de difratograma pelo programa JPCDS permitiu acompanhar a evolução da cristalinidade do material, as transições de fase e a presença de uma única fase no catalizador testado. O uso da equação de Scherrer permitiu determinar o tamanho dos cristalitos ao longo da direção [001].
- Por espectrofotometria de infravermelho foram verificados os modos vibracionais das ligações envolvidas nas formas hidratada e anidra no sólido oxifosfato de nióbio (V).
- A termogravimetria e a análise calorimétrica exploratória diferencial (TG e DSC) permitiram a determinação do grau de hidratação e das temperaturas de desidratação bem como a detecção de mudanças de fase
- A espectroscopia de absorção atômica levou a determinar o teor de potássio, controlando-se assim o processo de troca iônica.

2.3.2 Estudo das propriedades superficiais do material

- Área específica (BET) foi determinada utilizando nitrogênio como gás adsorvente.
- Acidez superficial: os sítios ácidos foram determinados por adsorção de piridina e amônia, usando-se espectroscopia de infravermelho para estudar a quimisorção das bases.

2.4 Teste Catalítico

Os testes foram realizados em micro-reatores de leito fixo com análise por amostragem "on line" dos efluentes, utilizando cromatografia gasosa. A alimentação constitui-se de etanol anidro

P.A., a uma taxa de 6 ml/h, dando um tempo espacial médio de 2,8 gh/mol.

A temperatura do leito catalítico foi variada de 150 a 400°C.

As amostras foram previamente ativadas "in situ" a 150°C por um período de duas horas, através da passagem de 30 ml/min. de nitrogênio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas figuras 1 e 2 são mostrados os resultados da análise termogravimétrica e de calorimetria explanatória diferencial do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

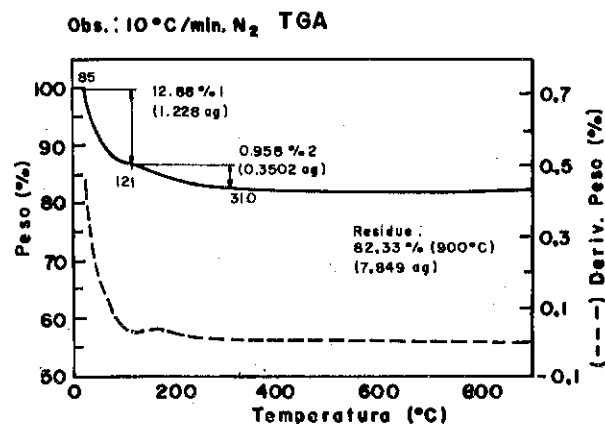


figura 1 - Análise Termogravimétrica do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

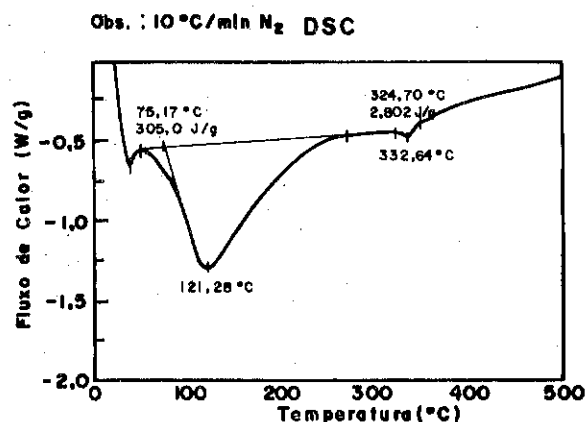


figura 2 - Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Verificou-se a 39°C a presença de um pico endotérmico, acompanhado de perdas de peso, atribuindo à perda de água fracamente ligada à superfície. Na faixa de temperatura de 60 a 240°C ocorre outro pico endotérmico, acompanhado de perda de peso que pode ser atribuído aos diferentes tipos de água dentro de retículo. O pico endotérmico a 332°C foi atribuído a uma mudança estrutural do composto (colapso na direção [001]).

Na figura 3 são mostrados os espectros no infravermelho das pastilhas e, KBr, contendo cada uma 1,0% em peso da amostra.

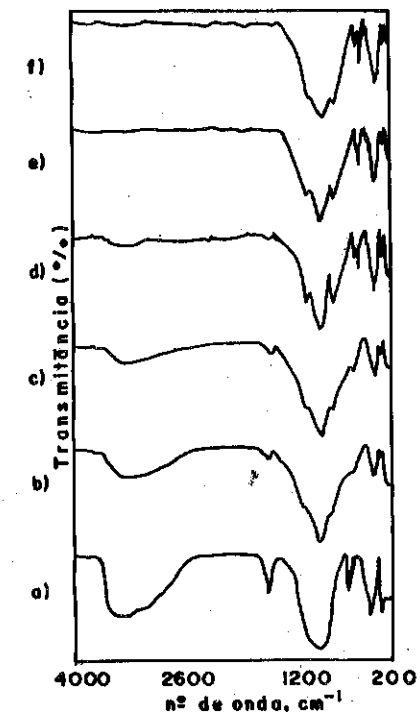


figura 3 - Espectros no infravermelho das amostras de oxifosfato de nióbio: a) sem tratamento térmico, b) 300°C, c) 500°C, d) 700°C, e) 900°C e f) 1000°C.

Os espectros variam consideravelmente em função da temperatura de calcinação do material: até 700°C apresentam vibrações $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ao redor de 3400 cm^{-1} e $\delta(\text{H}_2\text{O})$ em 1630 cm^{-1} . As vibrações entre 550 e 860 cm^{-1} são devidas aos octaedros NbO_6 . As bandas em torno de 1030 e 1150 cm^{-1} caracterizam os estiramentos e em 425 cm^{-1} as deformações dos grupos fosfato

Quando analisadas por Espectrofotometria de absorção atômica as amostras sem troca iônica apresentaram concentração de potássio de 15000 ppm, portanto, em concentração maior do que as amostras utilizadas por Martins (10), e após a troca com acetato de amônio ocorreu um decréscimo na concentração para 500 ppm.

Os difratogramas de raios-X dos materiais precipitados com e sem troca iônica são mostrados nas figuras 4 e 5.

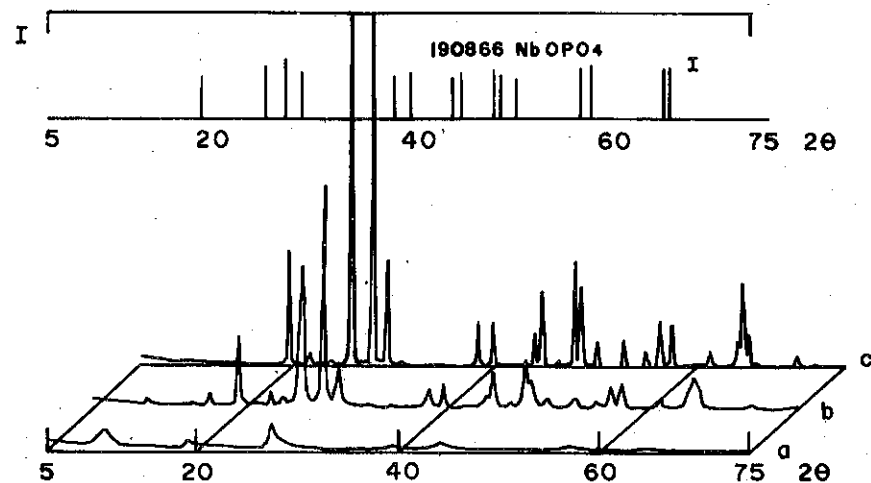


figura 4 - Difratogramas de raios-X do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: a) sem tratamento térmico, b) 600°C por 24 h., c) 1000°C por 24 h. e d) simulação pelo programa JPCDS do $\alpha\text{-NbOPO}_4$.

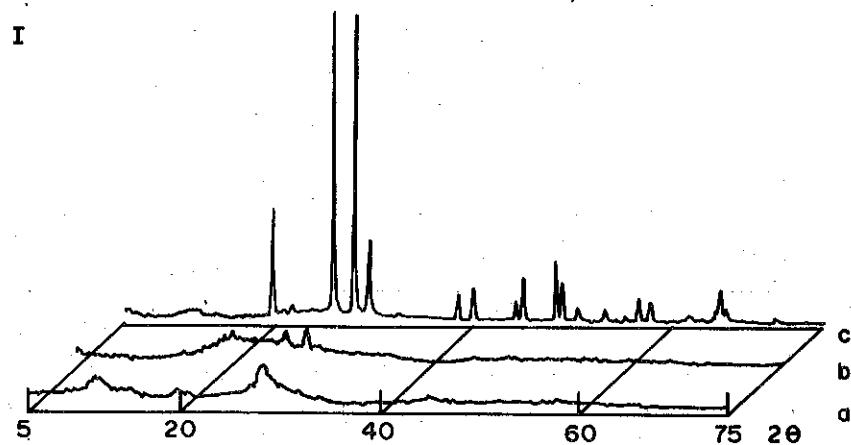


figura 5 - Difratogramas de raios-X do oxifosfato de nióbio após a troca iônica: a) sem tratamento térmico, b) 600°C por 24 h. e c) 1000°C por 24 h.

Observa-se um aumento na cristalinidade com o tratamento térmico para as amostras sem troca iônica. Por comparação com o difratograma simulado pelo programa JPCDS foi possível a confirmação de uma única fase ($\alpha\text{-NbOPO}_4$).

As amostras com troca iônica mantêm uma baixa cristalinidade a 600°C , possivelmente devido à liberação de NH_3 e consequente desarranjo do retículo cristalino.

As áreas específicas e o tamanho médio dos cristallitos estão apresentados na tabela I.

tabela I - valores calculados das áreas específicas e tamanho médio dos cristallitos.

Amostras	Área específica (m^2/g)		Tamanho médio dos cristallito (Å°)	
	sem troca	com troca	sem troca	com troca
sem trat. térmico	72,26	—	254,18	175,36
calc. a 600°C por 24 h.	9,51	9,72	411,25	—
Calc. a 1000°C por 24 h.	0,27	1,11	848,45	592,74

Percebe-se uma diminuição no valor das áreas concomitante a um aumento no tamanho médio dos cristallitos com a elevação da temperatura de calcinação, indicando um possível inter-relacionamento dessas variáveis.

As figuras 6 e 7 são relativas ao estudo de sítios ácidos nas amostras sem troca iônica com tratamento térmico de 150°C , 600°C e 1000°C .

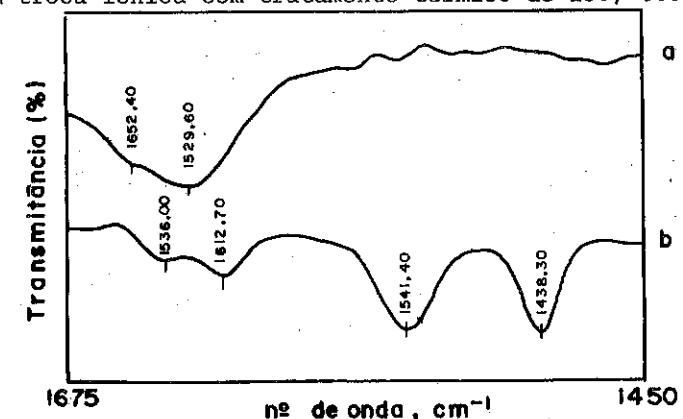


figura 6 - espectro no infravermelho do oxifosfato de nióbio: a) referência e b) com adsorção de piridina.

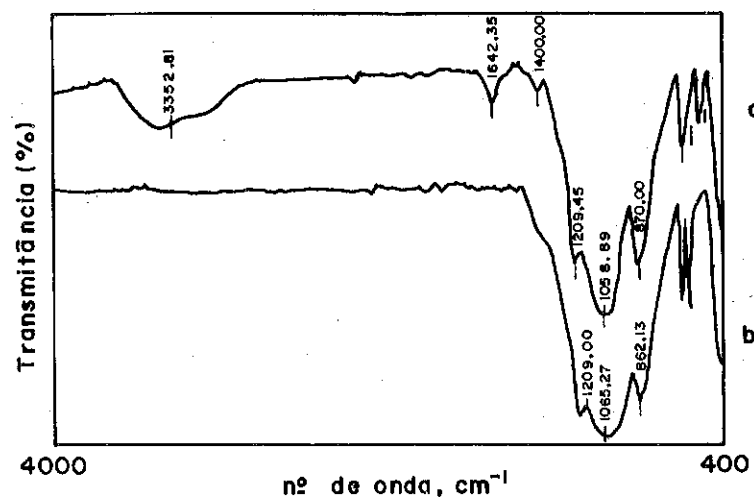


figura 7 - espectro no infravermelho do oxifosfato de nióbio com adsorção de amônia: a) 600°C e b) 1000°C

O espectro da amostra com tratamento térmico a 150°C revela a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, através das bandas 1541 e 1440 cm^{-1} , atribuídas ao íon piridínio e a piridina coordenada, respectivamente. A amostra tratada a 600°C possui centros ácidos mais fracos, portanto, necessitando a utilização de amônia, uma base mais forte (pK_b piridina ~ 9 ; pK_b amônia ~ 5), onde ainda foi notada uma pequena presença de sítios de Brønsted. Com o tratamento a 1000°C, nenhum tipo de sítio ácido pode ser observado, descartando-se pois essas amostras da avaliação catalítica.

Dos testes catalíticos obteve-se os rendimentos em etileno e éter etílico, na desidratação do etanol, para as amostras calcinadas a 600°C com 15000 e 500 ppm de potássio e a amostra não calcinada e sem troca iônica. Esses dados em função da temperatura estão representados nas figuras 8 e 9.

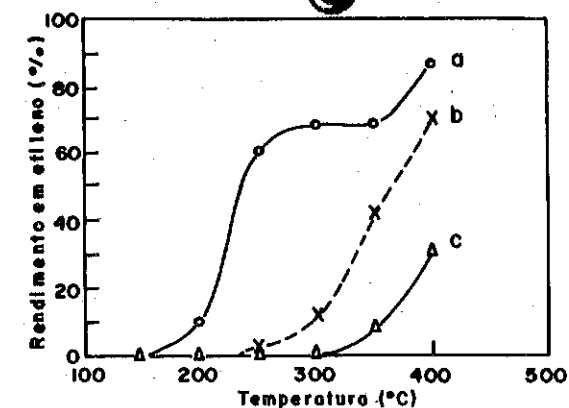


figura 8 - rendimento em etileno por variação de temperatura: a) sem tratamento térmico e sem troca iônica, b) 600°C por 24 h. e com troca iônica e c) 600°C por 24 h. e sem troca iônica.

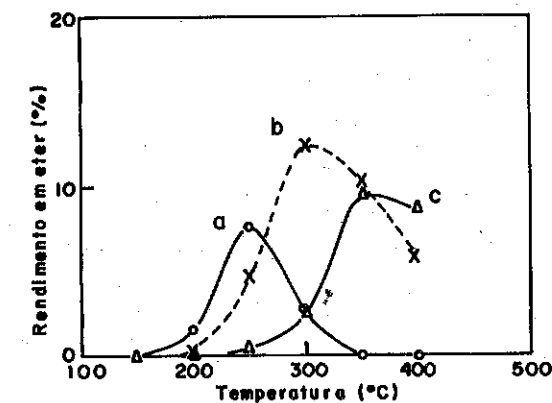
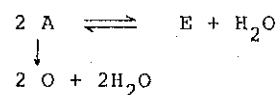


figura 9 - rendimento em éter etílico por variação de temperatura: a) sem tratamento térmico e sem troca iônica, b) 600°C por 24 h. e com troca iônica e c) 600°C por 24 h. e sem troca iônica.

Verifica-se que para o oxifosfato de nióbio com tratamento térmico de 600°C por 24 horas, obtém-se curvas típicas de desidratação do etanol, com rendimentos menores em etileno a baixas temperaturas e maiores a altas temperaturas. Para a amostra com menor teor de potássio a conversão total é maior.

Para o oxifosfato sem pré-tratamento térmico ocorre a formação de etileno em concentrações superiores à do éter em baixas temperaturas. Esse fato contraria os dados de Bryant e Kranich (11) que estudaram 17 catalisadores diferentes e nenhum deles apresentou energia de ativação

para formação de éter superior a do etileno. Parece-nos, portanto, mais provável a hipótese que se baseia na estrutura lamelar do oxifosfato de nióbio. Essa dificultaria a difusão do éter para fora da estrutura e tenderia a reagir novamente formando mais etileno de acordo com o seguinte esquema:



A estrutura de canais unidimensional do oxifosfato de nióbio, paralela ao eixo b (direção 010) sugere uma seletividade de forma do tipo zeolítico.

Na figura 8. (curva a) percebe-se um patamar no intervalo de temperatura entre 250 a 350°C. Isto possivelmente dever-se-ia ao fato de ocorrer uma mudança estrutural do oxifosfato do nióbio neste intervalo de temperatura. Isto está de acordo com o trabalho de Bruque e colaboradores (6) que indicam uma variação do espaçamento na direção [001] de 7,0 para 4,1 Å entre 120 e 240°C.

Essa hipótese é ainda reforçada pela tendência assintótica das curvas a e b para o etileno e a coincidência a 350°C entre a retomada do crescimento do rendimento em etileno e a extinção da formação de éter.

4. CONCLUSÕES

O oxifosfato de nióbio preparado a partir de di-hidrogeno tris(oxalato)oxoniobato(V) de amônio e do hexaniobato de potássio apresenta uma única fase cristalina (α - NbOPO₄) quando calcinado a 1000°C.

A cristalinidade do material aumenta com a temperatura de calcinação ocorrendo a desidratação total em temperaturas acima de 700°C.

A área específica reduz-se consideravelmente com o aumento de temperatura de calcinação, ocorrendo um concomitante aumento no tamanho médio de cristalitos, particularmente para as amostras sem troca iônica.

As amostras com troca iônica, calcinadas a 600°C, apresentam baixa cristalinidade se comparadas com as amostras contendo maior concentração de potássio.

As amostras não calcinadas apresentam uma maior quantidade de sítios de Brønsted e de Lewis, desaparecendo estes quando ocorre a calcinação a 600°C e aqueles quando calcinadas a 1000°C.

Os testes catalíticos caracterizaram o potássio como um veneno para desidratação do etanol. Além disso, indicam uma queda acentuada do rendimento em éter e um patamar no rendimento em etileno na faixa entre 250 e 350°C.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SUKHAREV, Y.I. e colaboradores - J. Appl. Chem. USSR., 45: 2321 (1972)
- 2 - HAHN, R.B. - J. Am. Chem. Soc., 73: 5091 (1951)
- 3 - PAZINI, A. - Contribuição ao Estudo de Fosfatos de Elementos de Transição (Dissertação de Mestrado) UFSCar, 1989, 151 p.
- 4 - CHERNORUKOV, N.G. e colaboradores - Russ. J. Inorg. Chem. 23: 1627 (1978).
- 5 - BENEKE, K. e Lagaly, G. - Inorg. Chem., 22: 1503 (1983).
- 6 - DEULIN, G. I. - Zh. Prakt. Khim., 53:488 (1980).
- 7 - BRUQUE, S. e colaboradores - Inorg. Chem., 26: 847 (1987).
- 8 - LONGO, J. M. e Kierkegaard, P. - Acta Chem. Scand., 20: 72 (1966).
- 9 - CHERNORUKOV, N.G. e colaboradores - Russ. J. Inorg. Chem., 24: 987 (1979).
- 10 - MARTINS, R.L. e colaboradores - 4º Seminário Brasileiro de Catálise, Canela, Editor IBP/Comissão de Catálise, 569 (1987).
- 11 - BRYANT, D.E. e Kranich, W. L. - J. of Catalysis, 8: 8 (1967).

COMPORTAMENTO DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM CONDIÇÕES SEVERAS DE HIDROTRATAMENTO

• Júlio C. Afonso¹
 • Jari N. Cardoso²
 • Martin Schmal³

RESUMO

Estudou-se a hidrodensnitrogenação (HDN) dos compostos nitrogenados presentes no óleo de xisto do Irati (São Mateus do Sul, Paraná) em condições drásticas de hidrotratamento (400°C, 125 atm) com um catalisador Ni-Mo comercial sulfetado. Observou-se que o nitrogênio se acha principalmente presente em compostos pesados. O percentual de eliminação do heteroelemento se situa na ordem de 35-40% e diminui na seqüência piridinas - quinolinas - acridinas - indóis - carbazóis. Notou-se um comportamento diferenciado segundo o caráter ácido-base. Além da reação de HDN propriamente dita, ocorrem craqueamento de cadeias laterais e formação de hidrocompostos. Constatou-se que o nitrogênio se acha presente também no resíduo carbonáceo sobre o catalisador.

ABSTRACT

We have studied the hydrodenitrogenation (HDN) of the Irati shale oil (Sao Mateus do Sul, Parana) under drastic hydrotreating conditions (400°C, 125 atm) with a sulfided Ni-Mo commercial catalyst. Nitrogen is mainly present in heavy compounds. HDN level conversion is 35-40% and diminishes in the sequence pyridines - quinolines - acridine - indols - carbazols. A distinct behaviour according to the acido-base character is observed. Beyond the HDN reaction, cracking of lateral alkyl-chains and formation of hydrogenated N-containing compounds are observed. Nitrogen is also present in the carbonaceous residue.

¹Doutor em Catálise, COPPE/PEQ/UFRJ

²Professor Adjunto, Instituto de Química/UFRJ

³Professor Titular, COPPE/EQ/UFRJ

1. INTRODUÇÃO

A hidrodensnitrogenação (HDN) catalítica é um dos pontos-chave para a valorização de resíduos pesados de petróleo em combustíveis (1). Com efeito, a presença de compostos nitrogenados acarreta a desativação de catalisadores de reforma, craqueamento e hidrocraqueamento (1-3). Além do mais, estes compostos podem ser tóxicos e mesmo cancerígenos (1,2,4) e sua combustão libera óxidos de nitrogênio (NO_x), nocivos ao meio ambiente (4-8). Pirróis, indóis e carbazóis estão entre os responsáveis da alteração da cor, do odor desagradável e da instabilidade das cargas a tratar (7) bem como dos produtos oriundos do craqueamento catalítico (1).

Os estudos efetuados em HDN mostram, em geral, a necessidade de etapas de hidrogenação dos compostos nitrogenados que precedem a ruptura da ligação C-N (o carbono deve estar saturado); apenas no caso das alquil-anilinas (9,10), em condições particulares, é possível a ruptura direta da ligação C-N (Csp²-N). Por outro lado, no caso de misturas de compostos nitrogenados (11), as alquil-anilinas, ainda que fáceis de desnitrógenar sozinhas, têm uma baixa taxa de HDN em presença de compostos do tipo quinolina. Este efeito de inibição é provavelmente devido à diferentes forças de adsorção entre os vários compostos, os do tipo quinolina são mais fortemente adsorvidos sobre os sítios catalíticos. Este fato explica em parte algumas observações feitas durante a HDN de cargas reais: o enriquecimento em alquil-anilinas nos óleos tratados e o baixo rendimento em eliminação de nitrogênio (11).

De um modo geral, constata-se a evolução constante da qualidade das cargas brutas a tratar (1): é preciso empregar cargas cada vez mais pesadas e impuras (enxofre, nitrogênio e metais como níquel e vanádio). Por outro lado, o aproveitamento de óleos sintéticos (óleos de xisto e de carvão) esbarra também no problema do alto teor de insaturações e de heteroátomos (enxofre, nitrogênio, oxigênio) presentes. Com respeito ao óleo de xisto do Irati, os dados da literatura (12) indicam que o óleo total (P.F.E. ca. 500°C) tem cerca de 1,0% p/p de nitrogênio, enquanto que o óleo leve (P.F.E. ca. 300°C), que corresponde a 20% do total, contém cerca de

0,4% p/p. Assim, o nitrogênio se concentra no óleo pesado o que, aliás, é verificado para outros óleos de xisto do mundo (12), indicando a existência de compostos nitrogenados de alto peso molecular.

Neste trabalho, estudou-se especificamente a HDN dos compostos nitrogenados presentes no óleo (total) de xisto do Irati, por meio da análise do comportamento das diversas famílias de compostos presentes no óleo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

O catalisador empregado foi o Ni-Mo/Al₂O₃ com as seguintes especificações: composição nominal: NiO, 2,7% p/p e MoO₃, 13,2% p/p; área BET, 157 m²/g; volume de poro, 0,48 ml/g; faixa granulométrica, -150 + 270 Mesh. O óleo proveio da retortagem do xisto da Formação Irati (Processo Petrosix), cujas características principais são: densidade, 0,95 g/cm³; viscosidade, 95 cP; teores de enxofre e nitrogênio, 0,82% e 0,93% respectivamente (p/p); P.F.E., ca. 485°C. Outras informações podem ser obtidas da literatura (13).

O hidrotreatamento catalítico do óleo de xisto foi conduzido em reator de leito trifásico fluidizado (trickle-bed reactor), nas seguintes condições: temperatura, 400°C; pressão, 125 atm; velocidade espacial, 1 g óleo/g catal. h; relação H₂/óleo, 600/1 (v/v); tempo de operação em regime, 71 h. O catalisador foi sulfetado in-situ com a própria carga, dopada com CS₂ (1% p/p) (200°C, 100 atm, 9h). Informações complementares quanto ao reator empregado, processo de sulfetação e esquema da aparelhagem utilizada são fornecidas na literatura (14,15).

O fracionamento do óleo bruto, bem como o do óleo obtido após o hidrotreatamento é discutido em trabalhos anteriores (13,14). Os compostos nitrogenados se encontram na "fração polar" oriunda do fracionamento. A referida fração (20 mg/ml em n-hexano) foi submetida à extrações ácidas (HCl 37% p/p) e básicas (solução KOH concentrada) a fim de avaliar o caráter ácido-base das famílias de compostos nitrogenados presentes. A metodologia de análise

(cromatografia à gas, acoplamento cromatógrafo à gás/espectrômetro de massas) é igualmente descrita em trabalhos anteriores (13, 14).

O catalisador após o hidrotreatamento foi submetido à extrações em soxhlet com n-hexano (24 h) e em seguida com benzeno (24 h) para a extração do "coque solúvel". Os teores de C, H e N antes e após as extrações foram obtidos por meio de análise elementar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Compostos caracterizados

A tabela 1 lista todas as famílias de compostos nitrogenados identificadas no óleo de xisto, bem como as respectivas estimativas de teor (p/p), obtidas pela simples integração das áreas dos picos nos cromatogramas. Podem-se identificar dois tipos de compostos: ácidos (indóis e carbazóis), parcialmente extraídos pela solução de KOH, e básicos (piridinas, quinolinas e acridina), extraídos pelo HCl. A caracterização foi obtida com base na interpretação dos espectros de massa obtidos, bem como à consulta a trabalhos de caracterização já efetuados anteriormente na literatura (12, 16); em particular, a identificação de indóis e carbazóis foi feita recentemente (16). A caracterização aqui apresentada está em consonância com aquela feita em outros óleos de xisto do mundo (7, 12).

3.2 Reações

3.2.1 HDN

Os dados da tabela 1 permitem estimar o percentual de remoção de nitrogênio do óleo devido ao hidrotreatamento. O valor calculado é da ordem de 35-40 %. Este valor está inteiramente de acordo com aquele obtido por Souza et alii (15), que executaram o hidrotreatamento deste mesmo óleo, nas mesmas condições experimentais e com o mesmo catalisador, 39% (para a faixa diesel (nC₁₂-nC₂₀), onde se acham todos os compostos caracterizados neste trabalho).

TABELA I: COMPOSTOS NITROGENADOS CARACTERIZADOS *¹ NO OLEO DE XISTO DO IRATI

Compostos * ²	% p/p estimado		% remoção devido ao hidrotreatamento
	óleo cru	óleo tratado	
Piridinas			
trimetil * ³			
tetrametil * ³			
4-etil-metil	1,6	0,6	58
4-etil-dimetil			
C5-alquil			
Quinolinas			
quinolina			
metil	0,55	0,3	38
C2-alquil			
Acridina	$1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$	30
Indóis			
C3-alquil			
C4-alquil	0,95	0,7	27
C5-alquil			
Carbazóis			
metil			
C2-alquil			
C3-alquil	1,9	1,7	10
C4-alquil			
C5-alquil			

*¹ para caracterizações mais detalhadas no óleo cru, ver referências (12, 16)

*² não inclui hidrocompostos (piperidinas e tetraidroquinolinas)

*³ todos os isômeros possíveis aparecem no óleo tratado

A remoção do nitrogênio apresenta interessantes particularidades: ela diminui progressivamente com o incremento da complexidade estrutural na série piridinas - quinolinas - acridina e indóis - carbazóis. De fato, o caráter refratário atinge o máximo para os carbazóis, cujo percentual de remoção é estimado em apenas 10%. O resultado acima verificado está de acordo com os dados obtidos por Harvey et alii (7) para o hidrotreatamento do óleo de xisto de Rundle em condições semelhantes às aqui empregadas.

É importante assinalar uma característica dos compostos nitrogenados da Tabela 1, bem como dos perfis de caracterização observados na literatura (12, 16): há uma forte predominância de compostos poli-alquilados com cadeias laterais pequenas, o que poderia acarretar problemas de impedimento estérico; de fato, a literatura (17) já assinalou para o fato da HDN ser mais sensível à posição e quantidade dos substituintes que ao tamanho da cadeia lateral.

Uma possível consequência do nível moderado de HDN observado diz respeito à estabilidade do óleo-produto. Após o hidrotreatamento, ele era alaranjado e transparente; algum tempo depois, mostrava-se negro e com a presença de gomas e lacas. Lembra-se que carbazóis e indóis (7) estão entre os responsáveis por esta instabilidade do óleo.

Com base nos dados de espectrometria de massas, são sugeridas as seguintes reações de HDN: conversão de alquil-piridinas a alcanos leves (C₈-C₁₁) e conversão de alquil-quinolinas e alquil-indóis a alquil-benzenos e ciclohexanos.

3.2.2 Craqueamento de cadeias laterais

Pela tabela 1 percebe-se a existência, no óleo tratado, de todas as trimetil e tetrametil-piridinas (além de todas as 4-etil-metil e 4-etil-dimetil-piridinas). Os estudos efetuados com o óleo cru (12) indicam que tal fato não ocorre. Uma hipótese que explicaria a observação acima é admitir que outras alquil-piridinas (C5-C10-alquil) identificadas no óleo cru sofram reações de craqueamento de cadeias laterais, produzindo então as tri e tetrametil-piridinas antes inexistentes.

Cronauer et alii (17) observaram que, após o hidrotreatamento de um óleo de xisto, as alquil-piridinas possuem um número médio de substituintes menor e um extensivo craqueamento de grupos metila, o que está em consonância com as nossas observações.

3.2.3 Formação de hidrocompostos

Os dados de espectrometria de massas apontam para a ocorrência no óleo tratado de piperidinas e tetraidroquinolinas, correspondendo à hidrogenação dos respectivos anéis aromáticos de piridinas e quinolinas. De fato, se a saturação do composto nitrogenado precede a ruptura da ligação C-N, numa 1ª etapa, são formados os compostos hidroaromáticos correspondentes. Isto é igualmente observado em outros estudos de hidrotreatamento de óleos de xisto (17, 18).

3.3 Comportamento segundo o caráter ácido-base

Os compostos que mostraram um caráter ácido (indóis e carbazóis) se mostraram mais refratários que os compostos básicos (piridinas, quinolinas e acridina - tabela 1), o que se acha de acordo com a idéia que o decréscimo da basicidade do composto nitrogenado aumenta a resistência à HDN, de acordo com as observações de Harvey et alii (7), Cronauer et alii (17) e Kessas (19). Mais exatamente, o perfil cromatográfico dos carbazóis praticamente não foi alterado após o hidrotreatamento; o perfil dos indóis foi igualmente pouco modificado. Estes dados se acham de acordo com os resultados de Harvey et alii (7) e Kessas (19). Assim, precebe-se facilmente que, após o hidrotreatamento, o nitrogênio se concentra preferencialmente nos compostos que possuem um caráter ácido (indóis, carbazóis). O percentual de nitrogênio nesses compostos, que era de cerca de 50% no óleo cru, ultrapassa 60% no óleo tratado. Quanto aos compostos básicos, eles se mostraram mais sensíveis ao hidrotreatamento, mostrando inclusive reações de craqueamento de cadeias laterais e hidrogenação de anéis aromáticos; mas isto, por si só, não leva à eliminação de nitrogênio; após o hidrotreatamento, uma parte do heteroelemento precisamente se redistribui em compostos mais leves e em hidrocompostos, ficando uma outra parte nos compostos básicos originais. Somente cerca de 1/3 do nitrogênio é efetivamente eliminado (sob a forma de NH_3) nas nossas condições experimentais. Deve-se atentar para o fato de que a distribuição dos vários tipos de compostos nitrogenados no óleo tratado pode ser função das condições de hidrotreatamento utilizadas (20).

3.4 Análise do resíduo carbonáceo

A tabela II mostra os resultados de análise elementar do catalisador usado, antes e após as extrações. Os teores de C e H decrescem sensivelmente (o mesmo vale para o enxofre, 21), enquanto o de nitrogênio mostrou pouca alteração, de modo que pode-se considerá-lo como um elemento essencialmente fixo no coque (21).

TABELA II: DADOS DE ANALISE ELEMENTAR NO CATALISADOR USADO

catalisador	% C	% H	% N
antes das extrações	16,2	2,5	0,7
após as extrações	8,8	1,7	0,6

Isto é explicável pelo fato de que os compostos nitrogenados se adsorvem nos sítos ácidos de hidrocrackeamento (21); a presença de pares de elétrons disponíveis no átomo de nitrogênio pode então favorecer a formação e o desenvolvimento do coque (22, 23).

4. CONCLUSÕES

Os resultados aqui apresentados indicam que as características da HDN do óleo de xisto do Irati seguem aquelas já verificadas no caso de hidrotreatamentos de outros óleos, ou seja: um nível de HDN moderado, o caráter refratário de compostos do tipo carbazol, a redistribuição parcial do nitrogênio em compostos mais leves e em hidrocompostos e a presença deste heteroelemento no coque.

Apesar de ser reconhecido como um catalisador com boas propriedades hidrogenantes, o sistema Ni-Mo/ Al_2O_3 não atinge uma performance satisfatória em HDN de uma carga pesada e instável (tal que o óleo de xisto do Irati). Tal fato já foi amplamente notado na literatura e justifica mais uma vez as pesquisas que têm sido efetuadas no sentido de obter catalisadores mais ativos para a HDN dessas cargas, seja pela adição de um aditivo, seja pela modificação do suporte, seja pela mudança da fase ativa (1).

AGRADECIMENTOS

A Ricardo B. Coelho, Heloisa Freitas e Carlos César pela execução da parte analítica, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

A CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro. Ao CENPES (PETROBRAS) pelo apoio financeiro e pelas análises de C, H e N.

BILIOGRAFIA

- 1) LE PERCHEC, P & BREYSSE, M. "Conversion des Fractions Lourdes de Petrole". Le Courier du CNRS, supplément au n^o 71, 66-71 (1989)
- 2) HERTZ, H.S. et alii Anal. Chem., 1650-1657 (1980)
- 3) VOLTZ, S.E. et alii Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 11(1), 261-266 (1972)
- 4) GAJARDO, P. Appl. Catal., 2(1), 303-309 (1982)
- 5) MATSUNAGA, A. Anal. Chem., 55(8), 1375-1380 (1983)
- 6) HO, T.C. Catal. Rev. Sci. Eng., 30(1), 117-139 (1988)
- 7) HARVEY, T.G. et alii Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 25(2), 621-627 (1986)
- 8) KATZER, J.R. and SIVASUBRAMANIAM, R. Catal. Rev. Sci. Eng., 20(1), 155-180 (1979)
- 9) OLIVE, J.L. et alii Appl. Catal., 19(1), 165-174 (1985)
- 10) STENGLER, W. et alii Forshling-H, 51, A 329 (1964)
- 11) GNOFAM, N. et alii Catal. Lett., 2(1), 81-86 (1989)

- 12) COSTA NETO, C. et alii An. Acad. Bras. Cienc., 58(2), 201-227 (1986)
- 13) AFONSO, J.C et alii Anais do XI Simpósio Ibero-Americano de Catálise, vol. II, 543-548 (1988)
- 14) AFONSO, J.C. "Caracterização Química do Oleo de Xisto Hidrogenado Com Catalisador Ni-Mo" Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ (1987)
- 15) SOUZA, G.L.M. et alii Anais do 3^o Simpósio Brasileiro de Catálise, 290-223 (1985)
- 16) FRAGOSO, M.C.L. "Caracterização dos Derivados Pirrólicos do Alcatrão do Xisto Irati" Tese de M.Sc., Instituto de Química/UFRJ (1991)
- 17) CRONAUER, D.C. et alii Ind. Eng. Chem Process Des. Dev., 25(3), 756-761 (1986)
- 18) HEPPNER, S.A. and HOLMES, S.A. Liq. Fuels Technol., 1(2), 371-389 (1983)
- 19) KESSAS, P. Comunicação pessoal (1989)
- 20) HOLMES, S.A. and THOMPSON, F.L. Oil Shale Symp. Proc., 14, 235-244 (1981)
- 21) SILVA, M. I. P. and SCHMAL, M. Anais do 5^o Seminário Brasileiro de Catálise, 286-295 (1989)
- 22) TERNAN, M. and KRIZ, J. F. in "Catalyst Deactivation" (B. Delmon and G. F. Froment Editores). Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 283-293 (1980)
- 23) APPLEBY, W. G. et alii Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1(1), 102-110 (1962)

ESTUDO DA REGENERAÇÃO DE UM CATALISADOR Co-Mo/Al₂O₃ COMERCIAL
DESATIVADO EM UMA PLANTA DE HDS DE GÁS NATURAL

· Maria Auxiliadora S. Baldanza¹
· Roger Frety²
· Martin Schmal³

RESUMO

Foi estudada a regenerabilidade de um catalisador Co-Mo/Al₂O₃ comercial desativado em uma planta de HDS de gás natural. Foi verificada a influência da temperatura (573 a 873 K) e do gás (ar comprimido ou mistura O₂(5%)/N₂) utilizados na regeneração através de análises das propriedades químicas, texturais e catalíticas. O catalisador apresentou recuperação satisfatória de suas propriedades independente da temperatura e do gás utilizados. Através de análises de DRS, TPR e da atividade de HDS do tiofeno, verificou-se diferenças entre o catalisador desativado industrialmente e o catalisador desativado de forma forçada, a qual está ligada com a estrutura do cobalto em cada catalisador.

ABSTRACT

The regeneration of a industrial spent HDS Co-Mo/Al₂O₃ catalyst was studied. The influence of temperature (573 - 873 K) and feed gas (air or 5% O₂/N₂ mixture) used in regeneration procedure was observed on the active phase, texture and on catalytic properties. Results show that the spent industrial catalyst was fully regenerated without affecting the nature and texture properties whatever the gas feed or temperature used in regenerations procedures. However, DRS and TPR results show structural differences of cobalt between industrial and forced deactivated catalyst.

1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores empregados no hidrotreatamento de frações de petróleo, gás natural, óleos de xisto e carvão, são formados por sulfetos de metais do grupo VI (Mo ou W) e do grupo VIII (Co ou Ni) depositados em um suporte (geralmente alumina).

Apesar de resistentes a muitos venenos e da estabilidade até sob condições severas, esses catalisadores com o tempo sofrem desativação.

A preocupação com o desenvolvimento de processos que recuperem a atividade desses catalisadores de forma satisfatória, tem

¹ Eng^a Química, M.Sc., COPPE/UFRJ

² Químico, Dr. d'Etat, Inst. Rech. Catalyse, Villeurbanne, França

³ Eng^o Químico, Dr. Ing., Prof. Titular, EQ/COPPE/UFRJ

aumentado nos últimos anos. O êxito e a viabilidade desses processos vai depender, principalmente, da forma de desativação (1).

A formação de depósitos de carbono (coque) é uma das principais causas de desativação dos catalisadores de hidrotreatamento. A regeneração, que consiste na remoção do coque em atmosfera oxidante (queima em presença de O₂ diluído em N₂), vem sendo ultimamente bastante estudada (1,2,3,4,5,6) e a viabilidade desse processo pode ser comprovada pela existência de uma planta de regeneração "ex situ" em funcionamento (5).

Utilizando um catalisador Co-Mo/Al₂O₃ proveniente de uma planta de HDS de gás natural, descartado após 8 anos de uso, o presente trabalho teve como principal objetivo verificar sua regenerabilidade. Foi estudada a influência da temperatura e do gás utilizados na regeneração sobre as propriedades químicas, texturais e catalíticas, comparando-as com as dos catalisadores virgem e usado. Foi analisada, também, a diferença de regenerabilidade entre o catalisador desativado industrialmente e um catalisador desativado de forma forçada.

2. EXPERIMENTAL

2.1 CATALISADOR

Foi utilizado um catalisador comercial CoMo/Al₂O₃, nas formas virgem e usada industrialmente.

O catalisador usado, foi proveniente do sistema de hidrodessulfurização de gás natural de uma planta industrial, descartado após oito anos de campanha.

2.2 UNIDADE DE TESTE

Tanto as regenerações como os testes de avaliação catalítica e as desativações forçadas foram realizadas em uma unidade cuja descrição detalhada das características de construção e operação podem ser encontradas em Baldanza (7).

2.3 REGENERAÇÃO

Duas gramas do catalisador usado, na forma de extrudados, foram aquecidas com uma taxa de 5K/min até à temperatura de regeneração (573 - 873K) sob atmosfera do gás oxidante (ar comprimido ou mistura 5%O₂ - N₂) a uma vazão de 30 cm³/min.

O tempo de permanência do sistema na temperatura de regeneração

foi estimado em cinco vezes o tempo estequiométrico, ou seja, o tempo necessário para que todo o carbono fosse queimado (4,0 h para o ar comprimido e 16,0 h para a mistura). A Tabela I mostra as diferentes condições de regeneração empregadas.

TABELA I - RELAÇÃO DAS REGENERAÇÕES REALIZADAS

Regeneração	Gás Utilizado	Temperatura (K)
R ₁	Ar Comprimido	573
R ₂	Ar Comprimido	673
R ₃	Ar Comprimido	723
R ₄	Ar Comprimido	773
R ₅	Ar Comprimido	873
R ₆	5% O ₂ - N ₂	673
R ₇	5% O ₂ - N ₂	723
R ₈	5% O ₂ - N ₂	773
R ₉	5% O ₂ - N ₂	873

2.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A avaliação da atividade dos catalisadores virgem, usado e regenerados foi feita através da reação modelo de HDS do tiofeno. As condições utilizadas no teste, ativação e reação, encontram-se na Tabela II. A análise dos produtos de reação foi efetuada através de cromatografia gasosa.

2.5 DESATIVÇÃO FORÇADA

A desativação forçada consistia na deposição de coque sobre o catalisador utilizando uma mistura de butadieno (17%) em nitrogênio a 723K por duas horas. Foram submetidos a este processo os catalisadores virgem e o catalisador industrial regenerado com ar comprimido a 773 K (R₄). Este processo de desativação foi baseado nos trabalhos de Delmon et alii. (1,2,3,4). Após a desativação os catalisadores foram regenerados a 773 K com a mistura 5% O₂/N₂, conforme descrito no item 2.3, e submetidos ao teste de avaliação catalítica.

2.6 CARACTERIZAÇÕES

A verificação da influência das condições de regeneração sobre as propriedades do catalisador foram feitas através de caracterizações de área específica (BET), volume de poros (porosimetria de mercúrio), teores de MoO₃ e CoO (absorção atômica), teor de carbono, espectroscopia de refletância difusa (DRS) e de redução a temperatura programada (TPR).

TABELA II - CONDIÇÕES UTILIZADAS NOS TESTES DE AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A T I V A Ç Ã O	Gás	H ₂ S (5% V/V) em H ₂ (W. Martins)
	Temperatura	673 K
	Pressão	Atmosférica
	Vazão do Gás	10 cm ³ /min
R E A Ç Ã O	Reagentes	H ₂ UP (Oxigênio do Brasil) Tiofeno (Riedel)
	Temperatura dos Saturadores	Ambiente (~ 298 K)
	Temperatura de Reação	553 K
	Pressão	Atmosférica
	Vazão da Mistura (9,6%) Tiofeno/H ₂	20 cm ³ /min.
	Massa de Catalisador	100 mg

3. RESULTADOS

3.1 VERIFICAÇÃO DA REGENERABILIDADE DO CATALISADOR USADO

As figuras de I a VI mostram os resultados das propriedades químicas, texturais e da avaliação da atividade dos catalisadores regenerados comparando-os com os dos catalisadores virgem e usado.

Verifica-se, por estes resultados, que o catalisador usado sofreu uma diminuição da área específica, do volume de poros, do teor de MoO₃ e da atividade catalítica. O teor de carbono apresentado por este catalisador é baixo quando comparado aos valores apresentados

foi estimado em cinco vezes o tempo estequiométrico, ou seja, o tempo necessário para que todo o carbono fosse queimado (4,0 h para o ar comprimido e 16,0 h para a mistura). A Tabela I mostra as diferentes condições de regeneração empregadas.

TABELA I - RELAÇÃO DAS REGENERAÇÕES REALIZADAS

Regeneração	Gás Utilizado	Temperatura (K)
R ₁	Ar Comprimido	573
R ₂	Ar Comprimido	673
R ₃	Ar Comprimido	723
R ₄	Ar Comprimido	773
R ₅	Ar Comprimido	873
R ₆	5% O ₂ - N ₂	673
R ₇	5% O ₂ - N ₂	723
R ₈	5% O ₂ - N ₂	773
R ₉	5% O ₂ - N ₂	873

2.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A avaliação da atividade dos catalisadores virgem, usado e regenerados foi feita através da reação modelo de HDS do tiofeno. As condições utilizadas no teste, ativação e reação, encontram-se na Tabela II. A análise dos produtos de reação foi efetuada através de cromatografia gasosa.

2.5 DESATIVÇÃO FORÇADA

A desativação forçada consistia na deposição de coque sobre o catalisador utilizando uma mistura de butadieno (17%) em nitrogênio a 723K por duas horas. Foram submetidos a este processo os catalisadores virgem e o catalisador industrial regenerado com ar comprimido a 773 K (R₄). Este processo de desativação foi baseado nos trabalhos de Delmon et alii. (1,2,3,4). Após a desativação os catalisadores foram regenerados a 773 K com a mistura 5% O₂/N₂, conforme descrito no item 2.3, e submetidos ao teste de avaliação catalítica.

2.6 CARACTERIZAÇÕES

A verificação da influência das condições de regeneração sobre as propriedades do catalisador foram feitas através de caracterizações de área específica (BET), volume de poros (porosimetria de mercúrio), teores de MoO₃ e CoO (absorção atômica), teor de carbono, espectroscopia de refletância difusa (DRS) e de redução a temperatura programada (TPR).

TABELA II - CONDIÇÕES UTILIZADAS NOS TESTES DE AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A T I V A Ç Ã O	Gás	H ₂ S (5% V/V) em H ₂ (W. Martins)
	Temperatura	673 K
	Pressão	Atmosférica
	Vazão do Gás	10 cm ³ /min
R E A Ç Ã O	Reagentes	H ₂ UP (Oxigênio do Brasil) Tiofeno (Riedel)
	Temperatura dos Saturadores	Ambiente (~ 298 K)
	Temperatura de Reação	553 K
	Pressão	Atmosférica
	Vazão da Mistura (9,6%) Tiofeno/H ₂	20 cm ³ /min.
O	Massa de Catalisador	100 mg

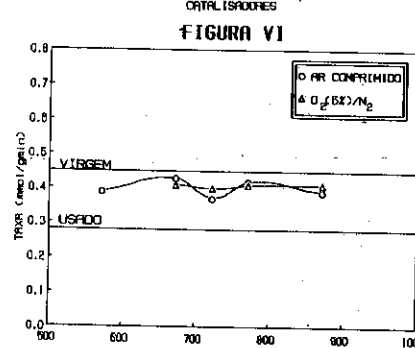
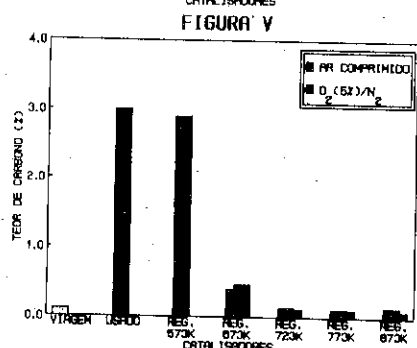
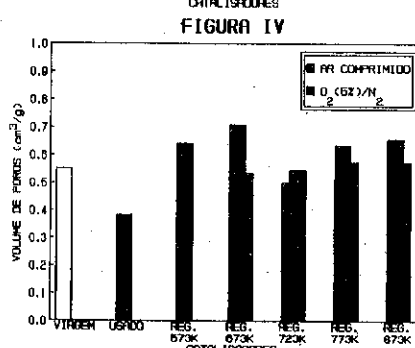
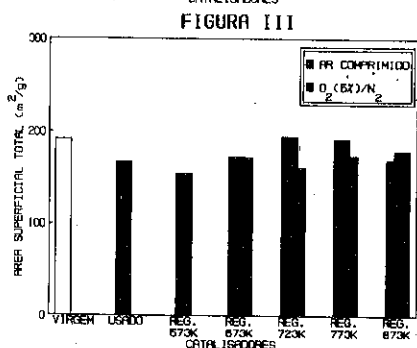
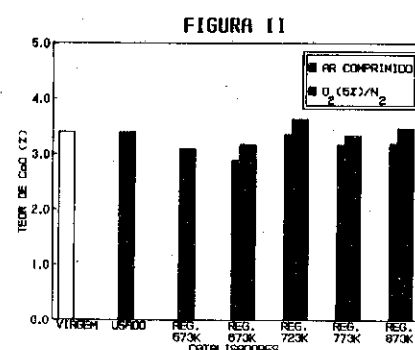
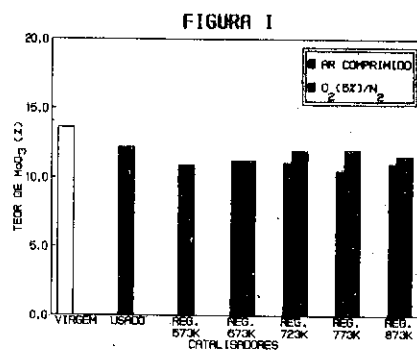
3. RESULTADOS

3.1 VERIFICAÇÃO DA REGENERABILIDADE DO CATALISADOR USADO

As figuras de I a VI mostram os resultados das propriedades químicas, texturais e da avaliação da atividade dos catalisadores regenerados comparando-os com os dos catalisadores virgem e usado.

Verifica-se, por estes resultados, que o catalisador usado sofreu uma diminuição da área específica, do volume de poros, do teor de MoO₃ e da atividade catalítica. O teor de carbono apresentado por este catalisador é baixo quando comparado aos valores apresentados

por catalisadores provenientes de plantas que trabalham com cargas mais pesadas, mas é comum e esperado para uma carga leve como o gás natural. Quanto aos catalisadores regenerados verifica-se uma recuperação satisfatória das propriedades texturais e catalíticas em relação ao catalisador virgem, independente da temperatura e do gás utilizados na regeneração.



3.2 DESATIVAÇÃO FORÇADA

3.2.1 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os resultados dos testes de avaliação da atividade dos catalisadores submetidos ao processo de desativação forçada são mostrados na tabela III em termos da taxa média de reação (\bar{r}_{TF}).

Verifica-se que com a deposição de coque (17%) no catalisador virgem, houve uma diminuição acentuada da atividade (aproximadamente 70%). Após regeneração, o catalisador virgem desativado forçadamente apresentou um aumento de aproximadamente 20% em sua atividade. Estes resultados estão de acordo com os resultados apresentados por Delmon et alii. (2). Já o catalisador R₄ não apresentou mudança significativa em sua atividade catalítica.

Tabela III - RESULTADOS DA AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES SUBMETIDOS A DESATIVAÇÃO FORÇADA

HDS DO TIOFENO	
Catalisador	$(\bar{r}_{TF}) \times 10^{-4}$ gmol/gcat.min
Virgem	4,49
Virgem Desativado	1,20
Virgem Desativado e reg. a 773K	5,47
R ₄	4,16
R ₄ Desativado e reg. a 773K	3,70

3.2.2 CARACTERIZAÇÕES

A figura VII mostra os espectros de DRS na faixa de 260 a 870nm dos catalisadores virgem, regenerado (R₄) e regenerado após desativação forçada (VDR₁). Os espectros foram deslocados ao longo do eixo das ordenadas para uma melhor visualização. Verifica-se a presença de uma banda de absorção em torno de 260 nm nos 3 catalisadores, que é característica de Mo⁶⁺ em coordenação tetraédrica (8). A presença da banda triplíce entre 500 e 700 nm,

característica de Co^{2+} em coordenação tetraédrica (9) é observada nos três catalisadores, porém com intensidades diferentes.

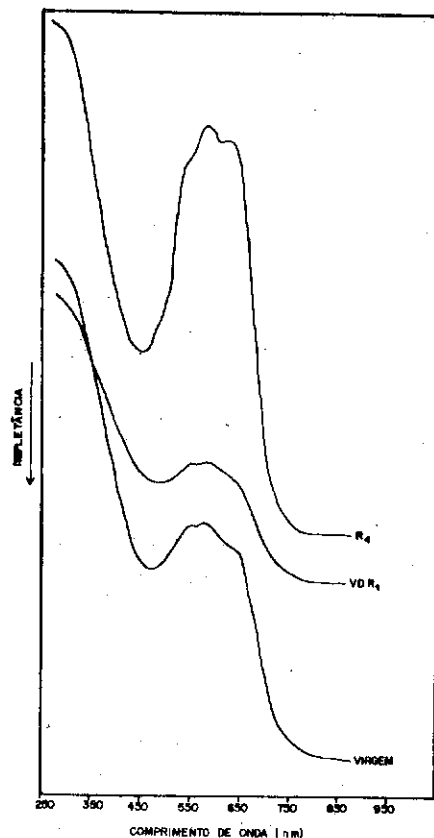


FIGURA VII - ESPECTROS DE DRS DOS CATALISADORES VIRGEM, VDR₁ E R₄

A figura VIII mostra os perfis de TPR dos catalisadores virgem, VDR₁ e R₄. Observa-se a presença de dois picos de redução sendo o primeiro em torno de 800 K e o segundo em torno de 1145 K. A tabela IV mostra os máximos de redução, os consumos totais de H_2 e os consumos referentes ao primeiro pico de redução para esses catalisadores.

Tabela IV - RESULTADOS DAS ANÁLISES DE TPR DOS CATALISADORES VIRGEM, VDR₁ E R₄

Catalisador	Máximos	Consumo de H_2 Total (mmol/gcat)	Consumo de H_2 do 1° pico (mmol/gcat)
Virgem	801/1145	2,4	0,6
VDR 1	799/1150	2,6	1,0
R ₄	803/1143	2,4	0,8

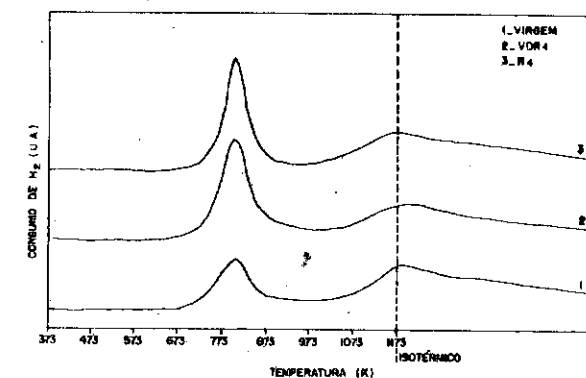


FIGURA VIII - PERFIS DE TPR DOS CATALISADORES VIRGEM, VDR₁ E R₄

4. DISCUSSÃO

Os resultados dos testes catalíticos e das medidas das propriedades químicas e texturais (figuras I a VI), mostram que o catalisador usado apresenta uma perda de atividade de aproximadamente 40%, acompanhada de uma diminuição da área específica, do volume de poros e do teor de MoO_3 . O teor de carbono, é pequeno quando comparado com os catalisadores provenientes de plantas que trabalham com cargas mais pesadas.

Verifica-se que após regeneração, o catalisador apresentou recuperação satisfatória de suas propriedades texturais e

catalíticas independente da temperatura ou do gás utilizados. Verifica-se, também, que a regeneração com a mistura 5%O₂/N₂ é menos sensível a temperatura do que a realizada com ar comprimido. Isto provavelmente se deve ao fato da reação de queima do carbono ser mais drástica frente ao ar comprimido. A temperatura de 673 K é que apresentou a melhor atividade independente do gás utilizado.

Apesar de ter recuperado em torno de 90% a sua atividade, o catalisador desativado industrialmente não sofreu influência significativa da temperatura de regeneração sobre a mesma. Ao contrário, os resultados apresentados por Delmon et alii. (1,2,3,4) sobre regeneração de catalisadores desativados forçadamente mostraram uma influência significativa da temperatura de regeneração sobre a atividade.

Analisando os resultados apresentados na tabela III, verifica-se que o catalisador virgem desativado de forma forçada mostra, depois de regenerado, um aumento superior a 20% em relação a sua atividade inicial. Resultados semelhantes foram observados por Delmon et alii. (2), que demonstrou através de testes em branco, por reoxidação do catalisador sulfetado sem coqueamento, que o aumento da atividade é causado por mudanças ocorridas na estrutura do catalisador durante a reoxidação.

Já o catalisador desativado industrialmente (R₄) quando submetido ao mesmo processo de desativação forçada que o virgem, não apresentou mudanças significativas em sua atividade depois de regenerado. Este fato sugere que o catalisador industrial sofreu mudanças irreversíveis de estrutura durante o tempo de campanha.

Analisando os espectros de DRS do catalisador VDR₁ (regenerado após desativação forçada do virgem) e do industrial regenerado (R₄) observam-se diferenças de intensidade da banda triplíce, entre 500 e 700 nm, em relação ao virgem. Esta banda é característica de Co²⁺ em coordenação tetraédrica, semelhante a existente no padrão de aluminato de cobalto (espinélio) (9). O catalisador VDR₁ apresenta uma intensidade menor desta banda em relação ao virgem indicando uma diminuição de Co²⁺ tetraédrico neste catalisador. Delmon et alii. (2) observou resultado semelhante, e atribuiu esta diminuição da banda triplíce a uma transformação do Co tetraédrico existente próximo a superfície da alumina em cobalto octaédrico, durante a reoxidação. Já o catalisador R₄, ao contrário, possui uma intensidade da banda referente a Co²⁺ tetraédrico maior que a do catalisador virgem,

indicando um aumento do cobalto ligado a estrutura da alumina (espinélio) em relação ao virgem. Este aumento de espinélio no catalisador industrial foi provocado, provavelmente, por uma migração de Co²⁺ superficial para camadas interiores da alumina durante seus 8 anos de campanha.

As análises de TPR mostram 2 regiões de redução (região I e região II). A região II (em torno de 1140 K) está relacionada a compostos de difícil redução, principalmente de Mo. Já a região I, que é a mais importante, é atribuída segundo Moulijn et alii. (10) a redução de Mo⁶⁺ da monocamada com coordenação tetraédrica e octaédrica e a Co²⁺ octaédrico.

Analisando a figura VIII e a tabela IV, observa-se que o catalisador VDR₁ apresenta um aumento do consumo de H₂ na região I em relação ao virgem. Este aumento aliado ao resultado da análise de DRS, que apresenta uma diminuição de Co²⁺ tetraédrico deste catalisador em relação ao virgem, pode indicar a transformação de Co tetraédrico em octaédrico devido ao processo de reoxidação, como mencionado por Delmon et alii. (2). Já o catalisador R₄, apesar de apresentar um aumento do consumo de H₂ na região I apresenta, também, um aumento de Co²⁺ tetraédrico em relação ao virgem. Como o espinélio de cobalto é um composto de difícil redução, este aumento do consumo de H₂ na região I apresentado pelo catalisador R₄ pode estar relacionado, segundo Delmon et alii. (4,2), à formação de compostos de Mo facilmente redutíveis mas não sulfetáveis, ou seja, compostos que não apresentam atividade catalítica, provocada por uma redispersão de Mo durante os oito anos de campanha.

Topsoe et alii. (11,12) propuseram, baseados principalmente em análises de infravermelho de adsorção de No e emissão Mossbauer "in situ", que a atividade do catalisador Co-Mo/Al₂O₃ está ligada à formação da fase Co-Mo-S e que a formação desta fase está relacionada a existência de uma interação, no óxido precursor, entre o cobalto (II) octaédrico e o Mo (13,14).

Delmon et alii. (4,2), estudando a influência da temperatura sobre a regeneração de catalisadores de HDS, observaram que até 773 K a regeneração provoca um aumento da atividade aliada a um aumento de Co²⁺ superficial, provocado pela transformação de Co²⁺ tetraédrico em octaédrico. Acima de 773 K observaram uma diminuição da atividade catalítica, segundo os autores, provocada pela migração de Co²⁺ superficial para a subcamada da alumina formando espinélio de Co.

Observaram, também, a presença de compostos de Mo redutíveis mas não sulfetáveis, portanto, sem atividade catalítica.

Comparando os resultados de DRS, TPR e atividade catalítica dos catalisadores virgem, VDR_1 e R_4 com os resultados apresentados pela literatura verifica-se que o aumento de atividade do catalisador VDR_1 está relacionado com o aumento de Co superficial (Co^{2+} octaédrico). Quanto ao catalisador R_4 , verifica-se que apesar de ter apresentado uma recuperação de 90% de sua atividade em relação ao virgem não apresentou mudança significativa ao ser submetido ao processo de desativação forçada/regeneração. Este fato demonstra que a reoxidação não provocou mudanças em sua estrutura. A análise de DRS (figura VII) que mostra um aumento de Co^{2+} tetraédrico no catalisador R_4 em relação ao virgem pode levar a hipótese de migração do Co^{2+} para as camadas mais interiores da alumina, causando a formação de espinélio de Co irreversível. O aumento do consumo de H_2 na região I, verificada pela análise de TPR, pode ter sido causado pela formação de compostos de Mo redutíveis mas não sulfetáveis, já que não vem acompanhado de um aumento de atividade, em relação ao catalisador virgem, e sim de uma diminuição de Co superficial.

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados e discutidos, pode-se concluir que o catalisador usado industrialmente apresentou uma recuperação satisfatória de suas propriedades texturais e catalíticas. Entretanto, não mostrou influência significativa da temperatura e do gás utilizados na regeneração. Ao ser submetido ao processo de desativação forçada/regeneração não apresentou variação significativa em sua atividade, ao contrário do catalisador virgem que ao ser submetido ao mesmo processo apresentou um aumento de 20% em sua atividade.

As análises de DRS e TPR mostraram que a diferença de atividade entre o catalisador regenerado após desativação industrial e o catalisador virgem regenerado após desativação forçada é devida, principalmente, a estrutura do cobalto no dois catalisadores. O processo de desativação forçada/regeneração a que foi submetido o catalisador virgem, provocou uma transformação de Co tetraédrico localizado próximo a superfície da alumina em Co octaédrico, aumentando assim o efeito promotor do Co. Já o catalisador desativado industrialmente sofreu, durante seu tempo de campanha uma migração do

Co superficial para camadas interiores da alumina, de forma irreversível, aumentando a quantidade de espinélio de Co.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Delmon, B. et alii., Catalyst Deactivation, p.59 Elsevier, Amsterdam, 1987.
- (2) Delmon, B. et alii., Appl. Catal., V. 26, p. 227-249, 1986.
- (3) Delmon, B. et alii., Proceeding 10th Ibero American Symp. on Catalysis, Merida, p. 187-198, 1986.
- (4) Delmon, B. et alii., Appl. Catal., V. 34, p. 89-107, 1987.
- (5) Berrebi, G., Ketjen Catalysis Symposium, Amsterdam, p. 1-7, 1984.
- (6) Ganguli, P. S., DE-OS 3.434.337, 1984.
- (7) Baldanza, M. A. S., Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 1991.
- (8) Giordano, N. et alii., J. of Catalysis, V. 36, p. 81-92, 1975.
- (9) Gajardo, P. et alii., Preparation of Catalysts, p. 381, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- (10) Moulijn, J. A. et alii., J. of Catalysis, V. 96, p. 381-395, 1985.
- (11) Topsoe, H. et alii., J. of Catalysis, V. 68, p. 453-463, 1981.
- (12) Topsoe, H. et alii., J. of Catalysis, V. 68, p. 433-452, 1981.
- (13) Topsoe, H. et alii., J. of Catalysis, V. 87, p. 497-513, 1984.
- (14) Topsoe, N. Y. e Topsoe, H., J. of Catalysis, V. 75, p. 354-374, 1982.

ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE SULFETAÇÃO
DE CATALISADORES NiMo/Al₂O₃

. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva¹
 . Roger Frety²
 . Martin Schmal³

RESUMO

Estudaram-se diferentes procedimentos de sulfetação de um catalisador comercial NiMo/Al₂O₃, variando-se o gás e a temperatura de ativação. A atividade catalítica máxima é obtida para uma temperatura de ativação de 673K independentemente do modo de pré e pós sulfetação. O modo de pré-sulfetação afeta a estrutura e atividade do catalisador, o mesmo não ocorrendo com a variação da etapa de pós-sulfetação. Análises de TPS indicam que inicialmente o suporte é sulfetado e somente a temperaturas maiores que 453K ocorre a sulfetação das fases ativas, com formação simultânea de água. Medidas de TPD de amônia associadas ao modelo de dois sítios de reação indicam a preponderância de sítios fracos e intermediários e que a sulfetação a temperaturas altas promove a interconversão de sítios, afetando a rota de hidrogenólise do tiofeno, diminuindo a capacidade de hidrogenação do catalisador.

ABSTRACT

It were studied several sulfiding procedures of a commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst, varying gas feed and the activation temperature. Maximum catalytic activity was obtained for an activation temperature of 673K without influence of the pre or post-sulfiding methods. The pre-sulfiding step affected the structure and the catalyst activity what did not occur in case of alteration in the post-sulfiding step. TPS measurements indicated that, at first, support was sulfidated and the active phases occurred only at temperatures greater than 453K forming simultaneously water. TPD ammonia analysis associated to the double sites reaction model pointed out the predominance of weak and intermediate acid sites. It was also observed that high sulfiding temperatures promoted interconversion of sites affecting the route of thiophene hydrogenolysis, reducing hydrogenation capacity of the catalyst.

1. INTRODUÇÃO

A atividade e seletividade dos catalisadores de hidrodessulfurização (HDS), depende de diferentes parâmetros : i) Método de preparação, ii) Natureza da molécula sulfurada e iii) Procedimento e condições de ativação empregados (1,2).

- 1 - Engenheiro Químico, aluno M.Sc., COPPE/URJ
- 2 - Químico, Docteur D'Etat, IRC-CNRS, Villeurbanne, France
- 3 - Engenheiro Químico, Dr. Ing., Professor, COPPE - EQ/UFRJ

A ativação desses catalisadores consiste na transformação dos óxidos metálicos em fases sulfetadas, usando-se para esse fim agentes sulfetantes puros (H₂S, CS₂, Tiofeno, Butanotiol) ou em misturas com agentes redutores (H₂) em faixas de temperatura que variam de 573 a 723K e pressões de 0,2 a 5,0 MPa. Em diversos trabalhos existentes na literatura (3-5), os autores têm estudado o efeito do tempo e temperatura de sulfetação, da natureza da molécula sulfetante e do procedimento de sulfetação, etc., sobre a atividade de catalisadores de HDS.

Usando uma mistura CS₂/H₂ como agente sulfetante e um determinado procedimento de ativação fixo, Henriques et alii.(3) estudaram o efeito da temperatura de sulfetação sobre a atividade de um catalisador NiMo/Al₂O₃. Prada-Silvy e colaboradores (4) estudaram três diferentes procedimentos de ativação em função da temperatura, sem variar, no entanto, as etapas de pré e pós-sulfetação. Candia e Zeuthen (5), utilizaram três diferentes procedimentos de ativação num catalisador de HDS onde nas etapas de pré-sulfetação e sulfetação foi variado o poder redutor da mistura sulfetante (2% H₂S - N₂ ou 2% H₂S - H₂), sem, no entanto, alterar a etapa de pós-sulfetação. Em todos esses casos ocorreram modificações nas propriedades catalíticas.

Neste trabalho, estudou-se a influência de diferentes procedimentos, variando-se as etapas de pré e pós-sulfetação e as temperaturas de ativação sobre a atividade e seletividade de um catalisador comercial NiMo/Al₂O₃. Como medida da atividade e seletividade foi empregada a reação de HDS do tiofeno. Os graus de sulfetação foram determinados utilizando-se a técnica de Sulfetação com Programação de Temperatura (TPS) para dois dos procedimentos estudados.

2. EXPERIMENTAL2.1 - CATALISADOR

Foi empregado um catalisador comercial NiMo/Al₂O₃ cuja composição fornecida pelo fabricante é de 2,16% de Ni (como NiO) e 17,0% de Mo (como MoO₃) com uma área específica de 130 m²/g. Os extrudados foram moídos e peneirados, usando-se em todas as análises a fração retida na peneira de 60 mesh.

2.2 - PROCEDIMENTOS DE ATIVAÇÃO

A unidade experimental empregada é a mesma descrita por

Baldanza(6), com algumas modificações.

O esquema geral de ativação, empregado em cada um dos procedimentos é mostrado na Figura 1.

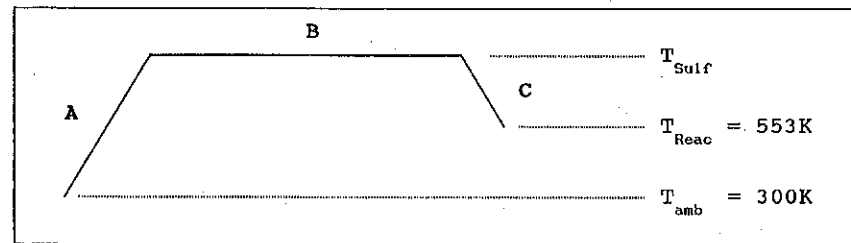


FIGURA 1 - ESQUEMA GERAL DE ATIVAÇÃO

Para cada um dos procedimentos de ativação estudados, foram usadas cinco temperaturas de sulfetação (T_{Sulf}): 573, 673, 773 e 873K.

Com uma massa de 0,2g de catalisador na forma óxido dentro do reator, iniciava-se o aquecimento do mesmo. Partindo-se da temperatura ambiente (T_{amb}) e sob uma taxa de aquecimento igual a 4K/min atingia-se a temperatura de sulfetação desejada (T_{Sulf}) sob fluxo do gás A (1,2 l/h). Atingida T_{Sulf} , o gás de admissão ao reator era trocado para o gás B (1,2 l/h) e o sistema permanecia sob tais condições durante um período de 2,0 h. Terminado este período, o gás de admissão ao reator era trocado para o gás C (1,2 l/h) e o sistema resfriado até 553K. Atingida esta temperatura dava-se início ao teste catalítico.

Os gases A, B e C usados nos diferentes procedimentos são apresentados na Tabela I.

TABELA I - GASES EMPREGADOS NOS DIFERENTES PROCEDIMENTOS DE ATIVAÇÃO

PROCEDIMENTO	A	B	C
I	N_2	5% $H_2S - H_2$	N_2
II	5% $H_2S - H_2$	5% $H_2S - H_2$	N_2
III	5% $H_2S - H_2$	5% $H_2S - H_2$	5% $H_2S - H_2$
III*	5% $H_2S - H_2$	5% $H_2S - H_2$	5% $H_2S - H_2$
IV	5% $H_2S - H_2$	5% $H_2S - H_2$	H_2

O Procedimento III* consiste na ressulfetação, após teste catalítico, do catalisador sulfetado segundo o procedimento III.

2.3 - TESTE CATALÍTICO

Terminada a etapa de ativação, dava-se início ao teste catalítico. A carga de admissão ao reator consistia numa mistura H_2/C_4H_4S numa razão molar de 1/10 e a reação ocorria a 553K e 0,1 MPa sob baixas condições de conversão e ausência de efeitos difusivos. Um teste de longa duração (72,0 h) foi efetuado e não foi verificada desativação nas condições de reação escolhidas. A análise das cargas e produtos de reação foi efetuada por cromatografia gasosa. A reprodutibilidade dos dados experimentais foi verificada por repetição de algumas experiências.

2.4 - SULFETAÇÃO COM PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA (TPS)

O esquema empregado para as análises de TPS é mostrado na Figura 2. Este esquema é essencialmente igual ao usado nas técnicas de TPR e TPD, com a diferença de que o gás efluente do reator não passa diretamente pelo detector de condutividade térmica, mas, ao invés disso, é injetado periodicamente numa coluna cromatográfica para separação e análise dos produtos.

A coluna usada na separação das amostras injetadas foi uma Porapak Q (100 - 200 mesh) com três metros de comprimento, 0,2 cm de diâmetro interno e mantida à temperatura de 363K.

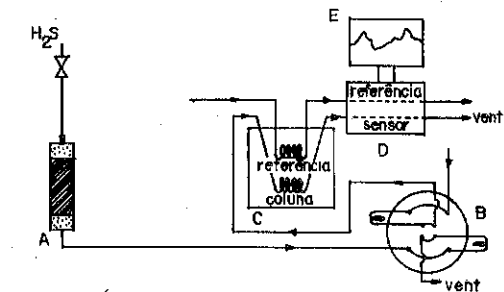


FIGURA 2 - ESQUEMA PARA A ANÁLISE DE TPS
(A) Reator; (B) Válvula de injeção;
(C), (D) Cromatógrafo; (E) Registrador

Numa análise típica de TPS, 0,2g de catalisador eram colocados no reator e sob fluxo de N_2 aquecida a uma taxa de 4K/min até 773K onde permanecia por 1,0h para se eliminar todas as impurezas. Terminado o tratamento térmico, o reator era resfriado até a temperatura ambiente, ainda sob fluxo de N_2 . Atingida a temperatura ambiente, dava-se início à sulfetação, segundo um dos procedimentos da Tabela I. As amostras do gás efluente do reator, eram injetadas no cromatógrafo a cada 3 minutos, para se medir o consumo de H_2S .

2.5 - TPD DE AMÔNIA

As curvas de TPD mostram a distribuição da força dos sítios ácidos sobre a superfície do catalisador onde as abcissas representam a força do sítio e as ordenadas o número de sítios. Atualmente, vários autores propõe uma distribuição de força ácida em termos da faixa de temperatura, relacionada à dessorção de amônia. Foram definidas três faixas de sítios ácidos: Fracos (298 - 473K), Intermediários (473 - 673K) e Fortes (> 673K) (7,8).

Neste trabalho, estendemos ao catalisador $NiMo/Al_2O_3$ a metodologia e tratamento dos dados experimentais proposto por Berteau e Delmon (9) quando do estudo da acidez de aluminas modificadas pela técnica de TPD de NH_3 .

3. RESULTADOS

A atividade catalítica em função da temperatura e procedimentos de sulfetação, é mostrada na Figura 3.

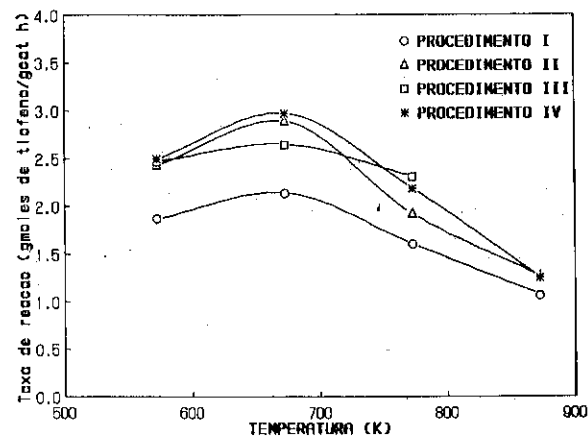


FIGURA 3 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E PROCEDIMENTOS DE SULFETAÇÃO SOBRE A ATIVIDADE CATALÍTICA

Os resultados experimentais do procedimento III* (ressulfetação após teste catalítico) são idênticos aos do procedimento III.

Observou-se que, independentemente do procedimento de ativação utilizado, nos instantes iniciais da reação (3 minutos) a atividade catalítica apresentava valores significativamente maiores do que aqueles obtidos para tempos de reação superiores a 1,0h. Este tipo de comportamento também foi observado por outros autores (3, 10, 11).

A influência do procedimento e da temperatura de sulfetação sobre a seletividade dos produtos formados Butano, 1-Buteno, trans-2-Buteno e cis-2-Buteno, (não sendo detectada a presença de Butadieno como produto de reação) é mostrada na figura 4.

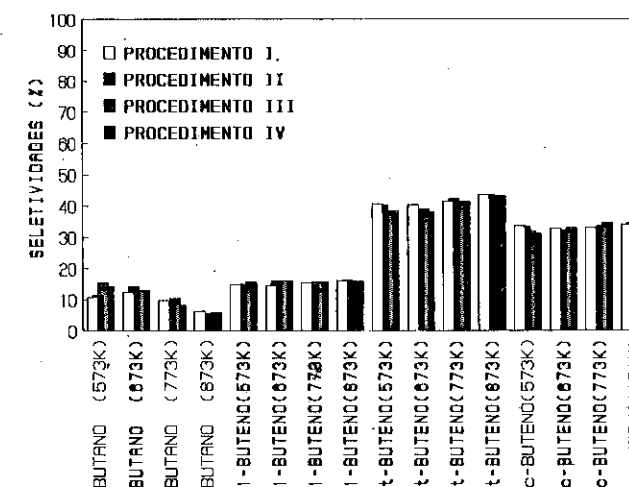


FIGURA 4 - INFLUÊNCIA DO PROCEDIMENTO E TEMPERATURA DE SULFETAÇÃO SOBRE A SELETIVIDADE DOS PRODUTOS

Observa-se na Figura 4, que o procedimento e a temperatura de sulfetação não afetam a seletividade dos produtos. No entanto, a seletividade do Butano decresce com a temperatura de sulfetação mais elevada de 873K.

As figuras 5.A e 5.B mostram os resultados de TPS para os procedimentos I e IV. Observa-se que no caso do procedimento IV há duas regiões distintas de consumo de H_2S (baixas e altas temperaturas), enquanto que para o procedimento I o consumo de H_2S ocorre somente na região de altas temperaturas. Os dois picos máximos observados a baixas temperaturas (296 e 350K) no procedimento IV,

não representam uma sulfetação das fases ativas, mas sim uma saturação dos sítios do suporte, já que não há formação de água.. Para os máximos observados nas regiões de temperaturas mais altas (540 e 600K no procedimento IV e 673K no procedimento I), os picos máximos vêm acompanhados da formação de água. Portanto, conclui-se que nestas regiões há a transformação das fases ativas.

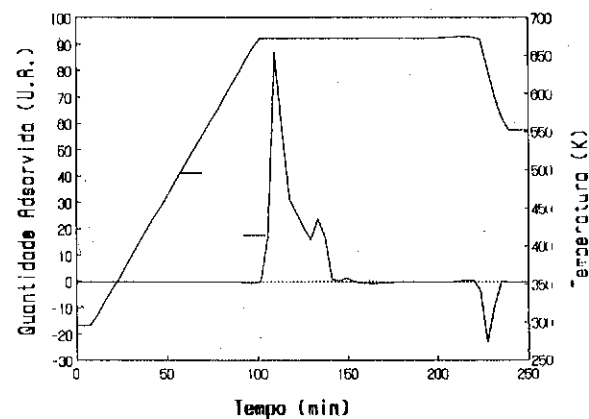


FIGURA 5.A - TPS DO PROCEDIMENTO I

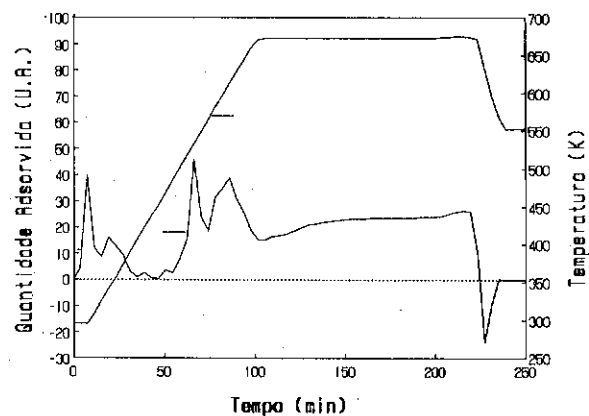


FIGURA 5.B - TPS DO PROCEDIMENTO IV

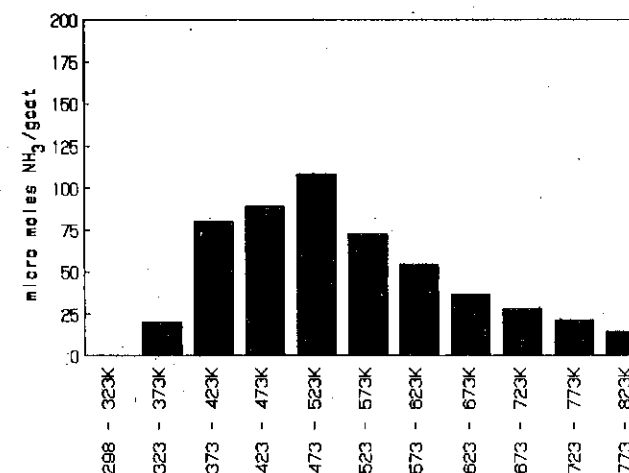


FIGURA 6 - DISTRIBUIÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS

A distribuição dos sítios ácidos, obtida pela técnica de TPD de NH₃ é apresentada na Figura 6. Observa-se que a maior parte dos sítios ácidos é formada por sítios fracos (36%) e intermediários (51,83%).

4. DISCUSSÃO

Observa-se pela Figura 3, que independentemente do procedimento de sulfetação utilizado, o comportamento catalítico é semelhante apresentando um máximo de atividade a $T_{Sulf} = 673K$.

Henriques (3), usando o mesmo catalisador NiMo/Al₂O₃, porém a reação de HDN da O-Toluidina como medida da atividade catalítica e uma mistura CS₂/H₂ como agente sulfetante, encontrou uma atividade máxima a $T_{Sulf} = 673K$. Estes resultados indicam que a atividade catalítica máxima é uma propriedade do catalisador e que depende, somente da temperatura de calcinação do suporte. Candia et alli. (12), obtiveram um deslocamento do máximo de atividade catalítica de $T_{Sulf} = 673K$ para $T_{Sulf} = 873K$ quando a temperatura de calcinação do suporte foi aumentada de 773K para 1023K. Este mesmo efeito foi também observado por Miciukiewicz e Massoth (13).

Para temperaturas de sulfetação maiores que 673K, a atividade catalítica decresce continuamente e este fenômeno está associado,

segundo análises de XPS efetuadas por Prada-Silvy e colaboradores(4), a diferentes efeitos : i) Sinterização do suporte ($T_{Sulf} > T_{Calc}$) e fases ativas, ii) Perda de promotor devido à formação de maiores quantidades da fase Ni_2S_3 e iii) Diminuição da concentração da fase MoS_2 . Os itens ii e iii têm como efeito global, a diminuição da fase NiMoS proposta por Topsoe et alli. (14) como sendo a responsável pela atividade catalítica.

Para temperaturas de sulfetação menores que 673K o catalisador não está totalmente sulfetado e por isso, sua atividade é menor, quando comparada com a sulfetação a 673K.

Da Figura 3, observa-se ainda que para os tempos de sulfetação empregados, o tratamento de pós-sulfetação (variação do gás usado no resfriamento desde T_{Sulf} até 553K) não afeta a atividade catalítica, ao passo que a etapa de pré-sulfetação conduz a alterações significativas em termos de atividade catalítica (procedimento I comparado com os demais). Esta diferença de atividade devido à etapa de pré-sulfetação, pode ser explicada pela análise dos espectros de TPS dos procedimentos I e IV. Vê-se pelas Figuras 5.A e 5.B, que o consumo de H_2S no procedimento I é bem menor que no procedimento IV e, conseqüentemente, a quantidade da fase ativa formada em I é menor do que aquela formada em IV, acarretando diferenças de atividade.

A diferença na quantidade de H_2S consumido nos procedimentos I e IV pode ser explicada, levando-se em conta que associado à drasticidade do procedimento I há o alto poder redutor da mistura sulfetante. Tais fatores possibilitam a formação de grandes quantidades de MoO_2 , composto que não é sulfetado a temperaturas inferiores a 1073K.

Observa-se ainda pela Figura 5.B que, no caso do procedimento IV, o tempo de ativação empregado não é suficiente para a transformação total das fases óxidos, já que ao final da etapa de sulfetação o consumo de H_2S ainda é significativo. Observa-se também que na etapa de pós-sulfetação, a quantidade de H_2S dessorvido é a mesma nos dois procedimentos, o que confirma que para os tempos de resfriamento empregados, esta etapa não afeta a atividade catalítica.

Yang e Satterfield (2), postularam a existência de dois tipos de sítios no catalisador $NiMo/Al_2O_3$ sulfetado. Os sítios do Tipo I, seriam vacâncias de enxofre associadas ao molibdênio e os sítios do

Tipo II seriam sítios ácidos de Bronsted. Sugerem que as vacâncias de enxofre seriam sítios para as reações de hidrogenação-desidrogenação, enquanto que os sítios ácidos de Bronsted teriam atividade para as reações de hidrogenólise, craqueamento e isomerização. É possível que os sítios do Tipo I possam ser convertidos em sítios do Tipo II pela presença de H_2S .

De acordo com essas hipóteses e os resultados da Fig.4, é provável que os sítios fracos e intermediários da Fig.6 estão associados aos sítios do Tipo I, enquanto que os sítios fortes estão associados aos sítios do Tipo II.

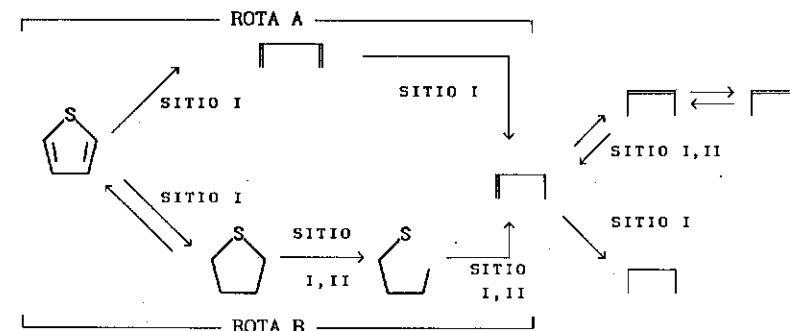


FIGURA 7 - MODELO DA REAÇÃO DE HDS DO TIOFENO²

O aumento da temperatura de sulfetação acima de 773K, provocaria, além dos efeitos de sinterização do suporte e perda da fase ativa e atividade catalítica conforme discutido, a redução das vacâncias de enxofre associadas ao molibdênio (sítios do Tipo I) por sua transformação em sítios do Tipo II. Este efeito, teria como consequência a mudança da rota da reação (A para B), com a diminuição da formação de Butano e, conseqüentemente, queda da sua seletividade. Tal efeito é mostrado na Figura 4.

A Figura 4 mostra ainda que as seletividades independem do procedimento de ativação e que para temperaturas de sulfetação menores ou iguais a 773K, permanecem constantes. Estes resultados indicam que para $T_{Sulf} < 773K$, a razão entre as taxas de hidrodessulfurização e hidrogenação permanecem constantes.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que a etapa de pré-sulfetação afeta de forma significativa a atividade catalítica, o mesmo não ocorrendo com a etapa de pós-sulfetação.

A temperatura de sulfetação afeta a estrutura e as propriedades do catalisador. O máximo da atividade ocorre a $T_{\text{sulf}} = 673\text{K}$ e esta temperatura não depende do procedimento de ativação, da mistura sulfetante ou da reação utilizada, dependendo somente da temperatura de calcinação do suporte.

A existência de dois tipos de sítios ativos é confirmada e temperaturas de sulfetação acima de 773K provocam a transformação dos sítios do tipo I em sítios do tipo II, com a conseqüente diminuição da capacidade de hidrogenação do catalisador.

As técnicas de TPS e TPD de NH_3 , afiguram-se como excelentes métodos de análise para a explicação e/ou previsão de resultados e sua vantagem é a simplicidade e rapidez de operação.

6. REFERÊNCIAS

- (1) Grange, P., Catalytic Hydrodesulfurization, Catal. Rev. Sci. Eng., **21** (47): 135-181, 1980.
- (2) Yang, S.H. & Satterfield, C.N., J.Catal., **81** (11): 168-178, 1984.
- (3) Prada-Silvy, R. et alli., In: 10th Ibero-American Symposium of Catalysis, Merida, 1986. Anais, Merida, 1986, p.407-417.
- (4) Candia, R. & Zeuthen, P. In: 10th Ibero-American Symposium of Catalysis, Merida, 1986. Anais, Merida, 1986, p.217-226.
- (5) Henriques et alli., Catal. Today, **5** (8): 443-450, 1989.
- (6) Baldanza, M.A.S., Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 1991
- (7) Maciver, D.S. et alli., J.Catal., **2** (16): 485-500, 1963.
- (8) Sedran, U.A. & Figoli, N.S., Appl. Catal., **19** (21): 317-336, 1985.
- (9) Berteu, P. & Delmon, B., Catal.Today, **5** (17): 121-135, 1989.
- (10) Pereira, E. B., Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 1982.
- (11) Morooka, S. & Hamrin Jr., E., Chem.Eng.Sci., **32** (9): 125-133, 1977.

(12) Candia, R. et alli., In: 9th Ibero-American Symposium of Catalysis, Lisboa, 1984. Anais, Lisboa, 1984, p.407-417.

(13) Miciukiewicz, J. & Massoth, F.E., J.Catal., **119**, (3): 531-533, 1989.

(14) Topsoe, H. et alli., J.Catal., **68** (21): 453- 463, 1981.

CARACTERIZAÇÃO DA FORMA SULFETADA DE CATALISADORES DE Ni, W E
Ni-W/Al₂O₃ POR QUIMISSORÇÃO DE OXIGÊNIO

- Alexandre M. Stumbo¹
- Martin Schmal
- Guilherme L. M. de Souza²
- Arnaldo C. Faro Jr.

RESUMO

Investigou-se o efeito da composição de catalisadores de Ni, W e Ni-W suportados em alumina sobre a capacidade de quimissorção de O₂ de sua forma sulfetada, empregando-se os métodos de pulsos (333 K) e análise frontal (195 K). Verificou-se uma correlação linear entre os resultados de ambos os métodos, indicando que medem o mesmo tipo de sítio na superfície. O comportamento dos consumos de O₂ em função da composição dos catalisadores pode ser explicado admitindo-se que diferentes fases na forma sulfetada dos catalisadores tenham diferentes densidades de vacâncias aniônicas. Uma espécie de níquel em coordenação octaédrica na superfície da alumina, identificada na forma óxido dos catalisadores, parece dar origem predominantemente a sulfeto de níquel disperso, na forma sulfetada. Uma outra espécie de níquel octaédrico, em interação com o tungstênio na forma óxido, parece originar predominantemente uma fase mista Ni-W-S na forma sulfetada.

ABSTRACT

The effect of the composition of alumina-supported Ni, W and Ni-W catalysts on the oxygen chemisorption capacity of their sulphided form was investigated using dynamic pulse chemisorption (333 K) and frontal analysis (195 K) methods. A linear relationship between the results of both methods was observed, indicating that they measure essentially the same type of sites. The effect of composition on O₂ uptake could be explained by assuming that different sulphided species have different densities of anionic vacancies. An octahedrally coordinated Ni species dispersed on the alumina surface in the oxide form seems to originate a dispersed nickel sulphide phase after sulphidation. Another octahedrally coordinated Ni species which interacts with tungsten in the oxide form seems to originate predominantly a mixed Ni-W-S sulphided phase.

1. INTRODUÇÃO

Catalisadores de Ni-W/Al₂O₃ são por vezes empregados no hidrotratamento do petróleo e seus derivados, principalmente em processos nos quais necessita-se de elevada atividade de hidrogenação, tais como os destinados à hidrodessnitrogenação (HDN) e saturação de aromáticos (1-4).

A quimissorção de oxigênio vem sendo utilizada no estudo destes catalisadores, geralmente buscando informações a respeito de sua estrutura ou correlacionar a quantidade adsorvida com a atividade para reações de

¹ COPPE/UFRJ, Programa de Engenharia Química

² PETROBRÁS/CENPES, Divisão de Catalisadores

interesse. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura refere-se a catalisadores que contêm molibdênio, tanto na forma reduzida (e.g. 5,6), como na sulfetada (e.g. 7,8). Mais recentemente, esta técnica começou a ser empregada na caracterização de catalisadores à base de tungstênio, na forma sulfetada (9-11).

A diversidade de técnicas e condições operacionais empregadas nas análises e as diferenças nos procedimentos de pré-tratamento dos catalisadores têm dado origem a controvérsias, principalmente no que diz respeito a correlações entre os resultados de quimissorção e os de atividade catalítica (7, 9, 11-18).

Recentemente, investigamos o efeito da composição de catalisadores de Ni, W e Ni-W suportados em alumina sobre a natureza das espécies presentes na forma óxido destes catalisadores (19). A associação de resultados de termorredução programada, espectroscopia de refletância difusa e difração de raios X permitiu a identificação de diversas espécies de níquel, cujas proporções variavam em função de sua composição (teor de W e proporção Ni/W).

No presente trabalho, estudamos as mesmas séries de catalisadores, sob o ponto de vista do efeito de sua composição sobre a capacidade de quimissorção de O₂ da forma sulfetada, relacionando os resultados obtidos aos de caracterização da forma óxido.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Catalisadores

Foram estudadas duas séries de catalisadores de Ni-W/Al₂O₃, cada uma com um teor de W (21,7 e 32,2% WO₃ em peso em relação ao suporte) e teores de Ni tais que cobrissem a faixa de razões atômicas Ni/W de 0 a 2,0. Foi preparada uma série de três catalisadores de Ni/Al₂O₃ com teores que abrangessem a faixa empregada nos catalisadores de Ni-W. A composição dos catalisadores, bem como sua área específica determinada pelo método BET, estão indicadas na tabela I. A nomenclatura de cada catalisador é composta pelos símbolos dos metais que este contém, seguidos de números que são os percentuais mássicos do óxido correspondente em relação à alumina.

Os métodos de preparo são descritos em detalhe nas refs. 19 e 20.

TABELA I - Composição (% em peso) e área específica (m²/g).

CATALISADOR	%WO ₃ p/p ³	%NiO p/p	Ni/W (base atômica)	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g).
W21,7	21,7	0	0	199
Ni2,6-W21,7	21,3	2,1	0,3	191
Ni5,1-W21,7	20,9	4,0	0,6	185
Ni7,5-W21,7	20,5	5,9	0,9	182
Ni9,7-W21,7	20,1	7,8	1,2	173
Ni15,2-W21,7	19,1	12,3	2,0	162
W32,2	32,2	0	0	165
Ni4,4-W32,2	31,2	3,0	0,3	150
Ni8,4-W32,2	30,3	5,9	0,6	146
Ni12,1-W32,2	29,5	8,5	0,9	152
Ni15,5-W32,2	28,6	11,1	1,2	138
Ni2,6	0	2,6	-	223
Ni8,4	0	8,4	-	201
Ni15,5	0	15,5	-	181

2.2. Quimissorção de oxigênio

As análises de quimissorção de oxigênio, em amostras de catalisador na forma sulfetada, foram feitas pelos métodos de pulsos e frontal.

Os experimentos de quimissorção em pulsos foram conduzidos a 333 K, empregando-se massa de 0,7g de catalisador (base forma óxido seca), sob fluxo de He de 50ml/min. O volume dos pulsos de O₂ era de 0,125cm³.

Os experimentos de quimissorção pelo método frontal foram conduzidos a 195 K (banho de gelo seco/acetona), com massa de 1,5g de catalisador, empregando-se um fluxo de 20ml/min de uma mistura contendo 5,11% de O₂ em He. O tempo de purga com inerte, antes da medida da quimissorção reversível, era igual ao de passagem da mistura sobre o catalisador para medida da quimissorção total.

O mesmo procedimento de sulfetação e pré-tratamento foi empregado nos métodos de pulsos e frontal. O catalisador era inicialmente tratado com He a 423 K, por 30min, para remoção de umidade. A seguir era aquecido de 423 a 673 K sob mistura de 5% de H₂S em H₂ para sulfetação e mantido nesta condição por 2 horas. Finalmente, era purgado com He a 673 K, por uma hora, para remoção do H₂ adsorvido, e resfriado à temperatura ambiente sob fluxo de H₂.

Maiores detalhes sobre a aparelhagem, purificação dos gases empregados e procedimento são encontrados na ref. 20.

3. RESULTADOS

Nos experimentos de quimissorção de oxigênio em pulsos a 333 K, com

as amostras de catalisadores, verificou-se que, após a estabilização da intensidade dos pulsos eluídos, as áreas correspondentes eram inferiores em cerca de 10% às obtidas em testes em branco, com o reator vazio ou recheado com inerte. Isto indica a ocorrência de dois processos simultâneos de consumo de oxigênio: um deles rápido e limitado, levando ao consumo total dos primeiros pulsos de O₂ injetados, e outro lento e contínuo, levando ao consumo parcial dos pulsos seguintes. Nos resultados da técnica de pulsos mostrados adiante, considerou-se apenas o consumo de O₂ no processo rápido, por motivos que serão explicados na discussão subsequente. Medidas com o suporte de alumina empregado no preparo dos catalisadores, submetida ao mesmo tratamento de sulfetação que estes, não revelaram qualquer consumo mensurável de oxigênio.

As séries de catalisadores W/Al₂O₃ e Ni-W32,2 foram também submetidas a medidas de quimissorção de O₂, pelo método frontal, a 195 K. Verificou-se, em todos os casos, a ocorrência tanto de quimissorção irreversível, como de reversível. O consumo reversível foi sempre pequeno (0,5 a 1,0 umol de O₂/g de catalisador) e independente da composição. Nos resultados mostrados adiante, considerou-se apenas a quimissorção irreversível. O suporte de alumina, submetido às mesmas condições de pretratamento e análise, apresentou pequeno consumo de O₂, tanto irreversível (0,3 umol/g) como reversível (0,7 umol/g). Estes foram devidamente subtraídos dos consumos dos catalisadores.

A figura 1 mostra a correlação entre as medidas de quimissorção de oxigênio pelos métodos de pulsos e frontal. Observa-se que o consumo de O₂ pelo método de pulsos foi cerca de três vezes o medido pelo método frontal. Porém, apesar da grande diferença entre as condições dos dois tipos de experimento, obteve-se uma boa correlação linear entre os resultados. Os resultados apresentados aqui por diante referem-se a medidas pela técnica de pulsos.

A variação do consumo de O₂ com o teor de tungstênio, na série de catalisadores W/Al₂O₃, é mostrada na figura 2. A figura 3 mostra a variação de consumo com o teor de níquel, nas séries que continham este elemento.

Observa-se, da figura 2, que o consumo de O₂ varia quase linearmente entre 5 e 20% de WO₃, tendendo a estabilizar-se para teores de WO₃ acima de 20% em peso. Curiosamente, a porção linear da curva não extrapola para a origem, sendo o consumo de O₂ bastante pequeno para o catalisador com 5% de WO₃. Esta amostra comportou-se de maneira diferente frente à sulfetação: enquanto as demais, após este processo, apresentaram a colo-

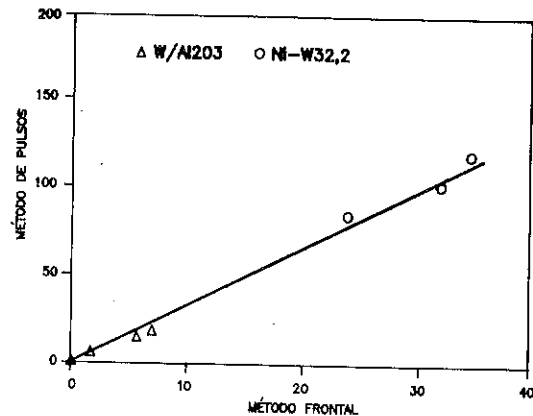


FIGURA 1 - Comparação entre os consumos de O_2 nos métodos de pulsos (333 K) e frontal (195 K).

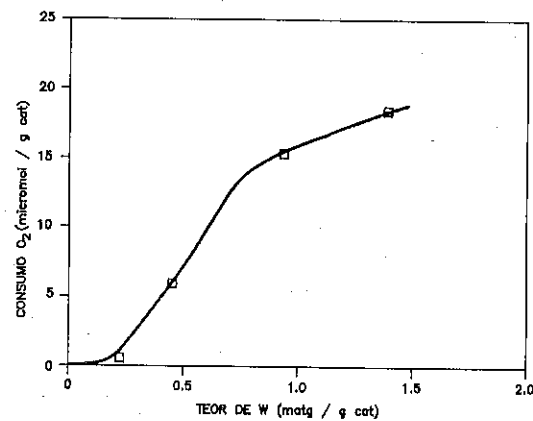


FIGURA 2 - Variação do consumo de O_2 com o teor de W pelo método de pulsos na série de catalisadores de W/Al_2O_3 .

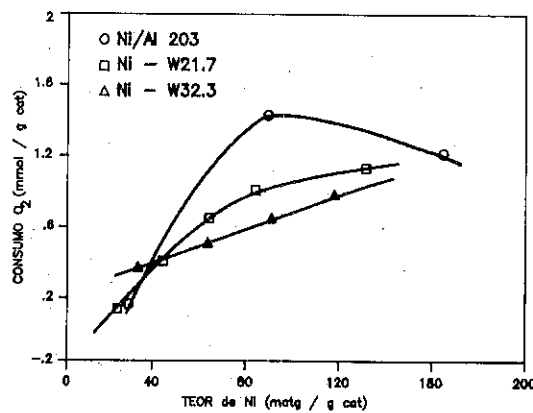


FIGURA 3 - Variação do consumo de O_2 com o teor de níquel pelo método de pulsos nas séries Ni e $Ni-W/Al_2O_3$.

ração negra característica do sulfeto de tungstênio, o catalisador W5 apresentou coloração amarelada, indicando sulfetação incompleta.

A figura 3 mostra que, nos catalisadores que contêm níquel, o consumo de oxigênio é predominantemente associado à presença deste elemento. Na série de catalisadores de Ni/Al_2O_3 , observa-se um máximo de consumo para o catalisador Ni8,4. Na série de catalisadores Ni-W_{21,7}, o consumo de O_2 cresce, inicialmente, quase linearmente com o teor de níquel, mas depois tende a se estabilizar. Na série Ni-W_{32,2}, o aumento de consumo foi essencialmente linear em toda a faixa de teores de níquel estudada. Para teores intermediários de níquel, o consumo de O_2 decresceu com o aumento do teor de tungstênio nos catalisadores.

4. DISCUSSÃO

4.1. Significado dos dados de quimissorção de oxigênio:

Ao serem escolhidas as condições em que são feitos experimentos de quimissorção de oxigênio, é importante assegurar que esta seja um fenômeno essencialmente superficial, evitando-se oxidação no interior das partículas de sulfeto. Quando há contacto mais prolongado (de pelo menos alguns minutos) entre a amostra e o gás, como nos métodos estáticos e nos dinâmicos onde se utilizam fluxos de mistura O_2 /inerte (caso da análise frontal), é necessário empregar temperaturas mais baixas.

No caso do método de pulsos, como o tempo de contacto entre a amostra e o oxigênio é, geralmente, apenas da ordem de alguns segundos, é possível, mesmo empregando-se temperaturas mais elevadas, obter-se uma interação essencialmente superficial. Diversos estudos de variação do consumo de O_2 com a temperatura, realizados com catalisadores de Mo (15), Ni (16) e Ni-W (9), na forma sulfetada, suportados em alumina, mostram que, em nenhum dos casos, em temperaturas até 353 K, foi detectada a formação de sulfatos, liberação de SO_2 ou alteração na coloração das amostras, que são indícios de oxidação dos catalisadores.

No entanto, geralmente se observa, neste tipo de experimento, como também verificado em nosso trabalho, que após o consumo total dos primeiros pulsos de oxigênio, segue-se um período, que pode durar diversas horas, no qual o consumo de O_2 é pequeno (8,9,12-14,15-17). Este consumo lento é indicativo de oxidação subsuperficial lenta, devido à difusão de pequenas quantidades de O_2 para o interior das partículas de sulfeto. Esta oxidação, que não está associada a um processo superficial, deve ser descontada do consumo total de oxigênio, para evitar distorção dos resultados.

Admite-se geralmente que a quimissorção de oxigênio em sulfetos está associada à existência de vacâncias aniônicas em sua superfície (e.g.12-14,21-23). Em nosso trabalho, as condições de sulfetação e pretratamento dos catalisadores foram as mesmas, tanto quando se utilizou o método de pulsos como a técnica frontal. Portanto, o número e qualidade das vacâncias aniônicas geradas terá sido o mesmo em ambos os casos. Como explicar, então, que o consumo de O_2 no método de pulsos tenha sido cerca de três vezes superior ao obtido com o método frontal? Por outro lado, a correlação linear obtida entre ambos os métodos indica que medem essencialmente o mesmo tipo de sítio.

Isto pode ser entendido admitindo-se a existência de um processo ativado que ocorra a partir de oxigênio quimissorvido em vacâncias aniônicas, levando a consumo adicional de oxigênio na temperatura mais elevada da técnica de pulsos. Este processo pode ser a oxidação de átomos de enxofre vizinhos a estas vacâncias: BÄHL e colaboradores (23), trabalhando com monocristais de MoS_2 ; observaram que os planos laterais, nos quais supõe-se estarem localizadas preferencialmente as vacâncias aniônicas neste tipo de sulfeto, oxidavam-se muito mais rapidamente do que os basais. Se, por um lado, a oxidação da massa dos cristais de sulfeto é lenta nas condições do método de pulsos, por outro, a de átomos reativos nas vizinhanças de vacâncias aniônicas pode ser muito mais rápida.

Desta forma, ambos os métodos devem medir consumos proporcionais, porém não necessariamente iguais, à concentração de vacâncias aniônicas nos sulfetos.

Para um determinado sulfeto, a concentração de vacâncias aniônicas pode ser considerada proporcional à dispersão do material. Note-se, no entanto, que diferentes sulfetos podem ter diferentes densidades de vacâncias sob as mesmas condições de tratamento. Portanto, em catalisadores complexos do tipo estudado no presente trabalho, nos quais podem coexistir diversas espécies de sulfeto, o consumo de O_2 na quimissorção não pode ser, de forma generalizada, tomado como medida de dispersão das fases suportadas.

4.2. Correlação com a caracterização da forma óxido dos catalisadores:

Os experimentos de quimissorção com os catalisadores da série W/Al_2O_3 evidenciaram um consumo muito baixo de oxigênio para o catalisador W5. Isto se deve, provavelmente, à dificuldade de sulfetação, evidenciada pela coloração amarela deste catalisador após tratamento com H_2S/H_2 , de espécies de tungstênio altamente dispersas, em forte interação com o suporte, presentes em catalisadores com baixos teores do elemento.

Na faixa de 5 a 20% de WO_3 , o tungstênio adicionado se dispersa de modo uniforme sobre o suporte, uma vez que se observa um aumento linear do consumo de O_2 . A estabilização do consumo para altos teores de tungstênio resulta da perda de dispersão da fase sulfetada: o difratograma de raios X da forma óxido do catalisador W32,2 demonstra a presença de WO_3 mássico (19), que deve-se transformar em cristais grandes de WS_2 durante a sulfetação.

Da mesma forma, pode-se interpretar a queda de consumo de O_2 para o maior teor de níquel, na série Ni/Al_2O_3 , como indicativa de perda de dispersão do sulfeto de níquel, em consonância com os resultados de difração de raios X, que demonstraram a presença de óxido de níquel mássico na forma óxido da amostra Ni15,5 (19).

Em nosso trabalho anterior (19), demonstramos que, na forma óxido, o níquel pode encontrar-se na subsuperfície do suporte, formando uma fase tipo espinélio (Ni_t), pode estar numa fase dispersa em interação com o suporte (Ni_{O_2}), pode formar cristais de NiO mássico ou interagir com o tungstênio, sob a forma de um complexo superficial $Ni-W$ (Ni_{O_1}). Após a sulfetação em condições normais, a fase tipo espinélio não se altera, pois seus átomos de níquel são inacessíveis. As demais espécies podem dar origem a sulfeto de níquel, em vários graus de dispersão, e a uma fase "Ni-W-S", semelhante à fase "Co-Mo-S" proposta pelo grupo de TOPSOE (e.g.24), na qual átomos do metal do grupo VIII localizam-se sobre as bordas laterais de cristalitos hexagonais do sulfeto do metal do grupo VI.

Admitindo-se a hipótese de que esta fase mista tenha menor densidade de vacâncias do que o sulfeto de níquel, poder-se-ia explicar porque o consumo de O_2 é maior, para teores intermediários de Ni, na série Ni/Al_2O_3 do que nas séries Ni-W: os catalisadores Ni-W com teor de níquel correspondente têm parte do Ni comprometido na fase Ni-W-S, que consumiria menor quantidade de O_2 do que as pequenas partículas de sulfeto de níquel dispersas sobre a superfície do suporte, que devem ser a espécie predominante na amostra Ni8,4. Isto não é verdade no caso dos menores teores de níquel, devido à predominância, no catalisador Ni2,6, da espécie subsuperficial Ni_t , que não pode ser sulfetada e não foi observada nos catalisadores Ni-W de teor de níquel equivalente (19).

A proposição da fase Ni-W-S apresentar menor densidade de vacâncias do que o sulfeto de níquel encontra respaldo nas idéias de CHIANELLI e colaboradores (25,26) de que a força da ligação metal-enxofre neste tipo de fase mista seja intermediária entre as correspondentes aos sulfetos puros. A densidade de vacâncias deve estar inversamente relacionada à força da ligação metal-enxofre. Note-se que os consumos de O_2 na série

W/Al₂O₃ foram muito inferiores aos obtidos na série Ni/Al₂O₃, o que está em consonância com esta idéia, já que a força da ligação W-S é muito maior do que a da ligação Ni-S, como se pode depreender dos calores de formação dos sulfetos destes metais (62 Kcal/mol para o WS₂ e 17,2 Kcal/mol para o Ni₂S₃).

Em nosso estudo anterior da forma óxido dos catalisadores (19), verificamos que, nos menores teores de níquel de ambas as séries Ni-W, predomina a espécie de níquel Ni₀₁, na qual o níquel está em interação com o tungstênio. À medida que aumenta o teor de níquel, passa a ter importância, na série Ni-W21,7, a espécie Ni₀₂, na qual o níquel interage com o suporte, enquanto, na série NiW-32,2 continua a predominar a espécie Ni₀₁.

Admitindo-se a hipótese de maior densidade de vacâncias no sulfeto de níquel, este comportamento parece ter um paralelo na forma sulfetada dos catalisadores. Para os menores teores de níquel, os consumos de O₂ foram similares, o que pode ser entendido se a espécie Ni₀₁, predominante em ambas as séries, dá origem à fase Ni-W-S. Para os teores intermediários de níquel, o consumo de O₂ foi maior na série Ni-W21,7, o que pode ser explicado se a espécie Ni₀₂, predominante nesta série para estes teores de níquel, dá origem a sulfeto de níquel disperso sobre o suporte. A partir de um teor de cerca de 0,8 matg Ni/g de catalisador, o crescimento do consumo de O₂ na série Ni-W21,7 deixa de ser linear, o que provavelmente se deve a decréscimo de dispersão do sulfeto de níquel: no difratograma de raios X da forma óxido da amostra Ni15,5-W21,7 observou-se a presença de NiO mássico (19). Já na série Ni-W32,2, não se observou NiO mássico, mesmo para o teor mais elevado de níquel (15,5%), a espécie Ni₀₁ foi sempre predominante e, correspondentemente, o consumo de O₂ na forma sulfetada cresceu linearmente em toda faixa de teores de níquel estudada.

5. CONCLUSÕES

Apesar da grande diferença de condições operacionais (temperatura, tempo de contacto e pressão parcial de oxigênio), observou-se uma boa correlação linear entre os resultados obtidos nos experimentos de quimisorção de O₂ pelos métodos de pulsos e frontal, indicando que ambos medem essencialmente o mesmo tipo de sítio nos catalisadores estudados. No entanto, os consumos de O₂ pelo método de pulsos foram cerca de três vezes superiores aos obtidos no método frontal, possivelmente em função da oxidação de átomos reativos na vizinhança de vacâncias aniônicas, provocando consumo adicional de O₂ nas condições dos experimentos de pulsos (maior

temperatura).

O comportamento dos consumos de O₂ em função da composição dos catalisadores pode ser explicado admitindo-se que uma fase mista tipo Ni-W-S tenha menor densidade de vacâncias do que a fase WS₂.

Os resultados sugerem a existência de um paralelismo entre as espécies presentes nas formas óxido e sulfetada dos catalisadores. Assim, catalisadores em cuja forma óxido observou-se NiO ou WO₃ mássico produziram consumos de O₂ relativamente baixos na forma sulfetada, indicando que cristais grandes destes óxidos produzem uma forma sulfetada de baixa dispersão. Uma espécie de níquel em coordenação octaédrica na superfície do suporte de alumina, identificada na forma óxido dos catalisadores, parece dar origem predominantemente a sulfeto de níquel disperso na forma sulfetada. Uma outra espécie de níquel octaédrico, esta em interação com o tungstênio na forma óxido, parece originar predominantemente uma fase mista Ni-W-S na forma sulfetada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KATZER, J.R. & SIVASUBRAMANIAN, *Catal. Rev.-Sci.Eng.*, 20(2): 155-208, 1979.
2. GRANGE, P., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 21(1): 135-181, 1980.
3. HO, T.C., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 30(1): 117-160, 1988.
4. *Catalytic Hydrotreatment on Alumina Supported Ni-W Sulphides*, Breyse, M. et alii (Eds.), Amsterdam, Elsevier, 1988, 142 p.
5. MILMANN, W.S. & HALL, W.K., *J. Catalysis*, 59: 311-313 (1979).
6. NAG, N.K., *J. Catalysis*, 92: 432-437 (1985).
7. BURCH, R. & COLLINS, A., *Appl. Catalysis*, 17: 273-308 (1985).
8. BODRERO, T.A. & BARTHOLOMEW, C.H., *J. Catalysis*, 84: 145-155 (1983).
9. DUCHET, J.C. et alii, *Catal. Today*, 4: 71-96 (1988).
10. RAMANATHAN, K. & WELLER, S.W., *J.Catalysis*, 95: 249-259 (1985).
11. LIU, Y. et alii, *Bull.Soc.Chim.Belg.*, 93: 627-634 (1984).
12. TAUSTER, S.J. et alii, *J. Catalysis*, 63: 515-519 (1980).
13. TAUSTER, S.J. & RILEY, K.L., *J. Catalysis*, 67: 250-251 (1981).
14. TAUSTER, S.J. & RILEY, K.L., *J. Catalysis*, 70: 230-232 (1981).
15. BACHELIER, J. et alii, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90: 1301-1309 (1981).
16. BACHELIER, J. et alii, *J. Phys. Chem.*, 84: 1925-1928 (1980).
17. BACHELIER, J. et alii, *J. Catalysis*, 87: 283-291 (1984).
18. NAG, N.K., *Appl. Catalysis*, 41: 165-176 (1988).
19. STUMBO, A.M. et alii, in: *Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, 12, Anais. Rio de Janeiro, 1990, v.2, p.613.
20. STUMBO, A.M., Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 1990.
21. NAG, N.K. et alii, *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, 81: 1655-1667 (1985).
22. ZMIERCZAC, W. et alii, *J. Catalysis*, 77: 432-438 (1982).
23. BAHL, O.P. et alii, *Proc. Royal Soc. London Ser. A*, 306: 53 (1968).
24. TOPSOE, H. & CLAUSEN, B.S., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26: 395-420 (1984).
25. PECORARO, T.A. & CHIANELLI, R.R., *J. Catalysis*, 67: 430-445 (1981).
26. CHIANELLI, R.R. et alii, *J.Catalysis*, 86: 226-230 (1984).

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES
Mo/KY NA ATIVIDADE DE HDS E HDN

. J.L. ZOTIN 2
. M. CATTENOT 1
. J.L. PORTEFAIX 1
. M. BREYSSE 1

RESUMO - Estudou-se a influência do método de preparo de catalisadores Mo/KY na atividade de HDS e HDN. Foram preparados três catalisadores utilizando-se os métodos de decomposição de hexacarbonila de molibdênio, impregnação com heptamolibdato de amônio e adsorção de vapor de MoCl_5 . A análise XPS indica a formação de uma estrutura do tipo MoS_2 e uma boa distribuição do metal dentro da zeólita. O catalisador preparado por decomposição de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mostrou-se mais ativo nas reações de HDS do tiofeno e hidrogenação da piridina que aqueles preparados através dos demais métodos. As diferenças de atividade são interpretadas em termos da dispersão da fase ativa dentro da zeólita.

ABSTRACT - The influence of the preparation method of Mo/KY sulphided catalyst on their activities for the HDS and HDN reactions was studied. Three catalysts were prepared by $\text{Mo}(\text{CO})_6$ decomposition, ammonium heptamolybdate wetness impregnation and MoCl_5 vapor adsorption. The XPS analysis of the catalysts shows the formation of a MoS_2 type structure and the good distribution of the metal within the zeolite after sulphidation, for all the samples. When tested in HDS of thiophene and hydrogenation of pyridine, the ex- $\text{Mo}(\text{CO})_6$ catalyst was more active than those prepared by the other methods. This is attributed to differences in the dispersion of the molybdenum sulphide in the zeolite.

1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores contendo metais de transição suportados em zeólitas têm sido estudados por diversos laboratórios¹⁻⁴ em função das propriedades interessantes apresentadas por estes sólidos (alta área específica, estrutura bem definida, facilidade de modificação das propriedades ácidas, entre outras) e, também, da possibilidade de obter o metal altamente disperso no suporte.

Entretanto, os catalisadores à base de sulfetos metálicos suportados em zeólitas são relativamente pouco estudados⁵⁻¹², embora

1 - Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC) - CNRS

2 - Petrobrás/Cenpes - Doutorado do IRC

possam eventualmente ser empregados como catalisadores em reações de hidrotratamento (HDT) e conversão do gás de água^{5,9,12,13}. A utilização de catalisadores à base de molibdênio, promovidos ou não por níquel/cobalto, no HDS do tiofeno tem sido estudada por diversos autores^{5-7,10}. A presença de uma fase mista $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}$, semelhante àquela encontrada nos catalisadores suportados em alumina, é empregada para explicar o efeito de sinergia observado em alguns casos^{9,7}.

O método de preparo e o precursor escolhidos influem diretamente nas propriedades catalíticas de catalisadores Mo/zeólita. Ezzamarty et alii¹⁴ observaram que a impregnação pelo método do ponto úmido, geralmente utilizada com outros suportes, leva à acumulação do Mo na superfície das partículas de zeólita, enquanto que a troca iônica com MoO_2^{2+} possibilita uma melhor distribuição do metal. Entretanto, este método ocasiona uma ligeira desaluminização da zeólita devido à acidez da solução de troca. A decomposição de hexacarbonila de molibdênio pode conduzir a catalisadores mais ativos no HDS do tiofeno que os preparados por impregnação^{5,15}. A adsorção de vapor de MoCl_5 pode levar a troca iônica do Mo quando zeólitas ácidas são empregadas como suporte, mas a formação de HCl ocasiona uma perda de cristalinidade do suporte¹⁶.

Entretanto, embora existam alguns estudos relacionados às propriedades dessulfurantes de catalisadores Mo/zeólita, o comportamento dos mesmos em reações de HDN é ainda desconhecido.

Assim, com o objetivo de analisar o comportamento do sulfeto de molibdênio suportado em zeólita nas reações de HDT, três catalisadores Mo/KY preparados por métodos diferentes foram caracterizados por XPS e avaliados nas reações de HDS do tiofeno e de conversão da piridina.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação dos Catalisadores

Utilizou-se uma zeólita KY como suporte pois verificou-se que, para catalisadores à base de sulfeto de rutênio, obtém-se melhores atividades e estabilidades em reações de HDS e HDN que zeólitas HY e Nay¹². Assim, manteve-se o mesmo suporte para os catalisadores à base

de Mo. A zeólita KY foi obtida através de troca iônica com solução de KNO_3 a partir de uma zeólita NaY Grande Paroisse com razão Si/Al de 2,5.

Foram preparados três catalisadores por adsorção de vapor de MoCl_5 , impregnação com heptamolibdato de amônio (H.M.A.) e adsorção de vapor de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ segundo as metodologias descritas abaixo.

MoCl_5 - A zeólita previamente calcinada à 673K foi misturada à quantidade desejada de MoCl_5 em atmosfera inerte e, em seguida, aquecida à 673K durante 10h em corrente de nitrogênio seco. O sólido assim obtido, de coloração verde clara, foi sulfetado com uma mistura $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ a 15% à 673K durante 4h.

H.M.A. - A zeólita foi impregnada pelo método do ponto úmido com uma solução de H.M.A. recentemente preparada. Após secagem à 393K, o catalisador foi calcinado à 823K durante 4h. A sulfetação desta amostra seguiu as mesmas condições descritas acima.

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ - Nesta preparação, utilizou-se o método descrito por Okamoto et alii⁵, com algumas modificações. Preparou-se inicialmente uma mistura do complexo e da zeólita (pré-tratada sob vácuo à 673K) em atmosfera inerte, a qual foi em seguida degasada à temperatura ambiente durante 10 min. Uma vez fechado o reator, a adsorção foi conduzida à 343K durante 16h. Este procedimento possibilitou obter uma adsorção homogênea do hexacarbonila de molibdênio na zeólita. O complexo foi em seguida parcialmente decomposto através de um tratamento sob vácuo à 373K durante 1h, tomando a cor laranja escura. Sempre ao abrigo do ar, este sólido foi sulfetado em reator contínuo com H_2S puro à 373K durante 1h seguido de um novo tratamento sob vácuo à 673K.

Um catalisador de Mo suportado em alumina (Mo=9,2%p) fornecido pelo IFP foi tomado como referência para comparação de atividades de HDS e HDN. O procedimento de sulfetação desta amostra foi o mesmo empregado com o catalisador ex-HMA.

2.2 - Caracterização

As superfícies específicas dos catalisadores foram determinadas pelo método BET, embora este procedimento deva ser empregado com certa

precaução a sólidos de estrutura microporosa. Os teores de Mo foram determinados por absorção atômica.

Os espectros XPS foram obtidos com um equipamento HP5950A utilizando uma fonte AlK de 1486,6 eV. As energias de ligação do Al 2p, Mo 3d, S 2p e O 1s foram medidas em relação àquela do Si 2p de 102,5 eV; as superfícies das bandas foram corrigidas pelas respectivas seções de fotoionização.

2.3 - Atividade Catalítica

A atividade de HDS do tiofeno foi medida à 623K, 101,5kPa de pressão total e em presença de 2,54kPa do reagente. A conversão da piridina foi conduzida à 573K e 2,0MPa de pressão total em presença de 27kPa do reagente e 67kPa de H_2S . Maiores detalhes dos equipamentos e das metodologias empregados nestes testes podem ser obtidos nas Ref. 12 e 17.

3. RESULTADOS

A análise química dos catalisadores sulfetados (Tabela 1) indica que, embora os teores de Mo sejam próximos, os teores de enxofre observados são relativamente diferentes. Encontraram-se valores para a relação S/Mo entre 2,4 e 4,2, superiores ao valor estequiométrico esperado de 2, indicando, provavelmente, a condensação de enxofre elementar durante a sulfetação. Estes resultados foram confirmados pela análise XPS.

Tabela 1 - Análise Química e Área Específica

Precursor	Mo (%p)	S (%p)	S/Mo	Área Específica (m^2/g)	
				não sulf.	sulfetado
MoCl_5	7,2	6,7	2,8	232	263
H.M.A.	6,7	9,9	4,4	544	441
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	7,3	5,9	2,4		424

Todos os catalisadores apresentam uma perda de área específica em relação à zeólita original ($600 \text{ m}^2/\text{g}$), sendo mais pronunciada para a amostra ex- MoCl_5 . A espectroscopia no infravermelho (feita com pastilhas a 1% em KBr) revela uma perda de cristalinidade em relação à

zeólita KY para este catalisador, o que poderia explicar a perda de área acentuada.

Os espectros XPS do Mo 3d dos catalisadores não sulfetados e do Mo 3d e S 2s após a sulfetação são apresentados, respectivamente, nas Figuras 1 e 2. O espectro correspondente ao catalisador não sulfetado preparado com $\text{Mo}(\text{CO})_6$ foi obtido após a decomposição parcial do complexo.

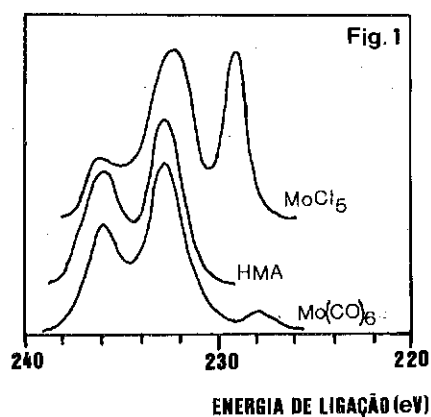


Fig. 1 - Espectro XPS do Mo 3d de catalisadores Mo/KY não sulfetados

Analisando a Fig. 1, verifica-se que, no catalisador preparado com MoCl_5 , o metal se apresenta principalmente sob a forma de Mo(IV) com uma energia de ligação (E.L.) do Mo $3d_{5/2}$ de 229,3 eV^{5,18-20} ao lado de espécies mais oxidadas em menores proporções. Nos demais catalisadores, obtém-se principalmente o Mo(VI) (E.L. entre 232,0 e 232,2 eV). A presença de Mo(VI) na amostra preparada por decomposição de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ pode ser explicada pela oxidação do complexo pelo ar pois, devido à inexistência de câmara de pré-tratamento no aparelho XPS utilizado, as amostras foram expostas ao ar durante um curto período de tempo. O pequeno pico a 228,3 eV indica que ainda resta uma pequena quantidade de Mo(0) neste catalisador.

A sulfetação atenua as diferenças entre os catalisadores (Fig. 2), o molibdênio se apresentando principalmente sob a forma Mo(IV) (E.L.

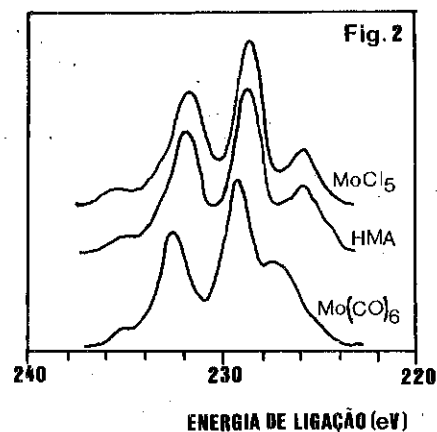


Fig. 2 - Espectro XPS do Mo 3d e do S 2s de catalisadores Mo/KY sulfetados.

entre 228,7 e 229,5 eV). Embora os espectros sejam muito semelhantes, o catalisador preparado por decomposição de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ apresenta um deslocamento de energia de +0,7 eV em relação às demais amostras, o que poderia ser atribuído a diferenças de interação do Mo com a estrutura da zeólita. Os espectros do S 2p (não apresentados) são característicos da forma sulfeto¹⁹ com uma E.L. de 161,9 eV. Observa-se também a presença de enxofre elementar (E.L. de 164,3 eV) nestes espectros; sua formação é provavelmente resultado da decomposição do H_2S durante a sulfetação.

As razões atômicas Mo/Si dos catalisadores sulfetados determinadas por XPS e por análise química são indicadas na Tabela 2. Os valores obtidos por XPS, representativos da razão atômica na superfície das partículas de zeólita, são inferiores aos valores obtidos por análise química.

Tabela 2 - Razões Atômicas Mo/Si dos Catalisadores Sulfetados Determinadas por XPS e por Análise Química

Precursor	Razão Mo/Si	
	XPS	Análise Química
MoCl_5	0,042	0,090
H.M.A.	0,060	0,077
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	0,049	0,090

As atividades de HDS do tiofeno e conversão da piridina são apresentadas nas Figuras 3 e 4 respectivamente. Nesta última figura, apresentam-se as velocidades de consumo do reagente, como medida da atividade de hidrogenação da piridina, e as de formação de hidrocarbonetos em C5 que, embora sendo a etapa final de um mecanismo de reações em série, pode fornecer uma avaliação da capacidade de desnitração dos catalisadores.

No HDS do tiofeno, os catalisadores apresentam uma atividade estável após cerca de 8h de reação. A desativação observada ao longo deste período (entre 30 e 40%) é, entretanto, menos pronunciada que a encontrada por Vrinat et alii¹⁰ e Laniecki e Zmierczak¹⁵ com zeólitas HNaY cuja acidez favorece a formação de coque.

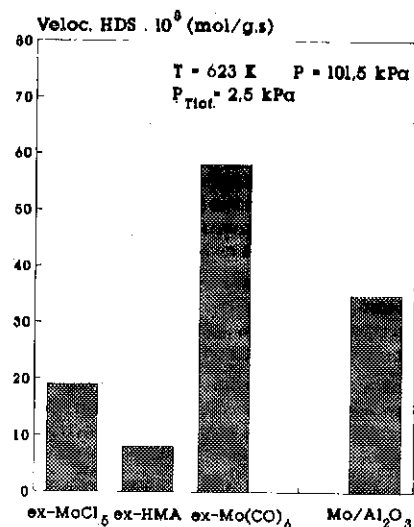


Fig. 3 - Atividades de HDS do Tiofeno de catalisadores Mo/KY e Mo/alumina

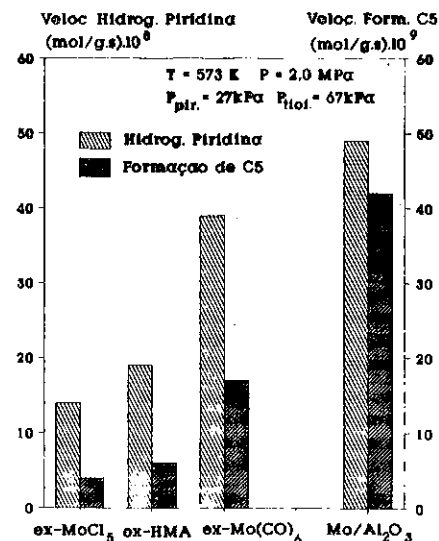


Fig. 4 - Atividades de Hidrogenação da piridina e formação de hidrocarbonetos em C5

Dos métodos de preparo testados, a decomposição de Mo(CO)₆ conduz ao catalisador mais ativo no HDS do tiofeno (Fig. 3). Quando extrapolada para as condições de Okamoto et alii⁵ que utilizaram esta metodologia; a atividade deste catalisador é comparável à obtida por estes autores, atestando a reprodutibilidade do método. Ressalta-se também que este método possibilita a obtenção de um catalisador suportado em zeólita mais ativo que um equivalente suportado em alumina. A técnica de impregnação pelo método do ponto úmido, largamente utilizada com outros suportes, leva a um catalisador pouco ativo nesta reação. Encontraram-se valores de energia de ativação entre 72 e 80 kJ/mol para estes catalisadores.

Na conversão da piridina (Fig. 4), o catalisador ex-Mo(CO)₆ é ainda o mais ativo entre os suportados em zeólita embora seja ligeiramente menos hidrogenante que o catalisador suportado em alumina. A menor formação de hidrocarbonetos em C5 em relação ao catalisador Mo/alumina pode indicar uma menor capacidade de desnitração destes catalisadores. As energias de ativação aparentes encontradas situam-se entre 55 e 60 kJ/mol.

4. DISCUSSÃO

4.1 - Análise XPS de catalisadores Mo/KY

A análise XPS dos catalisadores não sulfetados mostra que o Mo se encontra, dentro da zeólita, em estados de oxidação diferentes, segundo o precursor escolhido. A preparação de catalisadores com MoCl₅ é delicada uma vez que este composto se oxida rapidamente em presença de oxigênio ou de água, formando oxicloretos de molibdênio²¹. Dai e Lunsford¹⁶ observaram que o MoCl₅ se transforma em MoOCl₄ quando moído ao ar junto com a zeólita HY; em seguida, durante o tratamento a alta temperatura, o oxicloreto reage com os prótons da zeólita e libera HCl. Efetivamente, a análise XPS realizada pelos autores confirma a presença predominante de Mo(VI) nos catalisadores. No nosso caso, o emprego de uma zeólita trocada com potássio, previamente desidroxilada, e a mistura com o reagente conduzida em atmosfera inerte devem ter evitado a oxidação inicial do pentacloreto. Entretanto, a formação do Mo(IV) nesta amostra, indicada pela análise XPS, não é, por enquanto, muito clara. Uma possível explicação seria a decomposição do pentacloreto em tetracloreto, com formação de cloro, durante o tratamento com nitrogênio a 400°C. Uma razão Cl/Mo de 3,5, determinada por análise química, reforça esta hipótese.

O aparecimento de Mo(VI) no catalisador preparado por decomposição de Mo(CO)₆ é explicada pela oxidação ao ar do complexo parcialmente descarbonilado. Okamoto et alii²² verificaram que, durante o tratamento à vácuo à 373 K, o complexo hexacarbonila perde três moléculas de CO mas o molibdênio conserva-se no estado metálico; sua estrutura octaédrica original, embora deformada, é conservada pela ligação a três átomos de oxigênio da rede cristalina da zeólita. Este complexo tricarbonila adsorvido na zeólita reage muito facilmente com o oxigênio e com H₂S, mesmo à temperatura ambiente, levando o molibdênio aos estados de oxidação +6 e +4, respectivamente^{5,22}.

Após a sulfetação, constata-se a presença de Mo(IV) em todos os catalisadores. Os valores de energia de ligação do Mo 3d_{5/2} (entre 228,7 e 229,5 eV) e do S 2p (161,9 eV) são semelhantes aos observados por Okamoto et alii⁵ (228,9 e 162,2 eV), utilizando uma zeólita NaY como suporte, e aos valores encontrados para o sulfeto de molibdênio

mássico (229,0 eV e 162,0 eV)¹⁹. Estes resultados sugerem a formação de estruturas do tipo MoS₂ dentro da zeólita, independentemente do precursor empregado.

As razões atômicas Mo/Si inferiores aos valores obtidos pela análise química indicam que os métodos de preparação empregados conduzem a uma boa distribuição do metal nas partículas da zeólita, evitando sua concentração na superfície externa. Entretanto, devido à morfologia da zeólita, a análise XPS é, neste caso, menos precisa que quando empregada com outros suportes.

4.2 - Atividade Catalítica

O método de decomposição de Mo(CO)₆ possibilita a obtenção de um catalisador 3 vezes mais ativo no HDS do tiofeno do que aquele preparado com MoCl₅ e 8 vezes do que aquele com H.M.A. . Estes resultados estão em acordo com os trabalhos de Okamoto et alii⁵ e Laniecki e Zmierczak¹⁵ que também observaram, para catalisadores suportados em zeólitas NaY e HY, uma maior atividade com os catalisadores preparados a partir de Mo(CO)₆ em relação aos preparados a partir de H.M.A.. Considerando-se que o metal não se concentra na superfície externa da zeólita e que, em princípio, forma-se o sulfeto de molibdênio nos três catalisadores, como indicam os resultados da análise XPS, as diferenças de atividade entre eles podem provavelmente estar relacionadas à dispersão da fase ativa no interior do suporte. Nos trabalhos citados acima, os autores utilizando a adsorção de NO, mostraram que o catalisador preparado por decomposição de Mo(CO)₆ adsorve mais NO que aquele preparado com H.M.A.. No nosso caso, serão feitas análises de microscopia eletrônica de transmissão com a finalidade de verificar o grau de dispersão do Mo nestes catalisadores.

Os procedimentos de decomposição do complexo e sulfuração dos catalisadores preparados com Mo(CO)₆ têm uma sensível influência na atividade. Um catalisador exposto ao ar durante 1h após a decomposição parcial do complexo e em seguida sulfetado a 400°C com uma mistura H₂/H₂S a 15% apresenta uma atividade duas vezes inferior que o preparado pelo procedimento descrito no item 2. Assim, a sulfetação à baixa temperatura do complexo contendo o Mo no estado zerovalente parece conduzir à formação do sulfeto de molibdênio melhor disperso na

zeólita. Uma vez oxidado, torna-se necessário o emprego de temperaturas mais elevadas e uma atmosfera redutora para a sulfetação do molibdênio. No mesmo sentido, Laniecki e Zmierczak¹⁵, sulfetando o catalisador à 675K com H₂/H₂S após a decomposição do complexo à 375K com hidrogênio, observaram uma atividade no HDS do tiofeno duas vezes inferior à obtida no presente trabalho.

No que diz respeito à conversão da piridina, as diferenças de atividades são menos pronunciadas que as observadas no HDS do tiofeno, comportamento também verificado com outros suportes. Entre os catalisadores suportados em zeólita, o preparado por decomposição de Mo(CO)₆ é também o mais ativo. Para estes catalisadores, as considerações feitas para o HDS do tiofeno parecem se aplicar também para a conversão da piridina. Por outro lado, o suporte parece influenciar de forma diferente nesta reação, pois o catalisador suportado em alumina apresenta uma atividade ligeiramente superior ao preparado com Mo(CO)₆ embora seja duas vezes menos ativo em HDS. A formação de hidrocarbonetos em C₅, embora seja uma medida aproximativa da atividade de desnitrogenação nesta reação, é superior no catalisador suportado em alumina.

5. CONCLUSÃO

O estudo de diferentes métodos de preparo de catalisadores Mo/KY indica que a decomposição de hexacarbonila de molibdênio à baixa temperatura conduz aos catalisadores mais ativos nas reações de HDS do tiofeno e conversão da piridina.

A análise XPS revela a formação de uma estrutura do tipo MoS₂ na zeólita, independentemente do método de preparo utilizado. Embora os métodos de preparo empregados pareçam conduzir à uma boa distribuição do metal na zeólita, serão necessárias outras técnicas de caracterização para explicar as diferenças de atividade observadas.

6. AGRADECIMENTOS

J.L.Zotin agradece à PETROBRAS S.A. pela bolsa de estudos concedida durante a realização do presente trabalho.

7. BIBLIOGRAFIA

1. GALLEZOT, P. et alii - *J. Phys. Chem.*, 85:411-416, 1981
2. BAI, X. e SACTLER, M.H. - *Catalysis Letters*, 4:319-326, 1990
3. ABDO, S e HOWE, R.F. - *J. Phys. Chem.*, 87:1713-1722, 1983
4. WARD, M.B.; MIZUMO, K. e LUNSFORD, J.H. - *J. Mol. Catal.*, 27:1, 1984
5. OKAMOTO, Y. et alii - *J. Mol. Catal.*, 52:337-339, 1989
6. DAVIDOVA, N.; KOVACHEVA, P; e SHOPOV, D. - *Zeolites*, 6:304-306, 1986
7. CORMA, A. et alii - *Zeolites*, 8:464-471, 1988
8. CID, R.; FIERRO, J.L.G. e LOPEZ AGUDO, A. - *Zeolites*, 10:95-100, 1990
9. LEGLISE, J. et alii - *J. Catal.* - 114:388-397, 1988
10. VRINAT, M.L.; GACHET, C.G. e de MOURGUES, L. - *Catalysis by Zeolites*, B. Imelik et alii, Ed. - Elsevier, Amsterdam, 1980 - pag. 219
11. HARVEY, T.G. MATHESON, T.W. - *J. Catal.*, 101:253, 1986
12. GOBOLOS, S. et alii - *Advances in Hydrotreating Catalysis* - M.L. Ocelli e R.G. Anthony, Ed. - Elsevier, Amsterdam - 1989 - pag. 243-250
13. LEE, A.L. et alii - *Catalysis by Zeolites* - B. Imelik et alii, Ed. - Elsevier, Amsterdam, 1980 - pag. 327
14. EZZAMARTY, A. et alii - *Zeolites: Facts, Figures, Future* - P.A. Jacobs e R.A. van Santem, Ed. - Elsevier, Amsterdam - 1989 pag. 1025-1034
15. LANIECKI, M. e ZMIERCZAK, W. - *Zeolites*, 11:18-26, 1991
16. DAI, P.S.E. e LUNSFORD, J.H. - *J. Catal.*, 64:173-183, 1980
17. AFONSO, J.C. - Tese de Doutorado, Lyon, 1990
18. AGUDELO, M.M.R. e MORALES, A. - *9th Int. Cong. Catal.*, 1988, Calgary Canada, vol. 1, pag. 42
19. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* - Perkin-Elmer Phys. Electr. Div., Minn. - USA, 1979
20. YILU, F. et alii - *Appl. Catal.*, 55:11-20, 1989
21. P. PASCAL et alii - *Nouveau Traité de Chimie Minérale* - Tome XIV Marion et Cie., Paris, 1959, pag. 618-621
22. OKAMOTO, Y. et alii - *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 84:851-863, 1988

6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

DECOMPOSIÇÃO DO METANOL EM CATALISADORES COBRE-ZINCO

- . Mário J. Mendes¹
- . Elizabete Jordão²
- . Sussumo Kinoshita³

RESUMO

Os resultados apresentados mostram que a composição dos produtos da decomposição do metanol em um catalisador cobre-zinco não suportado varia com a temperatura. Propõe-se um mecanismo para a reação que inclui como intermediário as espécies metóxido, formaldeído e formato, o qual permite explicar estas observações, assim como aquelas feitas por outros autores quando se varia a composição do catalisador.

ABSTRACT

The results presented show that the composition of the products of the decomposition of methanol on a non-supported copper-zinc catalyst changes with temperature. A mechanism for the reaction is proposed, including as intermediates the methoxy, formaldehyde and formate species, which allows the explanation of these effects, as well as of those observed by other authors when the composition of the catalyst is changed.

1. INTRODUÇÃO

O estudo da decomposição do metanol, a reação inversa da síntese, tem sido objeto de numerosos trabalhos. Frolich et alii (1) mostraram que à temperatura de 360°C existe uma forte correlação entre as atividades dos catalisadores cobre-zinco para as reações de decomposição e síntese do metanol, e que os produtos da reação de decomposição (formato de metila, formaldeído, hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono) dependem da composição do catalisador. Ueno et alii (2) estudaram a decomposição do metanol sobre ZnO a 200°C usando a estroscopia de infravermelho, tendo detectado como intermediário da reação, além da espécie metóxido, uma espécie formato; segundo os autores, a formação do formato exigiria a abstração de um átomo de oxigênio da rede do óxido de zinco, e a decomposição do formato sobre o óxido reduzido levaria apenas à formação do CO. Kobayashi et alii (3) mostraram que em presença da água a decomposição do metanol sobre catalisadores contendo cobre e outros óxidos metálicos a 270°C leva essencialmente à formação de CO₂ e H₂; contudo, na ausência da

¹ Professor Titular, Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, Faculdade de Engenharia Química, Unicamp.

² Professor Assistente, Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, Faculdade de Engenharia Química, Unicamp.

³ Mestre em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia Química, Unicamp.

água os produtos da reação são o H_2 , CO , CH_3OOCH e CH_2O . Segundo Takahashi et alii (4) o formaldeído decompõe-se sobre um catalisador cobre-sílica a $120-180^\circ C$ formando formato de metila, cuja produção é fortemente aumentada quando se junta metanol ao formaldeído na mistura reacional, embora não haja consumo aparente do metanol; os autores concluíram então que a formação do formato de metila ocorre através de um intermediário do tipo hemiacetal. Cant et alii (5) por sua vez, estudaram a desidrogenação do metanol em catalisadores de cromita de cobre a $180-210^\circ C$, e concluíram que a estas temperaturas não é possível distinguir entre as hipóteses da dimerização do formaldeído ou da formação de um hemiacetal na produção do formato de metila, embora a dimerização pareça mais provável. Tawarah e Hansen (6) estudaram a cinética da decomposição do metanol sobre ZnO , tendo verificado que na faixa de $180-240^\circ C$ os produtos da reação são H_2 e CH_2O , que na faixa de $290-340^\circ C$ se obtém CH_2O , CO , CO_2 e H_2 , e que a relação CO_2/CO no produto diminui com o tempo. Vytnova e Rozovskii (7) estudaram a decomposição do metanol em um catalisador industrial cobre/zinco/alumina, a $150-250^\circ C$; tendo verificado que a composição dos produtos é determinada pela temperatura da reação, os autores concluíram que a decomposição do metanol pode ocorrer segundo diversas rotas.

Neste trabalho são apresentados resultados sobre a decomposição do metanol em um catalisador cobre/zinco não suportado, na faixa de $210-310^\circ C$. Observa-se que a composição dos produtos da reação varia com a temperatura. Esta variação pode ser racionalizada por um mecanismo único para a reação de decomposição do metanol em catalisadores cobre/zinco, mecanismo este que permite igualmente explicar as observações dos diversos autores apresentadas acima.

2. PARTE EXPERIMENTAL

O catalisador cobre/zinco usado foi obtido por coprecipitação, a partir de uma solução de nitratos de zinco e de cobre, a $85-90^\circ C$, usando uma solução de carbonato de sódio como agente precipitante. O precipitado, depois de lavado com água deionizada, foi secado e calcinado a $350^\circ C$ por 5 horas em atmosfera oxidante. A composição do catalisador era de aproximadamente 30% $CuO/70\%$ ZnO . A análise do catalisador calcinado por difração de raios-X revelou a presença apenas das fases CuO e ZnO , o que foi igualmente confirmado por ESCA.

A área superficial do catalisador calcinado, determinada por BET, era de $22,7 m^2/g$.

Um ensaio de Redução a Temperatura Programada mostrou a existência de um só pico de redução, com um máximo a $250^\circ C$, e estendendo-se entre

$180-270^\circ C$, correspondente à redução do CuO a cobre metálico.

Os testes de decomposição do metanol foram realizados num microreator tubular, alimentado por uma corrente de argônio saturada com metanol por passagem através de um saturador cuja temperatura foi variada na faixa de $45-55^\circ C$.

Em cada teste o reator foi carregado com 600 mg do catalisador, moído a partículas de cerca de 0,2 mm de diâmetro; a vazão da mistura reacional foi escolhida de modo a eliminar eventuais efeitos difusivos e a obter-se uma conversão do metanol nas diversas temperaturas compatível com a precisão da análise.

A ativação do catalisador foi feita no reator, por circulação de uma mistura com 2% de hidrogênio com nitrogênio durante 19h a $250^\circ C$.

A análise dos produtos da reação foi feita por cromatografia gasosa em linha, com detetor de condutividade térmica. Para se conseguir uma separação adequada dos potenciais produtos da reação, foi usado um sistema de duas colunas em série, uma de Porapak N e outra de Peneira Molecular. À temperatura ambiente a coluna Porapak N retém o CO_2 , CH_3OH , CH_2O e CH_3OOCH , e a coluna de Peneira Molecular separa a mistura de H_2 , CO e CH_4 . Em seguida, a temperatura é elevada a $90^\circ C$ e a posição das colunas invertida, para permitir a separação do CO_2 , CH_3OH , CH_2O e CH_3OOCH . Préviamente foi feita uma calibração para permitir identificar e medir os diversos possíveis componentes da mistura.

A Figura 1 mostra os resultados experimentais obtidos na decomposição do metanol para o caso da temperatura no saturador igual a $45^\circ C$. Os re

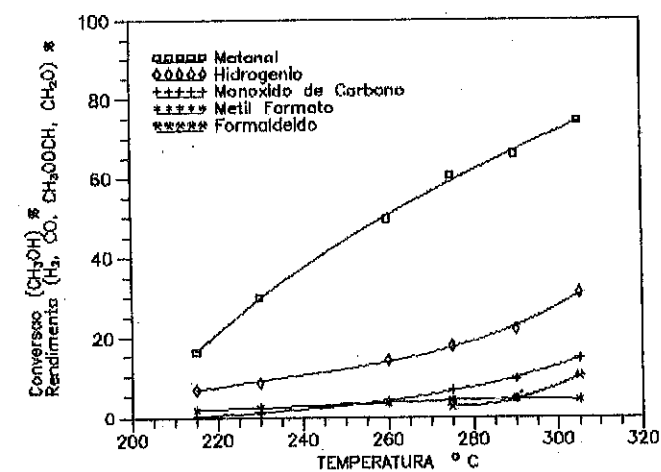
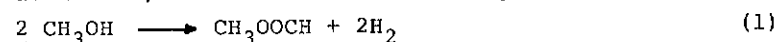


Figura 1 - Produtos da decomposição do metanol (Temp^a do saturador = $45^\circ C$)

sultados obtidos para as outras condições da alimentação foram totalmente equivalentes.

Para todas as temperaturas os únicos produtos observados para a reação de decomposição do metanol foram o hidrogênio, o monóxido de carbono, o formato de metila e o formaldeído.

A baixas temperaturas (< 220°C) observa-se apenas a formação de hidrogênio e formato de metila, de acordo com a reação global

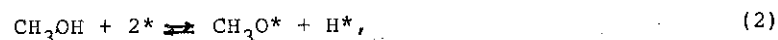


A medida que se aumenta a temperatura da reação a conversão aumenta, mas a quantidade de formato de metila formada diminui lentamente, ao mesmo tempo que o formaldeído e o monóxido de carbono passam a aparecer nos produtos da reação.

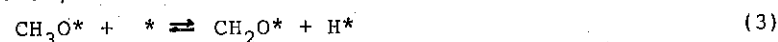
As temperaturas mais elevadas (> 300°C) os produtos da decomposição são basicamente o hidrogênio e o monóxido de carbono e, em menores proporções, o formaldeído.

DISCUSSÃO

Os resultados obtidos confirmam as observações de diversos autores, de que a composição dos produtos da reação de decomposição do metanol em catalisadores cobre/zinco depende da temperatura da reação. Uma questão básica, tal como colocada por Vytnova e Rozovskii (7), é se, para explicar tal comportamento, é necessário admitir a existência de diversas rotas de reação, ou até mesmo a existência de diversos tipos de sítios ativos no catalisador. Wachs e Madix (8) e Bowker e Madix (9) verificaram que na superfície de catalisadores de cobre a espécie metóxido, formada a baixas temperaturas de acordo com a reação

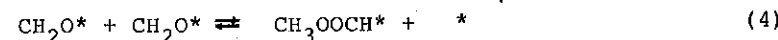


à temperaturas superiores a 100°C sofre uma desidrogenação, com formação da espécie formaldeído, de acordo com a reação



A reação (3) é responsável pelo aparecimento do formaldeído entre os produtos da decomposição do metanol.

Em catalisadores de ZnO a espécie formaldeído, CH_2O^* , pode evoluir para os produtos finais da reação, CO e CO_2 , a temperaturas mais elevadas. Contudo, em catalisadores contendo cobre, o formaldeído pode reagir ainda com formação do formato de metila, de acordo com a reação de Tischenko



(embora, como se viu, não seja de eliminar a hipótese de que a formação do formato de metila ocorra através de um hemiacetal). A formação preferencial do formato de metila a baixas temperaturas pode ser explicada por

razões termodinâmicas, como mostra a Figura 2.

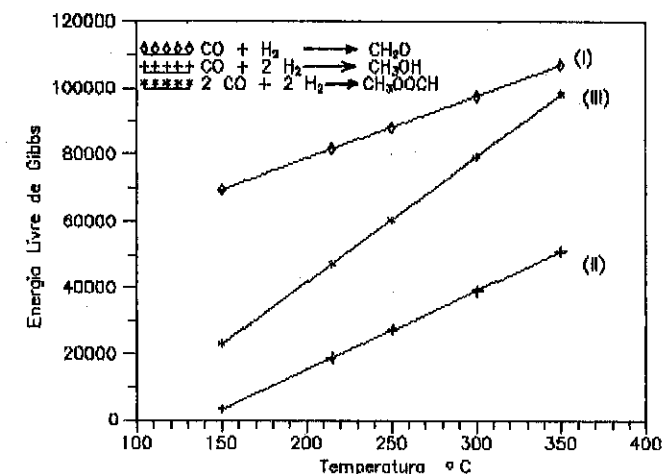


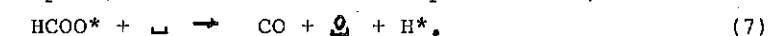
Figura 2 - Estabilidade relativa do formaldeído, formato de metila e metanol

A decomposição do formaldeído, para levar aos produtos finais da reação, ocorre, como é consenso, através da formação da espécie formato, podendo formular-se essa formação através das reações



onde O é um átomo de oxigênio da rede do ZnO, e \square uma vacância. A existência da espécie formila, CHO^* , embora postulada por diversos autores e, em princípio, detetada por Saussey et alii (10), é ainda sujeito de dúvida.

A reação (5) leva a uma redução da superfície do catalisador, e, nestas condições, a decomposição do formato conduz apenas ao CO,



Contudo, oxidando a superfície do catalisador, o que pode ser feito pela presença de água na mistura reacional, a decomposição do formato levaria à formação do CO_2 ,



A decomposição do formato seria a etapa dominante da reação de decomposição do metanol em catalisadores cobre/zinco. As reações (2) a (8) constituem um mecanismo da reação de decomposição do metanol em catalisadores cobre/zinco, que permite explicar, por considerações cinéticas e termodinâmicas, as observações feitas neste trabalho assim como nos trabalhos de outros autores.

Sobre a questão mais fundamental da possível existência de rotas múltiplas e/ou de diferentes sítios ativos à superfície do catalisador, referência deve ser feita ao trabalho de Akhter et alii (11), que estudaram a decomposição do metanol, do formaldeído e do ácido fórmico, em ultravácuo, sobre superfícies de diferentes orientações em monocristais de ZnO, por desorção a temperatura programada. Estes autores verificaram que sobre as superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (50 $\bar{5}$ 1) a decomposição do metanol pode ocorrer segundo duas rotas diferentes, uma levando à formação do metano a 150°C, e outra via formação do formato. Igualmente, sobre a superfície (0001) o metanol pode decompor-se segundo duas rotas diferentes, a partir de um intermediário formaldeído comum: uma destas rotas leva diretamente por desidrogenação do formaldeído a CO, enquanto que a outra rota ocorreria via formato; a rota de desidrogenação direta do formaldeído seria preferida para elevados graus de cobertura da superfície.

Estas observações podem explicar a formação de vestígios de metano detetado por alguns autores (1,7) na decomposição do metanol. Por outro lado, elas são também compatíveis com o mecanismo proposto acima, atendendo a que os catalisadores industriais são de natureza policristalina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) FROLICH, K. et alii, Catalysts for the Formation of Alcohols from Carbon Monoxide and Hydrogen. I - Decomposition of Methanol by Catalysts Composed of Copper and Zinc, *Industrial and Engineering Chemistry*, 20(7), 694-698, 1928; —, .II - Synthesis of Methanol with Catalysts Composed of Copper and Zinc, *Industrial and Engineering Chemistry*, 20(12), 1327-1330, 1928.
- (2) UENO, A. et alii, Reaction Intermediates in Methyl Alcohol Decomposition on ZnO, *Transactions of the Faraday Society*, 67, 3585-3589, 1971.
- (3) KOBAYASHI, H. et alii, Methanol Reforming Reaction over Copper-containing Mixed Oxides, *Chemistry Letters*, 1347-1350, 1976.
- (4) TAKAHASHI, K. et alii, Mechanism of Formation of Methyl Formate from Formaldehyde over Copper Catalysts, *Chemistry Letters*, 1061-1064, 1983.
- (5) CANT, N.W. et alii, Labelling Studies of the Mechanism of Dehydrogenation of Methanol to Methyl Formate over Copper-based Catalysts, *Journal of Catalysis*, 91, 197-207, 1985.
- (6) TAWARAH, M., HANSEN, R.S., Kinetics and Mechanism of Methanol Decomposition over Zinc Oxide, *Journal of Catalysis*, 87, 305-318, 1984.
- (7) VYTCNOVA, L.A., ROZOWSKII, A.Ya., Conversion of Methanol on Copper Containing Catalysts, *Kinetics and Catalysis* 27(2), Part 1, September 302-307, 1986; —, Decomposition of Methanol on SNM-1 Catalyst, *Kinetics and Catalysis*, 27(5), Part 2, April, 1098-1100, 1987.
- (8) WACHS, I.E., MADIX, R.J., The Selective Oxidation of CH₃OH to H₂CO on a Copper (110) Catalyst, *Journal of Catalysis*, 53, 208-207, 1978.
- (9) BOWKER, M., MADIX, R.J., XPS, UPS and Thermal Desorption Studies of Alcohol Adsorption on Copper (110), *Surface Science*, 95(1), 190-206, 1980.
- (10) SAUSSEY, J. et alii, I.R. Spectroscopic Evidence of Formyl Species formed by CO and H₂ Co-adsorption on ZnO and Cu-ZnO, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 5, 1 March, 278-279, 1982.
- (11) AKHTER, S. et alii, Decomposition of Methanol, Formaldehyde, and Formic Acid on Nonpolar (10 $\bar{1}$ 0), Stepped (50 $\bar{5}$ 1), and (0001) Surface of ZnO by Temperature-Programmed Decomposition, *Journal of Catalysis*, 85, 437-456, 1984.

6° SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

IMPLICAÇÕES DA ATIVAÇÃO DO CATALISADOR DE LTS

.Renan T. Figueiredo¹
 .Heloysa M. C. Andrade²

RESUMO

A ativação do catalisador de LTS - Cu/ZnO-Al₂O₃ - foi estudada em conexão com sua composição química e suas propriedades físico-químicas. O processo de redução deve assegurar a formação de partículas finas de cobre altamente dispersas sobre o suporte tal que alta atividade seja alcançada pelo catalisador.

ABSTRACT

The activation of the Cu/ZnO-Al₂O₃ LTS catalyst was studied in connection with its chemical composition and physico-chemical properties. The reduction process must be carried out in such a way that finely dispersed copper particles may be obtained on the support and in order to attain a high catalytic activity.

1. INTRODUÇÃO

As condições de ativação, assim como o método de preparação, têm grande influência sobre as propriedades do catalisador final. A redução deve ser portanto conduzida de modo a gerar propriedades texturais e superficiais ótimas para assegurar a atividade e a estabilidade do catalisador em campanha. O meio redutor, temperatura, pressão e velocidades espaciais são selecionadas com base na composição e no volume de catalisador a ser ativado (1).

Os processos de ativação de catalisadores em escala industrial são em geral muito complexos, conduzidos sob condições que variam muito irregularmente, visando assegurar o controle da temperatura e/ou da concentração de água no leito. Devido às dificuldades

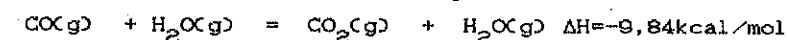
1. Engenheiro Químico, Mestrando em Química, Instituto de Química da UFBA, bolsista da Nitrofertil
 2. Doutora em Química, Professora Adjunto do Instituto de Química da UFBA

em se reproduzir estes processos em escala de laboratório, relativamente pouca pesquisa tem sido desenvolvida aplicada à esta área. (2)

A ativação do catalisador de LTS, do tipo Cu/ZnO-Al₂O₃, é estudada no presente trabalho em conexão com a formulação e suas propriedades catalíticas, usando como modelo um catalisador comercial.

2. GENERALIDADES SOBRE A REAÇÃO E A ATIVAÇÃO DO CATALISADOR DE LTS

A conversão catalítica do monóxido de carbono com vapor d'água a dióxido de carbono e hidrogênio:



é utilizada na produção de gás de síntese nas plantas de amônia. A reação é exotérmica e limitada pelo equilíbrio termodinâmico, tal que conversões mais elevadas podem ser obtidas com a redução da temperatura de reação.

Os catalisadores típicos para este tipo de reação redox devem ter atividade e seletividade hidrogenantes brandas, de modo a alcançar taxas de conversão adequadas sem contudo formar metano (3).

O catalisador convencional Fe - Cr (HTS) opera eficientemente na faixa de 350-500°C. Já o catalisador de LTS é usado preferencialmente na faixa de 180-230°C mas, apenas a partir dos anos 60, o uso de catalisadores a base de Cu-Zn-Al(Cr) ganhou maior significado comercial (4).

As reações que ocorrem durante a ativação do catalisador de LTS são:



A redução do ZnO não deve ocorrer, uma vez que $\Delta G = +19,2 \text{ kcal/mol}$, a 200°C . Entretanto a formação de ligas Cu-Zn deve ser considerada. Devido à grande quantidade de calor liberada e à sensibilidade do cobre em relação à temperatura, a redução deve ser feita a $T < 250^\circ\text{C}$, com diluição do agente redutor.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Preparação dos catalisadores

A primeira série de catalisadores (A a F) foi obtida por coprecipitação dos precursores a partir de soluções dos nitratos de Cu, Zn e/ou Al com hidróxido de amônio. Após maturação e lavagem, o precipitado era seco a $110^\circ\text{C}/12\text{h}$ e calcinado a $350^\circ\text{C}/24\text{h}$. Os catalisadores assim obtidos diferiam na composição química.

A segunda série de catalisadores (G a H) foi obtida por coprecipitação, usando contudo carbonato de sódio como agente precipitante. A amostra G foi obtida por precipitação simultânea das 3 fases enquanto a amostra H foi obtida por precipitação das fases Cu/Zn, seguida da precipitação da fase Al.

A Tabela 1 resume a composição de cada uma das amostras preparadas.

Catalisador	Composição (%molar)		
	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃
A	51	23	21
B	36,5	36	27,5
C	28,5	57	14,5
D	43	17	40
E	40	-	60
F	50	50	-
G	37	42	21
H	37	42	21

3.2 - Caracterização dos catalisadores

A área superficial foi determinada pelo método BET. Para a determinação da área metálica do cobre foi utilizada a quimissorção do N₂O. As estruturas cristalográficas foram examinadas por DRX e o tamanho médio dos cristais de CuO foram calculados pela equação de Scherrer. A análise química foi executada pelos métodos convencionais. O consumo de H₂ foi determinado ao longo da redução das amostras e nas análises termogravimétricas em meio redutor.

3.3 - Avaliação

Foram utilizados reatores tubulares de bancada, de 50cm de comprimento total e 0,953 cm de diâmetro interno. A altura do leito catalítico era de 1,2 cm, composto de catalisador diluído com alumina inerte, ambos na faixa granulométrica de 100-200 meshes, em proporção 1:1.

Após a redução do catalisador, o sistema era purgado com N₂ e em seguida alimentado com a mistura reagente, via saturador, de modo que a razão vapor/gás fosse adequadamente ajustada. Foi utilizado gás de síntese proveniente de uma planta de amônia, de composição 0,25% CH₄; 16,5% CO₂; 3,2% CO; 0,23% Ar; 20,5% N₂ e 59,32% H₂.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia de gás.

3.4 - Redução dos catalisadores

Foram investigados 3 programas de redução, conforme resumidos abaixo:

Exceto quando especificado, os catalisadores foram reduzidos segundo o Programa I.

ETAPA	PROGRAMA I	PROGRAMA II	PROGRAMA III
1	VE=75min ⁻¹	10min	10min
2	ΔT=50 - 120°C dT/dt=60°C/h N ₂	60 - 120°C 60°C/h N ₂	60 - 120°C 60°C/h N ₂
3	120 - 200°C 60°C/h 2%H ₂ /N ₂	120 - 180°C 60°C/h 2%H ₂ /N ₂	120 - 180°C 60°C/h 2%H ₂ /N ₂
4	200 - 220°C 80°C/h 7,5%H ₂ /N ₂	180°C 3h 2%H ₂ /N ₂	180°C 3h 2%H ₂ /N ₂
5	220°C 21 h 7,5%H ₂ /N ₂	200 - 210°C 60°C/h 7,5%H ₂ /N ₂	200 - 215°C 60°C/min 2%H ₂ /N ₂
6		210°C 15 h 7,5%H ₂ /N ₂	215°C 15 h 2%H ₂ /N ₂

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Preparação e caracterização dos catalisadores

Na Figura 1 estão representadas as tendências observadas para as amostras preparadas quanto a influência do teor de cobre e da composição relativa do catalisador (CuO:ZnO:Al₂O₃). De modo geral pode-se concluir que há um aumento na área metálica do cobre e do tamanho do cristal de óxido de cobre com o aumento do teor de cobre na amostra.

A área superficial total, por outro lado, tende a diminuir com o aumento do teor de cobre. Deve ser considerada então a ação da alumina, que contribui significativamente para o aumento da área superficial, conforme evidenciado na amostra E (Figura 1.c). O óxido de Zn, embora não contribua para o aumento da área superficial, aparentemente contribui para a melhor dispersão dos cristais de CuO, levando à formação de cristais menores (5).

4.2 - Avaliação dos catalisadores

- Influência do teor de cobre sobre a atividade do catalisador

A Figura 2 mostra as curvas de desativação de amostras

contendo diferentes teores de cobre. Com base nos resultados obtidos não há uma relação direta entre o teor de cobre e a atividade do catalisador de LTS, que depende também da natureza das fases presentes.

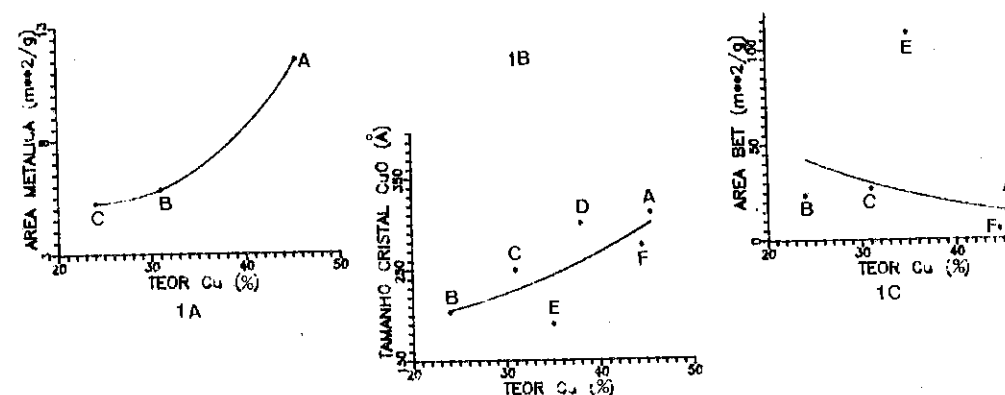


Figura 1 - Influência do teor de cobre sobre as propriedades físico-químicas do catalisador de LTS

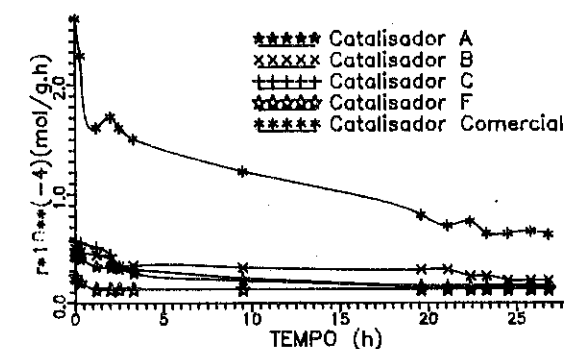


Figura 2 - Desativação de catalisadores com diferentes teores de cobre

- Avaliação de catalisadores contendo o mesmo teor de cobre

As Figuras 3 mostra a influência da temperatura sobre a velocidade de reação sobre catalisadores que diferem apenas no modo de precipitação.

Foram determinados os valores de energia aparente de ativação conforme:

catalisador	E_a (kcal/mol)
comercial	8,26
G	7,78
H	5,97

Embora testes preliminares tenham sido realizados no sentido de eliminar efeitos de difusão de filme, contribuições de difusão aparentemente persistem para o catalisador H. (5)

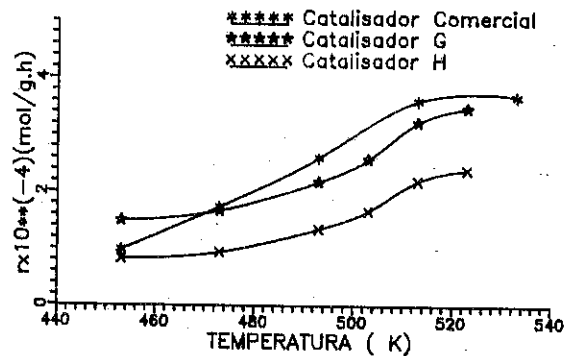


Figura 3 - Influência da temperatura de reação

A Figura 4 mostra os resultados obtidos a 220°C e V/G=0,8 para a variação da atividade específica dos catalisadores em função do fator tempo. W/F.

Observa-se que o catalisador G é mais sensível a este parâmetro do que as demais amostras.

A alta atividade do catalisador G era prevista com base no consumo de H₂ e nas análises termogravimétricas realizadas em meio redutor. Assim, o consumo mais elevado de H₂ observado para este catalisador indicou que mais cobre foi reduzido sobre ele do que para as demais amostras. A temperatura na qual isto ocorreu (310-315°C) foi entretanto superior àquela de redução do catalisador comercial (254 e 298°C), que por sua vez se apresentou maior estabilidade. (5)

O mecanismo de redução também parece diferir entre os catalisadores preparados e o comercial. Enquanto o último se reduz em duas etapas, os catalisadores preparados são reduzidos em uma única etapa e a temperaturas mais elevadas. Estes resultados sugerem que o catalisador comercial seja reduzido conforme a sequência: Cu⁺² - Cu⁺¹ - Cu⁰. (2,5)

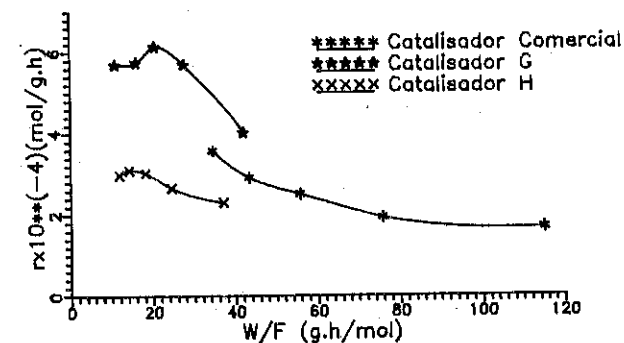


Figura 4 - Influência do fator tempo (W/F)

A Figura 5 mostra a influência da razão vapor/gás sobre a atividade do catalisador, a 220°C. Aparentemente os catalisadores G e H não são significativamente influenciados por este parâmetro. (5)

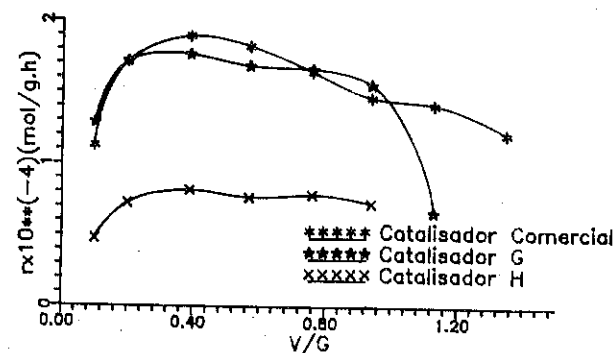


Figura 5 - Influência do fator V/G

- Influência do programa de redução

A Figura 6 apresenta curvas de desativação do catalisador H, a 220°C, ativado segundo os 3 programas descritos em 3.4.

Os resultados de atividade sugerem que pelos programas II e III o catalisador H não alcança um estado adequado de redução. Isto aparentemente pode ser obtido pelo programa I. Este programa além de mais longo, utiliza o agente redutor em concentração mais elevada do que os demais programas. Estas considerações têm suporte na variação da taxa de consumo de H_2 observado durante as etapas de redução (5).

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados indicam portanto que não há uma relação direta entre a atividade do catalisador e o teor de cobre, embora esta variável influencie a área metálica e o tamanho dos

cristais de cobre na superfície.

Nestas condições, as características do catalisador final dependem do processo de redução que deve ser brando, para garantir a dispersão adequada do cobre sobre o suporte, porém suficientemente energético, de modo a possibilitar que um nível adequado de redução seja alcançado.

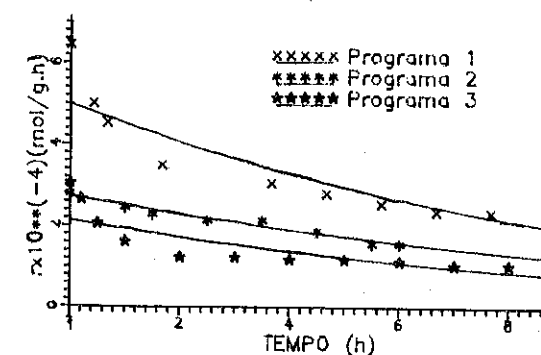


Figura 6 - Desativação do catalisador H reduzido segundo diferentes programas de ativação

6. BIBLIOGRAFIA

- 1 - Naidu, S. R.; Gupta, D. K.; Mahapatra, H.; Ganguli, N. C.; Sen, S. P. - Technology, 9(2&3), 123 (1972)
- 2 - Pernicoene, N.; Traina, F. - in "Preparation of Catalysts II", Delmon, B.; Grange, P.; Jacobs, P.; Poncelet, G. (editores), 1979, 321, Louvain La Neuve
- 3 - ICI - "Catalyst Handbook", Wolfe Scientific Books, 1970, London
- 4 - Ray, N.; Roy, S. K.; Ganguli, N. C.; Sen, S. P. - Technology, 10(3&4) 216, 1973
- 5 - Figueiredo, R. T. - "Implicações da Ativação do Catalisador de LTS", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química/UFBA, H. M. C. Andrade (orientadora), 1991 e Nitrofértil, Relatórios Internos I e II (1990) e III (1991).

CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA NA REAÇÃO DE CO-H₂
DE CATALISADORES BASEADOS EM MOLIBDÊNIO

- . Celso Camilo Moro ¹
- . Alfredo Juan ²
- . Daniel Eduardo Damiani ³

RESUMO

Catalisadores de Ru e Pd suportados em MoO₃, obtido a partir de molibdenita natural, são empregados na reação com CO + H₂ para a produção de álcoois. Os catalisadores são caracterizados por meio de TPR, XRD, SEM e TEM e se fazem ensaios de atividade e seletividades à reação mencionada utilizando um reator diferencial em fluxo à temperatura de 280 C e pressão de 23 atm. Os resultados indicam que há uma forte interação entre o óxido de Mo e os metais suportados influenciando bastante na atividade e seletividade a álcoois destes catalisadores.

ABSTRACT

Ruthenium and palladium catalysts supported on MoO₃ obtained from natural MoS₂ are tested in the CO + H₂ reaction for the production of alcohols. Catalysts are characterized by means of TPR, XRD and SEM-TEM. Activity and selectivity tests are performed using a differential flow reactor at 280 C and 23 atm. The results indicate that a strong interaction exists between the supported metals and the molybdenum oxide that influences the activity and the selectivity to alcohols.

1. INTRODUÇÃO

Desde muito tempo é conhecido que vários processos podem produzir oxigenados a partir de gás de síntese. Processos similares ao de Fischer-Tropsch produzem álcoois em diferentes quantidades e com variadas seletividades ⁽¹⁾. Normalmente a seletividade destes processos é pobre e a quantidade de oxigenados produzida é baixa. Tomando-se em conta os processos que produzem álcoois em quantidades substanciais, os catalisadores de potencial uso industrial se reduzem a uns poucos ⁽²⁾; a) catalisadores de produção de metanol modificados; b) catalisadores baseados em Rh; c) catalisadores baseados em Co, Cu e Cr alcalinizados e d) catalisadores baseados em Mo.

De todos estes sistemas o último é o menos investigado. Anderson encontrou que Mo tem a maior atividade catalítica na metanação de CO, com exceção feita aos metais do grupo do Fe e Ru, sendo o suficientemente ativo como para ser estudado em maior detalhe ⁽³⁾.

¹ Mestre em Engenharia, Prof. Adjunto IQ-UFRGS - Porto Alegre - BR
² Doutor em Química, Prof. Assistente Dept. Física - UNS - Bahia Blanca
³ Doutor em Eng. Química, Prof. Associado UNS - Bahia Blanca - AR

Uma revisão bibliográfica mostra que embora se tenha avançado no conhecimento da síntese de álcoois, é muito ainda o que há para aprender-se, e mais trabalho deve ser realizado para definir melhor aspectos tais como a função do promotor, a influência do precursor ou a natureza dos sítios ativos. Este raciocínio inclui obviamente os catalisadores de Mo. A literatura mais recente informa que Mo tem sido empregado em catalisadores seletivos a álcoois tanto como principal componente ⁽⁴⁻⁶⁾, como primeiro metal modificado ⁽⁷⁾, ou como modificador de outro metal ⁽⁸⁻¹⁰⁾, ou combinado ⁽¹¹⁻¹²⁾.

Os resultados obtidos em PLAPIQUI ⁽¹³⁻¹⁴⁾ e os publicados na literatura referente ao tema indicam que os catalisadores baseados em Mo oferecem muito boas expectativas de converter-se em um sistema de interesse industrial.

Catalisadores de Ru suportados em óxidos de Mo foram estudados por Chen ⁽¹⁵⁾ e existem trabalhos de caracterização destes óxidos por TPD e TPR na literatura ⁽¹⁶⁻¹⁷⁾.

Nos trabalhos da literatura a fonte mais comum de Mo é o heptamolibdato de amônio. Como alternativa para a obtenção de um catalisador de mais baixo custo se utilizou a molibdenita natural como fonte de Mo. Após uma caracterização deste mineral o mesmo foi convertido em óxido e a partir deste se obteve uma série de catalisadores, alguns dos quais são o objeto deste trabalho.

Este trabalho tem como objetivos mostrar a factibilidade da utilização da molibdenita natural como matéria prima para a obtenção de catalisadores e ao mesmo tempo estudar, por meio de técnicas de caracterização e de testes de atividade e seletividade catalíticas, o emprego de catalisadores suportados em MoO₃ para a obtenção de álcoois a partir do gás de síntese.

2. EXPERIMENTAL**2.1. Preparação de catalisadores.**

a) MoO₃ - Preparado a partir da molibdenita natural por meio de calcinação com ar úmido à temperatura de 550 C por 24 horas. Como resultado se obteve um sólido amarelo-alaranjado com área BET de 3,0 m²/g que foi utilizado para a preparação dos demais catalisadores.

b) KCl/MoO₃ - Preparado por impregnação de KCl em MoO₃ de forma a obter um sólido com 4% de K, secado em estufa a 120 C por 12 horas e calcinado com O₂ à temperatura de 450 C por 4 horas.

c) K-Ru/MoO₃ - Preparado por impregnação de KCl e RuCl₃ de forma a obter

um sólido com 2,6% de Ru e 2,7% de K. Secado inicialmente ao ar e posteriormente em estufa a 120 C por 12 horas e reduzido com H₂ a 300 C por 3 horas.

d) K-Pd/MoO₃ - Dissolveu-se o PdCl₂ e o KCl em HCl concentrado. Evaporou-se o excesso de HCl até a secura. Redissolveu-se em água destilada até obter uma solução homogênea. Impregnou-se o MoO₃ com a solução de modo a obter um catalisador com 2% de Pd e 1,5% de K. Secou-se em estufa a 120 C por 12 horas e então reduziu-se com H₂ a 400 C por 2 horas.

2.2. Redução à Temperatura Programada.

Os ensaios de TPR foram realizados em equipamento convencional utilizando-se como redutor uma mistura gasosa de 10% de H₂ em Ar à vazão de 20 ml/min e um detector de condutividade térmica. As amostras continham 100mg de catalisador e a taxa de aumento de temperatura foi de 9 graus C/min até a temperatura de 550 C. Os catalisadores foram submetidos a vários tratamentos de oxidação-redução conforme se assinala nas figuras correspondentes.

2.3. Difração de Raios X.

Os ensaios de Difração de Raios X com o catalisador pulverizado foram realizados com equipamento Rigaku-Denki utilizando a radiação Cu-Kα com potência de 35 KVA e corrente de 15 mA. A velocidade de varredura foi de 0.5 graus/min.

2.4. Microscopia Eletrônica.

Para as microfotografia com o microscópio eletrônico de transmissão dos catalisadores K-Ru/MoO₃ e K-Pd/MoO₃ se utilizou equipamento JEOL 100 CX e para as microfotografia com SEM dos catalisadores MoO₃ e KCl/MoO₃ se utilizou equipamento JEOL JSM 35CF.

2.5. Testes de atividade e seletividades.

Os testes de atividade e seletividades se realizaram num reator de aço inoxidável de 1/4" de diâmetro, internamente revestido com uma camada de ouro eletroliticamente depositada. A temperatura da reação se situou numa faixa de 240 a 280 C e a pressão foi de 23 atmosferas. A mistura reativa tinha uma relação CO/H₂=1/2 e a análise dos produtos da reação foi feita por cromatografia gasosa. A massa dos catalisadores empregados foi de 500mg e a vazão da mistura reativa de 20 ml/min.

Antes de reagir com a mistura os catalisadores são submetidos a uma redução com H₂ a 300 C por uma hora exceto para o K-Ru/MoO₃ que foi reduzido a 400 C.

3. RESULTADOS

3.1. TPR de catalisadores frescos.

Para o MoO₃ o perfil de TPR apresenta um único pico que principia à temperatura de 420 C e atinge o máximo à temperatura de 540 C. Este pico corresponde a redução de Mo(VI) a Mo(IV) conforme dados da literatura (18).

Para o catalisador KCl/MoO₃ se observa o mesmo perfil porém com um deslocamento para temperaturas mais elevadas. Isto concorda com os dados de difração de raios X e da literatura onde se afirma que a adição de K retarda a redução do óxido.

Com o catalisador K-Ru/MoO₃ (FIG. 1) o primeiro TPR mostra um pico que inicia a 120 C e apresenta um ombro próximo a 200 C indicando a presença de Ru não totalmente reduzido e finalmente atinge o máximo a 350 C atribuído a eliminação de restos de Cl⁻ do precursor. Uma oxidação a 120 C seguida de outra TPR não apresenta nenhum sinal. Uma seguinte oxidação, desta vez a 300 C seguida de nova TPR possibilita o aparecimento de um pico à temperatura de 370 C que não se pode atribuir a Ru nem a Mo. A resolução dos picos de Ru e Mo só é possível após a oxidação a 550 C por uma hora. Uma TPR obtida logo após este tratamento mostra um pico a 150 C correspondente a redução de Ru(IV) a Ru(0) e outro a 450 C que corresponde a redução de Mo(VI) a Mo(IV).

O catalisador K-Pd/MoO₃ (FIG. 4, curva 7) apresenta o pico correspondente ao hidreto de Pd à temperatura de 82 C, que é superior ao que habitualmente se obtém com outros catalisadores de Pd. Se observa também outro pico à temperatura de 250 C e finalmente o pico de redução do óxido de Mo. O pico de 250 C não é encontrado em catalisadores de Pd suportados em SiO₂ ou Al₂O₃ e nem em outros catalisadores com MoO₃.

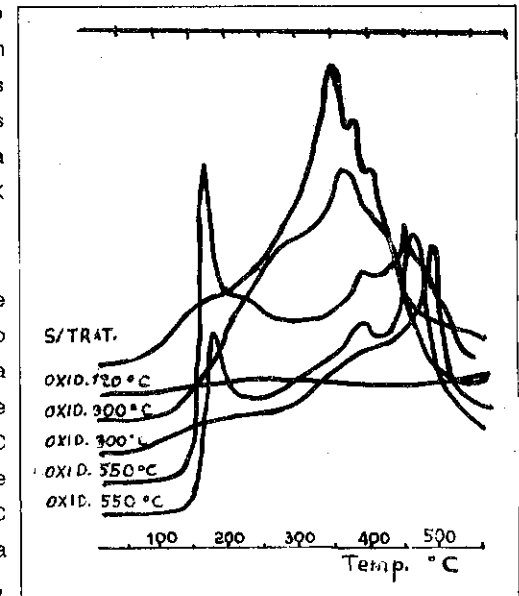


FIG. 1 - Série de TPRs de K-Ru/MoO₃ antes de ser utilizado.

3.2. TPR de catalisadores usados.

Para o catalisador K/MoO₃ (FIG. 2) a primeira redução realizada com o catalisador retirado do reator sem nenhum tratamento posterior apresenta dois picos correspondentes à evolução de CH₄ proveniente da hidrogenação do carvão depositado durante a reação; um pico aparece à temperatura de 450 C e outro a 500 C. Outra redução efetuada após uma oxidação a 120 C apresenta um pequeno pico em 450 C e não apresenta o pico de 500 C. Uma oxidação a 300 C por uma hora seguida de nova redução mostra um pico à temperatura de 450 C e numa posterior redução este pico aumenta de tamanho. Uma TPR realizada após uma oxidação a 550 C apresenta um único pico em torno de 530 C que corresponde à redução de Mo(VI) a Mo(IV).

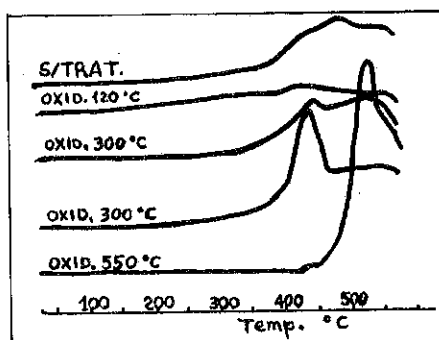


FIG. 2 - Série de TPRs de K/MoO₃ retirado do reator.

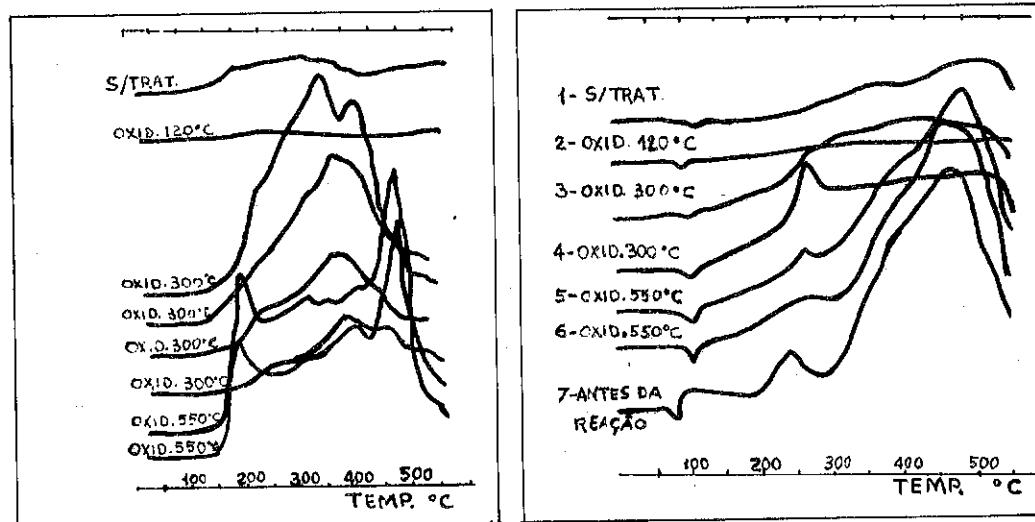


FIG. 3 e 4 - Série de TPRs com os catalisadores K-Ru/MoO₃ (esq.) e K-Pd/MoO₃ (dir.) após 30 horas no reator.

No caso do catalisador K-Ru/MoO₃ retirado do reator (FIG. 3) a primeira TPR mostra um consumo de H₂ devido a existência de carvão superficial. Após uma oxidação a 120 C a TPR que segue não apresenta nenhum pico significando que todo o carvão superficial foi eliminado e nenhuma outra espécie foi oxidada. As TPRs posteriores apresentadas na figura

mostram uma evolução semelhante ao que ocorreu com o catalisador fresco culminando com a separação dos picos de Ru a 200 C e de Mo a 490 C.

Com o catalisador K-Pd/MoO₃ (FIG. 4, curvas 1 a 6) uma TPR realizada com o catalisador retirado do reator apresenta o pico de hidreto à temperatura de 117 C e a partir de 250 C o consumo de hidrogênio que se observa é devido à presença de carvão superficial que uma oxidação a 120 C elimina totalmente (curva 2). Nas demais curvas de TPR se observa que à medida que se aumenta a temperatura de oxidação no pré-tratamento surge a 290 C o pico que no catalisador antes de ser usado aparecia em 250 C. A partir da curva 5, que representa uma TPR obtida após uma oxidação a 550 C por 1 hora, se define o pico correspondente à redução do óxido de Mo, cujo máximo se situa a 500 C, um pouco mais alto do que antes da reação.

3.3. Difração de Raios X.

As análises de difração de raios X se realizaram sobre amostras de catalisadores antes de sua utilização e também sobre amostras submetidas a condições de reação durante diferentes tempos.

O espectro inicial de K/MoO₃ revela que o material é essencialmente MoO₃ ortorrômbico que em condições de reação se reduz a MoO₂ monoclinico após umas 10 horas de exposição à mistura reativa. Por outro lado as amostras dos catalisadores contendo Ru e Pd apresentam espectros de difração que indicam que o pré-tratamento produz uma fase que eminentemente é MoO₂ monoclinico e a mesma se mantém praticamente inalterada durante todo o tempo de reação.

No espectro de difração de K-Ru/MoO₃ o pico correspondente a Ru indica que as partículas deste metal são muito pequenas, o mesmo não se pode dizer das partículas de Pd no catalisador K-Pd/MoO₃. Os espectros obtidos de amostras submetidas à reação mostram indícios de Mo metálico.

3.4. Microscopia Eletrônica.

Os estudos de microscopia eletrônica consistiram em análise por SEM dos catalisadores MoO₃ e K-MoO₃ e por TEM de Ru e Pd sobre MoO₃.

Os resultados indicam que a adição de K provoca uma mudança no tamanho das partículas modificando a estrutura superficial do catalisador, fato este confirmado pela medida de área superficial (3,5 m²/g contra 3,0 m²/g de MoO₃).

As observações feitas com o Microscópio Eletrônico de Transmissão revelam que as partículas de Pd suportadas em MoO₃ apresentam tamanho variável, até 300 Å, uniformemente distribuídas no suporte. As partículas

de Ru por sua vez são mais irregulares, existindo partículas pequenas e também agregado de partículas sobre o suporte e a distribuição das mesmas não é uniforme.

3.5. Testes de atividade e seletividades.

As variações da atividade e seletividade a álcoois com o tempo são mostradas na FIG. 5.

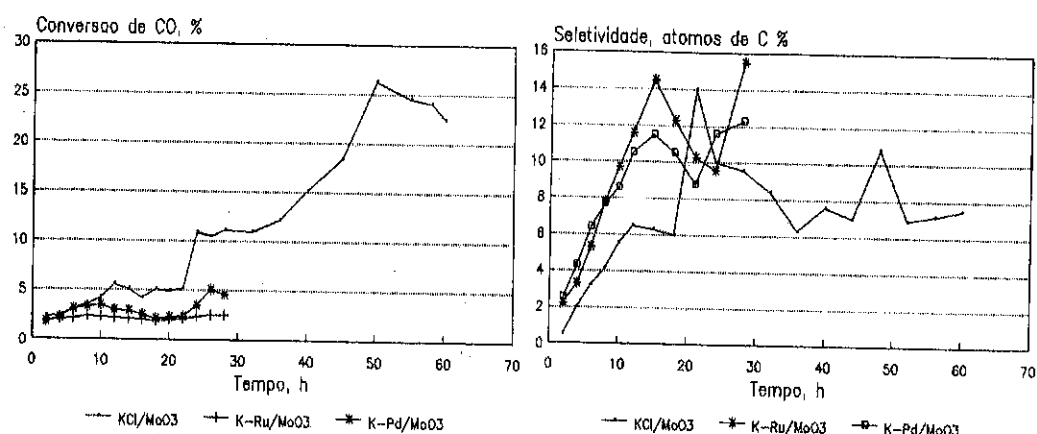


FIG. 5 - Conversão de CO (esq.) e seletividade a álcoois (dir.) em catalisadores suportados em MoO_3 . Temp. 280 C, pressão 23 atm.

Com referência à conversão de CO, o catalisador K/MoO_3 teve sua atividade aumentada com o tempo, principalmente após 20 horas em reação. Este aumento na atividade se deve à contínua eliminação de Cl^- por efeito da mistura redutora e deste modo aumentando o número de sítios ativos disponíveis.

Os catalisadores K-Ru/MoO_3 e K-Pd/MoO_3 apresentaram durante todo o tempo uma conversão baixa que se manteve constante.

Com respeito à seletividade a álcoois se observa que K/MoO_3 apresenta até às 20 horas um aumento contínuo seguindo-se uma queda e a partir das 40 horas se mantém mais ou menos constante.

Os catalisadores com Ru e Pd tiveram valores de seletividade a álcoois muito semelhantes e inclusive a variação desta com o tempo de reação foi bastante similar. Até as 30 horas em reação estes valores foram sempre superiores aos de K/MoO_3 . Deve-se mencionar que há uma perda importante de CO por conversão a CO_2 .

4. DISCUSSÃO

O perfil de redução à temperatura programada de K-Ru/MoO_3 submetido somente a um pré-tratamento apresenta um pico a temperaturas moderadas (350 C) que é atribuído à redução do precursor de Ru que não terminou de decompor-se durante o pré-tratamento. Os sucessivos ciclos de oxidação-redução a temperaturas cada vez mais altas finalmente revelam o verdadeiro catalisador, que a julgar por seu perfil de redução possui uma fase de Ru e outra de um óxido de Mo que normalmente se reduz a temperaturas superiores a 500 C. A zona intermediária, que está indicando um consumo de H_2 , se deve provavelmente à redução de um óxido de Mo em contato íntimo com Ru. De todas as maneiras é óbvio que o catalisador começa sua participação com uma porcentagem bastante importante de Ru sem reduzir. A análise por redução à temperatura programada das amostras descarregadas do reator indicam a presença de carvão na superfície do catalisador, que somente podem ser eliminados após uma oxidação a 120 C. Eliminado o carvão, o perfil das TPRs é muito similar ao mencionado anteriormente. Provavelmente durante os ciclos de oxidação-redução se elimina o resto de Cl^- que ainda possa existir no catalisador (testes com nitrato de prata efetuados em amostras do catalisador antes de ser utilizado e depois de 30 horas sob reação, apresentaram resultados positivos com uma sensível diferença em quantidade entre o catalisador fresco e o utilizado).

Esta descrição dos perfis de redução é coerente com os resultados de atividade e seletividade mostrados. A recuperação da seletividade está associada à evolução de Cl^- liberado do Ru. Trabalhos prévios deste laboratório sobre catalisadores de Ru-Mo suportados sobre SiO_2 e Al_2O_3 , confirmados por cálculos teóricos, vinculam a seletividade a oxigenados com a presença de restos do precursor de Ru e contato Ru-Mo. Nos estudos prévios mencionados os catalisadores foram preparados por co-impregnação e o pré-tratamento a que foram submetidos conduz à formação de entidades de MoO_x sobre Ru que alcança a encapsular uma parte do Ru. A força impulsora para este cobrimento do Ru seria a grande diferença entre os valores de energias livres de superfície, sendo para o MoO_3 de 50 a 70 erg/cm^2 , enquanto que para o Ru o valor é de 3409 erg/cm^2 . Por outro lado a temperatura Tammann para o MoO_3 é aproximadamente 261 C, isto quer dizer que se tornará móvel nas condições experimentais⁽¹⁸⁾. Tal como descreve um modelo desenvolvido para outros sistemas, o encapsulamento é termodinamicamente possível se a energia livre superficial das partículas metálicas é maior que a da interface metal-suporte⁽¹⁹⁾. No caso que agora discutimos, pensamos que o movimento destas entidades de MoO_x não cobrem

totalmente ao Ru, como se poderia esperar, dada a relativamente baixa proporção de Ru frente ao suporte de molibdênio. Isto se torna evidente pela existência de um pico de redução na TPR e é compatível com o tamanho das partículas revelados pelos estudos de microscopia eletrônica de transmissão. Por sua vez também é evidente que existe uma interação entre Ru e Mo devido a que o pico de redução de Ru se deslocou para temperaturas mais altas na amostra descarregada do reator com respeito à inicial.

Quando se analisa o comportamento do catalisador K-Pd/MoO₃, se observa que os resultados não refletem a diferença que se esperaria que existisse com respeito à performance do K-Ru/MoO₃ na seletividade mostrada na reação de hidrogenação de CO. Em princípio poder-se-ia supor que o movimento destes subóxidos de Mo sobre os metais na superfície do suporte tornaria irrelevante qualquer que fosse o metal suportado, no entanto pelo exposto anteriormente, é evidente que Ru ou Pd não estão totalmente cobertos pois dão sinal de redução em TPR. A alternativa que nos resta é que se produza uma forte modificação nos metais suportados. Uma evidência neste sentido é dada pelos perfis de redução de K-Pd/MoO₃ tanto antes de ser submetido à reação como também após trinta horas no reator. Nestes perfis aparece o pico invertido que tradicionalmente se atribui à evolução de hidrogênio devido à decomposição do hidreto de paládio. A formação do hidreto e sua decomposição evidencia que existe Pd exposto, pois é necessário contar com a superfície livre para a recombinação dos H para formar H₂ cuja evolução é detectada em TPR.

Nas condições de operação de nosso equipamento de redução à temperatura programada a decomposição do hidreto ocorre entre 60 a 65 C se não estiverem presentes modificadores do Pd. A temperatura de decomposição do hidreto pode aumentar em 10 C devido a presença de Cl vinculado ao metal. No presente caso o pico do hidreto aparece entre 80 a 85 C no catalisador antes de ser utilizado na reação, e entre 110 e 120 C após a utilização, o que significa a existência de uma forte interação entre Pd e Mo.

Pelo acima exposto há evidências experimentais de que o cubrimento dos metais por óxidos de Mo não é total, porém a interação entre estes metais e o suporte é muito intensa.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (BR) e ao CONICET (AR) pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

5. BIBLIOGRAFIA

1. DRY, M. E. et alii. In: Catalysis, Science and Technology, v.1, pp.159-255, Berlin, Springer-Verlag, 1981.
2. XIAODING, X. et alii. Catalysis Today, 2(1): 125-132, 1987.
3. SCHULZ, J. F. et alii. U.S. Bureau of Mines Report Nro. 6974, 1967.
4. TATSUMI, T. et alii. Polyhedron, 5(1-2): 257-259, 1986.
5. TATSUMI, T. et alii. Journal of Catalysis, 101: 553-556, 1986.
6. TATSUMI, T. et alii. Applied Catalysis, 34: 77-81, 1987.
7. KUWAHARA, Y. et alii. Chemistry Letters, (The Chem. Soc of Jpn.): 205, 1987.
8. INOUE, M. et alii. J. Chem. Soc. - Chem. Commun.: 70-72, 1983.
9. INOUE, M. et alii. Applied Catalysis, 29: 285-288, 1987.
10. JACKSON, S. D. et alii. Applied Catalysis, 27: 325-327, 1987.
11. QUARDERER, G. & Colchran, G. A. European Patent 0119609, 1984.
12. CONCHA, B. & Bartholomew, C. A. J. Catalysis, 9: 536-540, 1984.
13. JUAN, Alfredo & Damiani, Daniel E. Latin American Applied Research, a ser publicado.
14. FERREIRA, Maria Lujan et alii. XV Jornadas de Invest. en Ciencias Aplicadas a la Química e Ing. Química, Neuquén, nov. 1989.
15. CHEN Yu-Wen. The Canadian Journal of Chem. Engrn., 64: 875-878, 1986.
16. ARNOLDY, P. et alii. J. Physical Chemistry, 89(21): 4517-26, 1985.
17. FARNETH, W. E. et alii. J. Am. Chem. Soc., 108(9): 2327-32, 1986.
18. OVERBURY, S. H. et alii. Chem. Rev., 75(5): 547, 1975.
19. POWELL, B. R. & Wilttington, S. E. J. Catalysis, 81: 392, 1983.

CATALISADORES ZIEGLER-NATTA SUPORTADOS PARA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO E PROPILENO. I.

Denise S.S.N.T. Magalhães¹
Odyr Do Coutto Filho²
Fernanda M.B. Coutinho³

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo da ativação química do $MgCl_2$ através da solubilização/precipitação do $MgCl_2$ em metanol e etanol. Adutos metanólicos e etanólicos foram obtidos e caracterizados por análise elementar, difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho e medidas de área específica pelo método BET- N_2 . Esses adutos foram utilizados como suportes para a síntese de catalisadores Ziegler-Natta com impregnação única e dupla com $TiCl_4$ e avaliados em reações de polimerização de etileno e propileno.

ABSTRACT

The objective of this work was the study of the $MgCl_2$ chemical activation through the solubilization/precipitation of $MgCl_2$ in methanol and ethanol. $MgCl_2$ adducts with methyl and ethyl alcohols were prepared and characterized with aid of elemental analysis, IR spectroscopy, powder X-ray diffraction, N_2 BET surface area. These adducts were used as supports to the preparation of Ziegler-Natta supported catalysts through single and double treatments with $TiCl_4$. The catalysts were evaluated in ethylene and propylene polymerizations.

¹Mestre em Ciência, Polibrasil S.A. Indústria e Comércio.

²Mestre em Ciência, CENPES/PETROBRÁS

³Doutor em Ciência, Coordenadora de Pós-Graduação, IMA/UFRJ.

Muitas patentes e artigos têm sido publicados sobre o sistema cloreto de magnésio/doador de elétrons (base interna)/tetracloreto de titânio - trietil-alumínio/doador de elétrons (base externa). Estes sistemas catalíticos são altamente ativos e estereoespecíficos para polimerização de olefinas. O $MgCl_2$ "ativo" é considerado como o suporte ideal para a síntese desses sistemas catalíticos. O processo de ativação do $MgCl_2$ mais estudado foi a moagem do $MgCl_2$ cristalino (rotatória ou vibratória)¹⁻⁴. Contudo, neste tipo de ativação não há um controle adequado das características morfológicas do suporte obtido. Um outro método de ativação do $MgCl_2$ que tem se destacado nos últimos anos é a ativação através da dissolução do $MgCl_2$ em solventes doadores de elétrons, tais como álcoois e éteres⁵⁻⁷. São obtidos adutos tais como $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$, $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$ e $MgCl_2 \cdot 4 THF$ pela dissolução do $MgCl_2$ em metanol, etanol e tetra-hidrofurano, respectivamente. Acredita-se que a ativação do $MgCl_2$ sem o uso de forças mecânicas deve produzir um suporte de forma mais regular e com mais estreita distribuição de tamanhos de partículas. Estes adutos podem ser usados como suportes para a síntese de catalisadores Ziegler-Natta.

O principal objetivo deste trabalho foi preparar catalisadores através do tratamento de adutos alcoólicos do tipo $MgCl_2 \cdot (ROH)_n$ com $TiCl_4$ e avaliá-los em reações de polimerização de etileno e propileno.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

$MgCl_2$ anidro (Toho Titanium Corp.) e benzoato de etila (E. Merck AG) foram usados como recebidos. Álcool metílico e etílico (P.A. - E. Merck AG) foram secos por métodos convencionais e destilados antes do uso. $TiCl_4$ (Riedel - De Haën AG) foi destilado sob argônio antes do uso. $AlEt_3$ (Texas Alkyls Inc.) foi usado como recebido, como uma solução em n-hexano. Todas as operações envolvendo a preparação dos catalisadores foram realizadas em câmara-seca sob N_2 seco de alta pureza. Etileno, propileno (Petroquímica União S.A., pureza: 99,9%) argônio e n-hexano foram purificados pela passagem através de uma série de colunas para remover traços de umidade e oxigênio.

Métodos

Os difratogramas de raios-X dos adutos $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ e $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$ foram obtidos com o instrumento Jeol, modelo JDX 8P. O intervalo do ângulo 2θ utilizado foi de 2° a 70° , com tubo de cobre sob corrente de 20 mA e 40 KV de diferença de potencial. O teor de magnésio foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica, no comprimento de onda de 309,3 nm, após solubilização dos suportes com HNO_3 (65%). O cloreto foi extraído da amostra com HNO_3 diluído e titulado potenciométricamente com solução de $AgNO_3$ padronizada. Foram realizadas análises espectrométricas na região do infravermelho, varrendo-se a faixa de número de ondas de 400 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} . As áreas específicas dos suportes foram determinadas pelo método BET, com N_2 , após submeter os suportes a um pré-tratamento realizado a 60° por 12 horas, em atmosfera inerte. Os pontos de fusão dos suportes foram determinados através dos picos das curvas de DSC obtidos com um aparelho Du Pont DSC-9900. O teor de titânio dos catalisadores foi determinado por método colorimétrico. O índice de isotaticidade (II) do polipropileno foi medido como a fração em peso insolúvel em n-heptano em ebulição, após 6 horas de extração em um extrator Soxhlet.

Preparação do aduto $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ (AM)

Em balão de duas bocas, de 1 litro de capacidade, provido de barra magnética, sob placa de agitação, foram colocados 62 g de $MgCl_2$ anidro e adicionados lentamente 620 ml de metanol. A mistura foi agitada até completa dissolução e deixada em repouso por 48 horas à temperatura ambiente. A solução foi então resfriada a $-78^\circ C$, e o aduto foi precipitado. A solução residual foi submetida a 2ª, 3ª e 4ª precipitação consecutiva segundo procedimento descrito anteriormente. O sólido total foi lavado com n-hexano e seco sob atmosfera inerte e pressão reduzida por 2 horas. Rendimento: 174,2 g (93%); análise elementar experimental: Mg = 8,8%, Cl = 25,0%, teórica: Mg = 8,5%, Cl = 24,7%.

Preparação do aduto $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$ (AE)

Este aduto foi preparado como o aduto $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$. A 60 g de $MgCl_2$ anidro foram adicionados lentamente 600 ml de etanol. A mistura foi mantida em refluxo por 2 horas até completa dissolução. A solução foi então colocada em banho de gelo a $-78^\circ C$. O sólido foi filtrado, lavado com

n-hexano seco e seco à pressão reduzida. Rendimento: 218 g (93%); análise elementar experimental: Mg = 6,6%, Cl = 19,5%, teórica: Mg = 6,5%, Cl = 19,1%.

Preparação dos catalisadores

Foram sintetizados catalisadores através de impregnações única e dupla dos adutos alcoólicos (AM e AE) com $TiCl_4$.

CAM-1: A balão de 500 ml de capacidade, montado em manta de aquecimento sobre placa de agitação, equipado com condensador de refluxo, após a adição de 10 g de aduto foram adicionados 200 ml de $TiCl_4$, sob fluxo de argônio. A mistura sob agitação e fluxo de argônio foi aquecida a $136^\circ C$ por 2 horas. O sobrenadante foi separado com auxílio de um sifão e o sólido catalítico resultante foi lavado 10 vezes com n-hexano a $55-60^\circ C$ sob fluxo de argônio. Após a lavagem, o catalisador foi mantido em suspensão de n-hexano.

CAM-2: Este catalisador foi preparado como CAM-1. Após a remoção do sobrenadante, o sólido foi suspenso em 200 ml de $TiCl_4$ e aquecido a $136^\circ C$ por 2 horas, em seguida, o catalisador foi tratado como CAM-1.

CAE-1: Este catalisador foi preparado como CAM-1, porém o aduto usado foi AE ao invés de AM.

CAE-2: O mesmo procedimento foi empregado como aquele CAE-1. Após remoção de todo o sobrenadante, o sólido foi suspenso em 200 ml de $TiCl_4$ e aquecido a $136^\circ C$ por 2 horas. O catalisador foi tratado como CAM-1.

Polimerização de etileno

Em reator seco e a cerca de $60^\circ C$, foram colocados 2 litros de n-hexano seco. A temperatura após a adição do diluente caiu para cerca de $40^\circ C$, o sistema de aquecimento foi então ligado e a temperatura elevada a $60^\circ C$. Em atmosfera de argônio, foi adicionada quantidade determinada de solução de $AlEt_3$ em n-hexano e quantidade determinada de catalisador (2×10^{-4} g Ti), de modo a se ter uma razão $|Al|/|Ti|$ igual a 100. A temperatura foi então elevada a $80^\circ C$. O etileno foi admitido no reator até uma pressão de 10 kgf/cm^2 . A reação foi extremamente exotérmica e o resfria-

mento do vaso foi realizado com auxílio de ar comprimido. Após 1 h de reação, o fluxo de etileno foi interrompido. O reator foi então despressurizado e resfriado. O produto obtido foi separado do diluente por decantação e seco à temperatura ambiente por 24 h.

Polimerização de propileno

Em reator seco e a cerca de 60°C, foram colocados 2 litros de n-hexano seco. A temperatura, após a adição do diluente, caiu para cerca de 40°C, o sistema de aquecimento foi então ligado e a temperatura elevada a 60°C. Em atmosfera de propeno, foi adicionada quantidade determinada de solução de AlEt₃ em n-hexano, quantidade determinada de benzoato de etila de modo a se ter a razão |Al|/|BE| igual a 4,0 e quantidade determinada de catalisador correspondente a 9 x 10⁻³ g de titânio, de modo a se ter uma razão |Al|/|Ti| igual a 369. Após a adição dos reagentes, o reator foi fechado e o propileno foi alimentado de modo que a pressão alcançasse 7 kgf/cm². A reação foi fracamente exotérmica e o resfriamento do vaso foi realizado com auxílio de ar comprimido. Após 2 horas de polimerização, o fluxo de propileno foi interrompido. O reator foi despressurizado e resfriado. O produto obtido foi filtrado, lavado com n-hexano e seco à temperatura ambiente durante 24 horas e o filtrado reservado para a determinação do teor de solúveis no diluente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos suportes

Os suportes AM e AE apresentaram pontos de fusão, por DSC de 118°C e 76°C, respectivamente, coincidente com os valores encontrados na literatura⁵ (115-120°C e 72-77°C). O difratograma de raios-X do MgCl₂ Toho como recebido apresenta uma forte reflexão (101) à d = 2.58 Å, uma reflexão (110) à d = 1.82 Å e uma outra reflexão (001) à d = 5.95 Å, características do empacotamento hexagonal do MgCl₂ que é raramente relatado na literatura⁸. A forma cristalográfica do MgCl₂ mais frequentemente observada é a cúbica, termodinamicamente mais estável e caracterizada por uma forte reflexão à d = 2.56 Å e reflexões menos intensas, uma no plano (003) à d = 5.85 Å e outra no plano (110) à d = 1.82 Å. Os difratogramas de raios-X dos suportes AM e AE apresentaram reflexões em d = 7.47, 6.42 e 4.30 Å e

d = 9.96, 3.69 e 3.25 Å, respectivamente e estão em concordância com os valores encontrados na literatura⁶. O suporte AM foi caracterizado através de espectroscopia na região do infravermelho pelas bandas de absorção na faixa de 3.600-3.100 cm⁻¹ relativas à deformação axial da ligação O-H; a 2.950, 2.850, 2.780 cm⁻¹ devido à deformação axial da ligação C-H; a 1.410 cm⁻¹ devido à deformação angular da ligação C-H; a 1.100 cm⁻¹ devido à deformação axial da ligação C-O. O suporte AE foi caracterizado pelas bandas de absorção na faixa de 3.600 a 3.000 cm⁻¹ relativas à deformação axial da ligação O-H; a 2.980 e 2.900 cm⁻¹ (ambos) devido à deformação axial da ligação C-H (de CH₂); a 1.500-1.300 cm⁻¹ relativa à deformação angular da ligação C-H (de CH₂ e CH₃) e a 1.100 cm⁻¹ relativa à deformação axial da ligação C-O em concordância com os valores da literatura⁶. O suporte AM apresentou área específica, pelo método N₂-BET de 3 m²/g, enquanto que a área específica do suporte AE não pode ser determinado pelo método N₂-BET.

Caracterização dos catalisadores

Foram sintetizados catalisadores suportados em AM e AE com impregnações única e dupla com TiCl₄ (Tabela 1). O teor de titânio dos catalisadores foi função do número de impregnações dos suportes AM e AE com TiCl₄. Verificou-se que os catalisadores submetidos à dupla impregnação com TiCl₄ apresentaram teores inferiores àqueles obtidos através de impregnação única. Este resultado mostrou que o TiCl₄ funcionou como um agente de extração ("limpeza"). Acredita-se que o TiCl₄ remove os possíveis subprodutos formados pela reação entre a parte alcoólica dos suportes AM e AE e o TiCl₄.

Homopolimerização de etileno

Os catalisadores foram avaliados em reações de polimerização de etileno (Tabela 2). Foi verificado que a eficiência dos catalisadores foi função do número de impregnações com TiCl₄. Os catalisadores preparados através de impregnação dupla (CAM-2 e CAE-2) apresentaram valores de atividade catalítica mais elevados que aqueles com impregnação única (CAM-1 e CAE-1). Acredita-se que a impregnação dupla é mais eficiente na remoção de possíveis compostos de titânio não ativos resultantes da reação entre os álcoois (CH₃OH e C₂H₅OH) e o TiCl₄.

Tabela 1

Teores de titânio dos catalisadores ⁹

Tipo de suporte	Tratamento dos suportes com TiCl ₄	Catalisador (Nº)	Teor de Titânio no catalisador (% p/p)
AM	Único	CAM-1	8,10
	Duplo	CAM-2	5,20
AE	Único	CAE-1	11,50
	Duplo	CAE-1	8,40

Tabela 2

Atividade dos catalisadores em reações de polimerização de etileno ⁹

Tipo de catalisador	Atividade catalítica (g Pol/g Ti)
CAM-1	1.600.000
CAM-2	1.900.000
CAE-1	670.000
CAE-2	1.000.000

Tabela 3

Atividade catalítica, estereoespecificidade e teor de solúveis em reações de polimerização de propileno ⁹

Tipo de catalisador	Atividade catalítica total (g Pol/g Ti)	Atividade catalítica em polipropileno isotático (g Pol/g Ti)	Índice de isotaticidade do pó (%)	Teor de solúveis (%)
CAM-1	21.300	11.700	94	41,6
CAM-2	50.200	34.800	94	29,4
CAE-1	6.200	4.100	94	26,2
CAE-2	12.200	8.600	94	24,5



Homopolimerização de propileno

Os catalisadores foram também avaliados em reações de polimerização de propileno (Tabela 3). Comportamento semelhante ao da polimerização de etileno quanto à atividade catalítica foi observado na polimerização de propileno. Os catalisadores obtidos com uma única impregnação com $TiCl_4$ (CAM-1 e CAE-1) apresentaram atividade catalítica total e atividade catalítica em polipropileno isotático mais baixos que os resultantes da dupla impregnação com $TiCl_4$. O teor de polipropileno solúvel com os catalisadores de impregnação única foi mais alto do que os obtidos com os de impregnação dupla. Com base nestes resultados, pode-se concluir que a impregnação dupla é mais eficiente na remoção dos subprodutos inativos presentes no catalisador e os catalisadores de dupla impregnação (CAM-2 e CAE-2) apresentam maior número de centros ativos isotáticos. Verificou-se ainda que não houve variação do índice de isotaticidade do polipropileno com o número de impregnações e com o tipo de suporte.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Polibrasil S.A. Indústria e Comércio, cuja atividade em pesquisa permitiu a realização e divulgação deste estudo; ao Centro de Pesquisas da PETROBRÁS-CENPES/DIPOL, pela utilização de seus laboratórios; ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Conselho de Ensino para Graduados e Pesquisa (CEPG/UFRJ).

BIBLIOGRAFIA

- 1 - B. L. Goodall - Transition metal catalyzed polymerization. Alkenes and Dienes A, 355 (1983).
- 2 - V. Busico; P. Corradini; L. D. Martino; A. Proto; V. Savino - Makromol. Chem. 186, 1279 (1985).
- 3 - V. Busico; P. Corradini; A. Ferraro; A. Proto - Makromol. Chem. 187, 1225 (1986).
- 4 - P. C. Barbé; G. Cecchin; L. Noriski - Advances in Polymer Science 81, 3 (1987).
- 5 - L. J. Olmer; M. L. Quinet - Bull. Soc. Chim. France 5, 1 (1934).



- 6 - N. Y. Turova; E. P. Turevskaya; A. V. Novoselova - Zh. Neorg. Khim. 12, 1712 (1967).
- 7 - K. Handlir; J. Holeck; J. Klirkova; V. Bocek - Intern. Polym. Sci. and Tech. 13, T/1 (1986).
- 8 - S. Sivaran; P. R. Srinivasan - Advances in Polyolefins - 283 (1987).
- 9 - D. N. Taveira Magalhães - Tese de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro,

CATALISADORES ZIEGLER-NATTA SUPORTADOS PARA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO E PROPILENO. II.

Denise S.S.N.T. Magalhães¹

Odyr Do Coutto Filho²

Fernanda M.B. Coutinho³

RESUMO

Foi objetivo deste trabalho a síntese de catalisadores Ziegler-Natta suportados nos produtos de dessolvatação térmica de adutos metanólicos e etanólicos de $MgCl_2$. Os suportes foram caracterizados por análise elemental, difração de raios-X e medidas de área específica pelo método BET- N_2 . Os suportes foram utilizados na síntese de catalisadores Ziegler-Natta com impregnação única e dupla com $TiCl_4$ e avaliados em reações de polimerização de etileno e propileno.

ABSTRACT

The objective of this work was the preparation of Ziegler-Natta catalysts supported on the products of thermal desolvation of the $MgCl_2$ adducts with methyl and ethyl alcohols. The supports were characterized with the aid of elemental analysis, powder X-ray diffraction and N_2 -BET surface area. The supports were used to prepare Ziegler-Natta catalysts with single and double treatments with $TiCl_4$. The catalysts were evaluated in ethylene and propylene polymerizations.

¹ Mestre em Ciência, Polibrasil S.A. Indústria e Comércio.

² Mestre em Ciência, CENPES/PETROBRÁS

³ Doutor em Ciência, Coordenadora de Pós-Graduação - IMA/UFRJ.

Na literatura científica, e em particular patentes têm sido descrita a síntese de catalisadores Ziegler-Natta suportados em adutos alcoólicos e etéreos de $MgCl_2$, que são ativos e estereoespecíficos para a produção de poliolefinas¹⁻³. Esses adutos alcoólicos podem ser convertidos em suportes ainda mais ativos através de técnicas de eliminação da parte orgânica dos adutos por tratamentos térmicos⁴, através de reação com compostos organo-alumínio⁵ ou extração com solventes do tipo hidrocarboneto⁶.

Turova e colaboradores descreveram sobre a decomposição térmica dos adutos $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ e $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$ no intervalo de $20^\circ C$ a $350^\circ C$ e concluíram que nesse tratamento há formação de produtos do tipo alcóxido de magnésio com liberação de HCl ⁷.

Foi objetivo principal deste trabalho a síntese de catalisadores Ziegler-Natta suportados nos produtos de dessolvatação térmica dos adutos metanólicos e etanólicos de $MgCl_2$ e avaliação dos catalisadores em reações de polimerização de etileno e propileno.

PARTE EXPERIMENTAL

Materials

$MgCl_2$ (Toho Titanium Corp.) e benzoato de etila (E. Merck AG) foram usados como recebidos. Alcool metílico e etílico (P.A. - E. Merck AG) foram secos por métodos padrão e destilados antes do uso. $TiCl_4$ (Riedel - De Haën AG) foram destilados sob argônio antes do uso. $AlEt_3$ (Texas Alkyls Inc.) foi usado como recebido, como solução em n-hexano. Todas as operações envolvendo a síntese dos catalisadores foram realizadas em câmara-seca sob N_2 seco de alta pureza. Etileno e propileno (Petroquímica União S.A., pureza 99,9%), argônio e n-hexano foram purificados pela passagem em uma série de colunas para remover traços de umidade e oxigênio. Os adutos $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ e $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$ foram sintetizados como descrito na Tese de Mestrado realizada no IMA/UFRJ⁸.

Métodos

Os difratogramas dos suportes dessolvatados foram obtidos com o instrumento Jeol, modelo JDX 8P. O intervalo do ângulo 2θ utilizado foi

de 2° a 70°, com tubo de cobre sob corrente de 20 mA e 40 KV de diferença de potencial. O teor de magnésio foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica, no comprimento de onda de 309,3 nm, após solubilização dos suportes com HNO₃ (65%). O cloreto foi extraído da amostra com HNO₃ diluído e titulado potenciométricamente com solução de AgNO₃ padronizada. As áreas específicas dos suportes foram determinadas pelo método BET, com N₂, após submeter os suportes a um pré-tratamento realizado a 60°C por 12 horas, em atmosfera inerte. O teor de titânio dos catalisadores foi determinado por método volumétrico. O índice de isotaticidade (II) do polipropileno foi medido como a fração em peso insolúvel em n-hexano em ebulição, após 6 horas de extração em um extrator Soxhlet.

Preparação dos suportes provenientes da dessolvatação térmica do aduto MgCl₂.6CH₃OH (TAM-I e TAM-II)

Cerca de 50 g do aduto MgCl₂.6CH₃OH foram colocados em tubo de vidro que foi introduzido em forno elétrico horizontal, equipado com controlador de temperatura. Foram, então, realizadas calcinações do material, sob fluxo de argônio em duas condições: a 200°C por quatro horas (TAM-I) e a 300°C por 30 minutos (TAM-II). O produto foi retirado do forno e manipulado em câmara-seca para a reação posterior. A perda de peso foi da ordem de 57% e 68% para os tratamentos a 200°C e a 300°C, respectivamente.

Preparação dos suportes provenientes da dessolvatação térmica do aduto MgCl₂.6C₂H₅OH (TAE-I e TAE-II)

Cerca de 50 g do aduto MgCl₂.6C₂H₅OH foram colocados em tubo de vidro que foi introduzido em forno elétrico horizontal equipado com controlador de temperatura. Foram, então, realizadas calcinações do material, sob fluxo de argônio em duas condições: a 250°C por 6 horas (TAE-I) e a 400°C por 150 minutos (TAE-II). O produto foi retirado do forno e manipulado em câmara-seca e se apresentou sob a forma de aglomerados em ambos os tratamentos. A perda de peso foi de 73,55%.

Para desagregar os aglomerados, cerca de 46 g do material calcinado foram moídos em câmaras de porcelana adequadas ao moinho rotatório com 34 bolas de 3/4" por uma hora. Adicionou-se então cerca de 200 ml de n-hexano e retirou-se a suspensão do moinho por sifonação. A suspensão foi vertida em funil com placa de vidro sinterizado e seco por 2 horas sob pressão reduzida e atmosfera de argônio.

Preparação dos catalisadores

Foram sintetizados catalisadores através de impregnações única e dupla dos suportes TAM-I, TAM-II TAE-I e TAE-II.

CTAM-I-1: A balão de 500 ml de capacidade, montado em manta de aquecimento sobre placa de agitação magnética, equipado com condensador de refluxo, após a adição do suporte TAM-I foram adicionados 100 ml de TiCl₄, sob fluxo de argônio. A mistura sob agitação e fluxo de argônio foi aquecida a 136°C por 2 horas. O sobrenadante foi separado com o auxílio de um sifão e o sólido catalítico resultante foi lavado 10 vezes com n-hexano a 55-60°C sob fluxo de argônio. Após a lavagem, o catalisador foi mantido em suspensão de n-hexano.

CTAM-I-2: Este catalisador foi preparado como CTAM-I-1. Após a remoção do sobrenadante, o sólido foi suspenso em 100 ml de TiCl₄ e aquecido a 136°C por 2 horas, em seguida o catalisador foi tratado como CTAM-I-1.

CTAM-II-1: Este catalisador foi preparado como CTAM-I-1, porém o suporte usado foi TAM-II ao invés de TAM-I.

CTAM-II-2: Este catalisador foi preparado como CTAM-I-2, porém o suporte usado foi TAM-II ao invés de TAM-I.

CTAE-I-1: Este catalisador foi preparado como CTAM-I-1, porém o suporte usado foi TAE-I ao invés de TAM-I.

CTAE-I-2: Este catalisador foi preparado como CTAM-I-2, porém o suporte usado foi TAE-II ao invés de TAM-II.

CTAE-II-1: Este catalisador foi preparado como CTAM-II-1, porém o suporte usado foi TAE-II ao invés de TAM-I.

Polimerização de etileno

Em reator seco e a cerca de 60°C, foram colocados 2 litros de n-hexano seco. A temperatura após a adição do diluente caiu para cerca de 40°C, o sistema de aquecimento foi então ligado e a temperatura elevada a 60°C. Em atmosfera de argônio, foi adicionada quantidade determinada de

solução de AlEt_3 em n-hexano e quantidade determinada de catalisador (2×10^{-4} g Ti), de modo a se ter uma razão $|\text{Al}|/|\text{Ti}|$ igual a 100. A temperatura foi então elevada a 80°C . O etileno foi admitido no reator até uma pressão de 10 kgf/cm^2 . A reação foi extremamente exotérmica e o resfriamento do vaso foi realizado com auxílio de ar comprimido. Após 1 h de reação, o fluxo de etileno foi interrompido. O reator foi então despressurizado e resfriado. O produto obtido foi separado do diluente por decantação e seco à temperatura ambiente por 24 h.

Polymerização de propileno

Em reator seco e a cerca de 60°C , foram colocados 2 litros de n-hexano seco. A temperatura, após a adição do diluente, caiu para cerca de 40°C , o sistema de aquecimento foi então ligado e a temperatura elevada a 60°C . Em atmosfera de propeno, foi adicionada quantidade determinada de solução de AlEt_3 em n-hexano, quantidade determinada de benzoato de etila de modo a se ter a razão $|\text{Al}|/|\text{BE}|$ igual a 4,0 e quantidade determinada de catalisador correspondente a 9×10^{-3} g de titânio, de modo a se ter uma razão $|\text{Al}|/|\text{Ti}|$ igual a 369. Após a adição dos reagentes, o reator foi fechado e o propileno foi alimentado de modo que a pressão alcançasse 7 kgf/cm^2 . A reação foi fracamente exotérmica e o resfriamento do vaso foi realizado com auxílio de ar comprimido. Após 2 horas de polimerização, o fluxo de propileno foi interrompido. O reator foi despressurizado e resfriado. O produto obtido foi filtrado, lavado com n-hexano e seco à temperatura ambiente durante 24 horas e o filtrado reservado para a determinação do teor de solúveis no diluente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos suportes

Os suportes TAM-I e TAM-II foram caracterizados, através dos teores de cloreto de magnésio aliados à determinação do HCl gerado no processo de calcinação (Tabelas 1 e 2)

A difração de raios-X dos suportes TAM-I e TAM-II apresentou reflexões à $d = 1.82, 2.57$ e 2.97 \AA relativos ao MgCl_2 , porém ligeiramente deslocados devido provavelmente à baixa cristalinidade do material.

Os produtos resultantes dos tratamentos térmicos apresentaram área específica por BET de $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Os suportes TAE-I e TAE-II foram tam

Tabela 1

Composição química dos produtos obtidos nos tratamentos térmicos do aduto $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (TAM-I e TAM-II) e do aduto $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (TAE-I e TAE-II) ⁸

Tipo de suporte	Teor médio de cloreto (%)	Teor médio de magnésio (%)	Relação molar média (Cl/Mg)	Composição dos suportes
TAM-I	62,0	24,3	62,0/35,5/24,3/24,3	$\text{MgCl}_{1,75}(\text{OCH}_3)_{0,25}$
TAM-II	65,5	24,5	65,5/35,5/24,5/24,3	$\text{MgCl}_{1,83}(\text{OCH}_3)_{0,17}$
TAE-I	71,0	25,6	71,0/35,5/25,6/24,3	$\text{MgCl}_{1,90}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0,10}$
TAE-II	69,0	25,5	69,0/35,5/25,5/24,3	$\text{MgCl}_{1,85}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0,15}$

Tabela 2

Quantidade de HCl gerada no processo de calcinação ⁸

Temperatura/tempo de tratamento térmico ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Quantidade de HCl teórica (g)	Quantidade média de HCl produzida experimentalmente (g)
200/240	1,59	1,61
300/30	1,08	1,02
250/360	0,49	0,57
400/150	0,74	0,87

bém caracterizados através dos teores de cloreto e magnésio aliados à determinação do HCl gerado no processo de calcinação (Tabelas 1 e 2).

Caracterização dos catalisadores

Foram sintetizados catalisadores suportados em TAM-I, TAM-II, TAE-I e TAE-II com impregnações única e dupla com $TiCl_4$ (Tabela 3). O teor de titânio dos catalisadores foi função do tipo de suporte e do número de impregnações com $TiCl_4$. Verificou-se que os catalisadores submetidos à dupla impregnações com $TiCl_4$ apresentaram teores superiores aqueles obtidos através de impregnação única. Foi observado que o aumento do número de impregnações favoreceu a fixação do $TiCl_4$ sobre as matrizes dos suportes.

Homopolimerização de etileno

Os catalisadores foram avaliados em reações de polimerização de etileno (Tabela 4). Foi verificado que a eficiência dos catalisadores foi função do tipo de suporte e do número de impregnações com $TiCl_4$. Os catalisadores de dupla impregnação apresentaram valores de atividade catalítica superiores aos obtidos com os catalisadores de impregnação única. O aumento da atividade catalítica deve estar relacionado a uma maior concentração de centros ativos.

Homopolimerização de propileno

Os catalisadores foram também avaliados em reações de polimerização de propileno (Tabela 4). Comportamento semelhante ao da polimerização de etileno quanto à atividade catalítica foi observado na polimerização de propileno. Os catalisadores com uma única impregnação com $TiCl_4$ apresentaram atividade catalítica total e atividade catalítica em polipropileno isotático mais baixos que os resultantes da dupla impregnação. O teor de polipropileno solúvel e o índice de isotaticidade foi também função do número de impregnações e do tipo de suporte.

Tabela 3

Teores de titânio dos catalisadores ⁸

Tipo de suporte	Tratamentos dos suportes com $TiCl_4$	Catalisador (Nº)	Teor de titânio no catalisador (% p/p)
TAM-I	Único	CTAM-I-1	0,32
	Duplo	CTAM-I-2	0,70
TAM-II	Único	CTAM-II-1	0,28
	Duplo	CTAM-II-2	0,40
TAE-I	Único	CTAE-I-1	0,77
	Duplo	CTAE-I-2	0,90
TAE-II	Único	CTAE-II-1	0,86

Tabela 4

Atividade catalítica, estereoespecificidade e teor de solúveis em reações de polimerização de propileno e atividade dos catalisadores em reações de polimerização de etileno ⁸

Tipo de catalisador	Atividade catalítica total em polipropileno (g Pol/g Ti)	Atividade catalítica em polipropileno isotático (g Pol/g Ti)	Índice de isotaticidade do polipropileno insolúvel em n-heptano (%)	Teor de solúveis (%)	Atividade catalítica em polietileno (g Pol/g Ti)
CTAM-I-1	17.000	12.800	96	21,4	1.600.000
CTAM-II-2	20.000	18.100	96	9,1	2.840.000
CTAM-II-1	26.800	23.700	96	10,1	1.700.000
CTAM-II-2	55.600	41.300	95	24,6	1.300.000 (a)
CTAE-I-1	6.500	4.400	97	29,2	1.200.000
CTAE-I-2	21.400	19.100	96	8,0	1.400.000
CTAE-II-1	3.400	1.600	90	21,0	550.000 (b)

(a) A polimerização foi interrompida após 30 minutos, pois o polímero sob a forma de fibras ficou enrolado no eixo do reator.

(b) O polietileno obtido se apresentou sob forma vermicular.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Polibrasil S.A. Indústria e Comércio, cuja atividade em pesquisa permitiu a realização e divulgação deste estudo; ao Centro de Pesquisas da PETROBRÁS-CENPES/DIPOL, pela utilização de seus laboratórios; ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Conselho de Ensino para Graduados e Pesquisa (CEPG/UFRJ).

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Nippon, Patente Alemã nº 2 406 784 (1984).
- 2 - Euteco, Patente Indiana nº 154 681 (1984).
- 3 - K. Handlir; J. Holecek; J. Klirkorka; V. Bocek - Intern. Polym. Sci. and Tech. 13, T/1 (1986).
- 4 - Montecatini, Patente Italiana nº 4 314 911 (1982).
- 5 - Asahi, Patente Japonesa nº 59 210 909 (1984).
- 6 - H. Qichen; Q. Yanlong; Z. Junning; T. Youqi - J. Struct. Chem. 6, 43 (1987).
- 7 - N. Y. Turova; E. P. Turevskaya; A. V. Novoselova - Doklady Akademii Nauk 186, 358 (1969).
- 8 - D. N. Taveira Magalhães - Tese de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro (1990).

INFLUÊNCIA DE DOADORES DE ELÉTRONS INTERNOS E EXTERNOS NA ATIVIDADE
E ESTEREOESPECIFICIDADE DE CATALISADORES DO TIPO ZIEGLER-NATTA

. Fernanda M.B. Coutinho¹
. Luiz C. Santa Maria²

RESUMO

Neste trabalho, foi estudado o efeito de fosfato de tri-n-butila (TBP), benzoato de etila (EB) e ftalato de diisobutila (DIBP) como segunda base interna (IB₂) em catalisadores do tipo Ziegler-Natta preparados por redução de TiCl₄ com AlClEt₂ (DEAC) na presença de éter di-n-butílico (DBE) como primeira base interna (IB₁). Esses catalisadores foram avaliados em polimerização de propileno na ausência e presença de bases externas (EB, DIBP e DBE). Foram discutidos os efeitos das bases internas e externas na atividade e estereoespecificidade catalítica.

ABSTRACT

The effect of tributyl phosphate (TBP), ethyl benzoate (EB) and diisobutyl phthalate (DIBP) as second internal bases (IB₂) on the Ziegler-Natta catalysts prepared by reduction of titanium tetrachloride with AlClEt₂ (DEAC) in the presence of di-n-butyl ether (DBE) as a first internal base (IB₁) was studied. These catalysts were evaluated in propylene polymerization in the absence and presence of external bases (EB, DIBP and DBE). The effects of internal and external bases on the catalyst activity and stereospecificity were discussed.

1. INTRODUÇÃO

Muitos estudos sobre catalisadores Ziegler-Natta não-suportados têm como objetivo a obtenção de polímeros com morfologia controlada com alta estereorregularidade e de catalisadores com alta atividade. Entretanto, as patentes são normalmente escritas de forma confusa e virtualmente todas as possíveis bases de Lewis são apontadas como efetivas sem um estudo quantitativo completo.

Sabe-se que a estereoespecificidade e atividade dos catalisadores Ziegler-Natta são melhoradas quando são empregadas bases de Lewis apropriadas como bases internas (BI) e bases externas (BE). Os efeitos de ca

¹ Doutor em Ciência, Coordenadora de Pós-Graduação - IMA/UFRJ

² Químico, realizando Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros - IMA/UFRJ

da aditivo sobre o aumento da estereoespecificidade e atividade catalítica têm sido discutido por muitos autores (1-5). Acredita-se que o aumento da isotaticidade neste caso é devido à ação seletiva do doador de elétrons sobre diferentes centros catalíticos. Tem sido mostrado que o doador de elétrons pode ser introduzido de forma tal que o aumento da isotaticidade não é seguido por uma perda de atividade catalítica. Esse comportamento não pode ser explicado simplesmente por envenenamento de centros ativos. Uma vez que as bases de Lewis podem complexar ou reagir com ambos os componentes do sistema catalítico (catalisador - tricloreto de titânio e co-catalisador - alquil alumínio), afetando sua atividade e/ou estereoespecificidade (6), torna-se difícil assim interpretar de forma segura o mecanismo da ação destas bases (7-9).

Neste trabalho, tentamos explicar o efeito do doador de elétrons sobre a atividade e estereoespecificidade do sistema catalítico tricloreto de titânio/DEAC na polimerização de propileno, sendo empregadas como bases externas (BE) ftalato de diisobutila (DIBP), benzoato de etila (EB) e éter di-n-butílico (DBE). Fosfato de tributila (TBP), DIBP e EB foram utilizados como segundas bases internas (BI₂) na síntese dos catalisadores. Tricloreto de titânio foi obtido através de redução de tetracloreto de titânio com DEAC e posterior precipitação do sistema solúvel no qual se empregou DBE como primeira base interna (BI₁).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Síntese do catalisador

Uma solução de DBE em isoocatano, razão molar DBE/tetracloreto de titânio = 0,67, foi adicionada gota a gota a uma solução de tetracloreto de titânio em isoocatano resfriada a -64 graus Celsius. Após 30 minutos de adição, foi gotejada uma segunda solução de cloreto de dietil alumínio (DEAC) em isoocatano, razão molar tetracloreto de titânio/DEAC = 4. Após 30 minutos de adição, a temperatura da mistura foi elevada gradativamente até zero graus Celsius e mantida nesta temperatura por 2h30min. Uma segunda base interna foi então adicionada a esta solução e em seguida a temperatura foi elevada até setenta graus Celsius e mantida por quatro horas. Tricloreto de titânio precipitado após o tratamento térmico foi lavado exaustivamente com isoocatano. O teor de titânio do catalisador foi determinado por método colorimétrico.

- Polimerização de propileno

Propileno foi polimerizado em reator de 500ml equipado com agitador mecânico. Quantidades determinadas de solução de DEAC em isoocatano, catalisador e base externa foram transferidos para o reator contendo 300ml de isoocatano a cinquenta graus Celsius sob atmosfera de nitrogênio. Após purga com propileno por um minuto, o reator foi alimentado continuamente com propileno mantendo pressão positiva de 200mmHg por uma hora. A mistura reacional foi resfriada e o polímero foi filtrado, lavado com isoocatano, seco e pesado. Os índices de isotaticidade (II) dos polímeros foram determinados por extração com isoocatano em Soxhlet por seis horas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sabe-se que DBE é uma base de Lewis interna apropriada para o sistema tricloreto de titânio/DEAC. Entretanto, outras bases de Lewis (10-15), que são normalmente utilizadas em sistemas Ziegler-Natta suportados, são também capazes de melhorar a estereoespecificidade e atividade deste tipo de catalisador. Este trabalho tem por objetivo tentar elucidar os efeitos destes modificadores no sistema catalítico.

Os catalisadores foram preparados com quatro diferentes doadores de elétrons: benzoato de etila (EB), ftalato de diisobutila (DIBP), fosfato de tri-n-butila (TBP) usados como segunda base interna e éter di-n-butílico (DBE) como primeira base interna em razão molar fixa DBE/tetracloreto de titânio = 0,67. Os catalisadores foram designados numericamente de acordo com seus constituintes e seus teores de titânio (Tabela 1)

TABELA 1

Teor de titânio dos catalisadores

Número do Catalisador	Tipo de BI ₂	BI ₂ /TiCl ₃ (razão molar)	Teor de titânio do catalisador (mmol Ti/g catalisador)
1	-	0,00	6,22
2	DIBP	0,02	5,54
3	DIBP	0,04	6,10
4	DIBP	0,06	5,12
5	EB	0,02	5,09
6	EB	0,04	5,63
7	EB	0,06	5,22
8	TBP	0,02	5,09
9	TBP	0,04	5,36
10	TBP	0,06	4,22

BI₂ = segunda base interna

O teor de titânio foi determinado por método colorimétrico.

Tabela 1 mostra que o teor de Ti dos catalisadores decresceu quando se empregou uma segunda base interna na síntese do catalisador. É possível que o doador de elétrons tenha permanecido no catalisador coordenado com alumínio ou titânio, impedindo a remoção de alumínio durante o processo de precipitação do catalisador do sistema solúvel inicial, provocando um decréscimo no seu teor de titânio.

Figura 1 mostra que o emprego de EB e DIBP como base interna foi capaz de aumentar a atividade catalítica. Acredita-se que estas bases ao se coordenarem com impurezas (Ti+2, por exemplo) retirem-nas do catalisador no momento de sua formação, promovendo assim o aumento da atividade até a razão molar de segunda base interna/tricloreto de titânio = 0,04. Para razões molares acima de 0,04, observa-se na Figura 1 que a atividade apresentou um decréscimo, isto é devido possivelmente ao envenenamento de alguns centros ativos pela segunda base interna. Por outro lado, a adição de TBP como segunda base interna em todas as razões molares empregadas provocou um decréscimo na atividade do catalisador (Figura 1), funcionando como veneno catalítico.

Figura 1 e Figura 2 mostram que o uso de DBE, DIBP e EB como bases externas promove um aumento da atividade para a maioria dos catalisadores preparados. É possível que estas bases ao penetrarem no catalisador tenham exposto mais centros ativos, aumentando desta forma sua atividade.

FIGURA 1

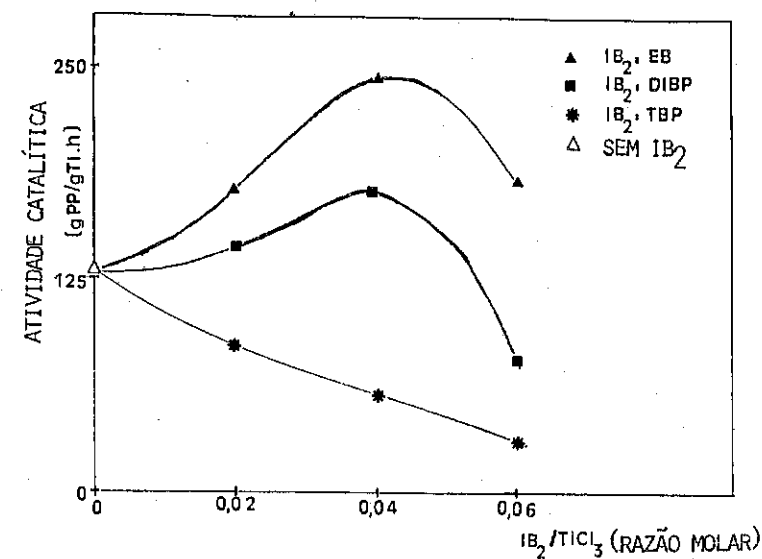
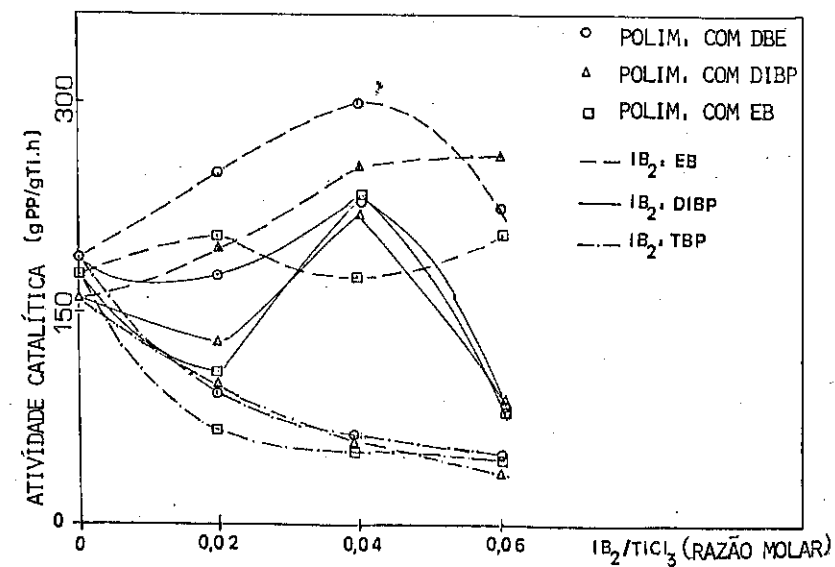
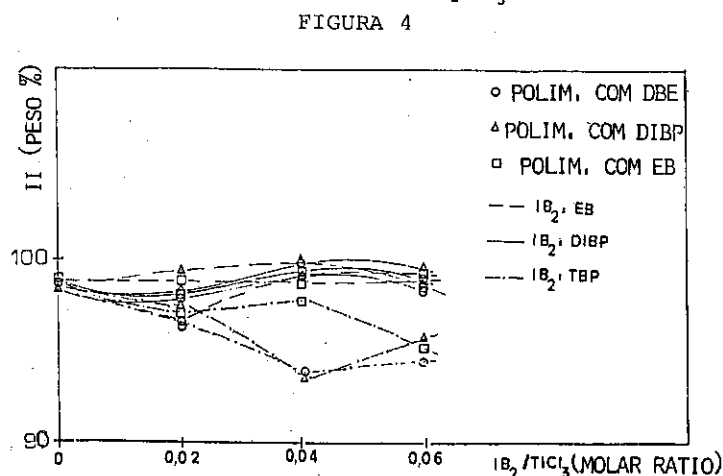
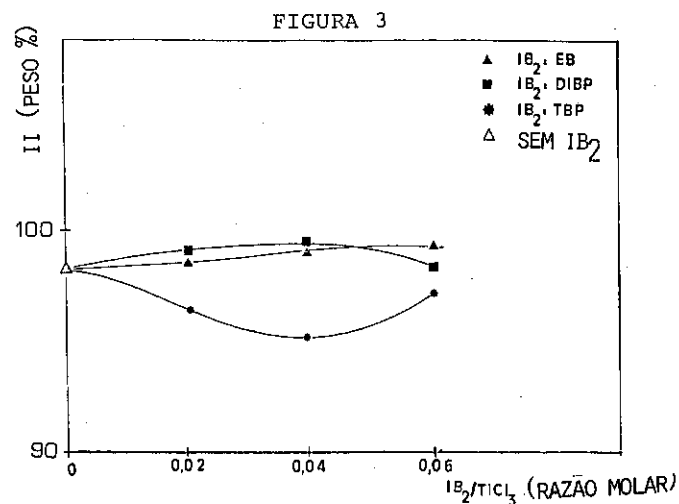


FIGURA 2



A introdução de DIBP e EB como segunda base interna não produziu efeito significativo na estereoespecificidade do catalisador como pode ser observado nas Figuras 3 e 4. A interação destas bases e o titânio é forte e parte delas permanece retida na superfície do catalisador para formar um complexo com DEAC durante a polimerização. Os catalisadores preparados com TBP como segunda base interna mostraram um comportamento diferente. As estereoespecificidades e atividades destes catalisadores não foram tão altas quanto as dos outros. Acredita-se que TBP forme um complexo mais forte com DEAC durante a polimerização, decrescendo desta maneira sua ação sobre os sítios não-específicos.

Figura 3 e Figura 4 mostram que EB e DIBP como segunda base interna e base externa provocaram um aumento da estereoespecificidade do catalisador. Estas bases parecem não coordenar tão fortemente com DEAC quanto no caso do TBP. Então, a estereoespecificidade dos catalisadores preparados com DIBP e EB não é tão dependente da presença de uma base externa, o que não é verificado para os catalisadores preparados com TBP.



REFERÊNCIAS

- 1) T. Yono; T. Inoue; S. Ikai; M. Tamura and M. Shimizu, *Eur. Polym. J.*, **22**, 637 (1986).
- 2) J.C.W. Chien, Y. Hu and J.C. Vizzini, *J. Polym. Sci., Part A*, **28**, 273 (1990).
- 3) K. Soga, T. Shiono, Y. Doi, *Makromol. Chem.* **189**, 1531 (1988).
- 4) P. Pino and R. Mulhaupt, *Angew. Chem.* **19**, 857 (1980).
- 5) P.C. Barbé, G. Cecchin, L. Noristi, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 1 (1987).
- 6) Y.V. Kissin, *Isospecific polymerization of olefins (with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts)*, p. 153, Springer-Verlag, New York (1985).
- 7) M.C. Sacchi, I. Tritto and P. Locatelli, *Eur. Polym. J.*, **24**, 137 (1988).
- 8) P. Pino et al. In *Transition metal catalyzed polymerizations: Alkenes and dienes* (Edited by R.P. Quirk), p. 1435, Harwood, New York (1983).
- 9) N. Kashiwa, In *Transition metal catalyzed polymerizations: Alkenes and dienes* (Edited by R.P. Quirk), p. 379, Harwood, New York (1983).
- 10) US 4060493 to Mitsubishi Chemical Industries, 1977.
- 11) JP 39227 to Mitsubishi Chemical Industries, 1977.
- 12) JP 53029 to Mitsubishi Chemical Industries, 1977.
- 13) JP 91794 to Mitsubishi Chemical Industries, 1977.
- 14) JP 87490 to Mitsubishi Chemical Industries, 1977.
- 15) JP 25365 to Mitsubishi Chemical Industries, 1983.

Esta pesquisa tem o apoio do CNPq, CAPES/UFRJ e Polibrasil S/A

ESTUDO SOBRE A ORIGEM DA POROSIDADE EM GAMA
ALUMINAS DERIVADAS DE PSEUDOBOEMITAS

• Gustavo Torres Moure¹
• Anilza de Almeida Lyra Corrêa²

RESUMO

Testes de envelhecimento em hidróxidos de alumínio foram realizados em condições variadas de pH, temperatura, tempo, agitação e teor de alumina na suspensão. Excelentes correlações entre as propriedades texturais da alumina e o tamanho médio dos cristais do hidróxido precursor foram obtidas. É discutido um mecanismo para a formação dos poros.

ABSTRACT

Aluminum hydroxide aging tests have been made in different conditions of pH, temperature, time, stirring and $\%Al_2O_3$ suspension. Very good correlations between textural properties of aluminas and average crystallite size of precursor hydroxide were obtained. A mechanism for pore generation is proposed.

1. INTRODUÇÃO

A precipitação de qualquer sólido resulta na formação de partículas que podem se aglomerar. As partículas podem ter porosidade inerente, como é o caso dos tri-hidróxidos de alumínio, que apresentam micro/mesoporos após calcinação. Além disso, a aglomeração pode produzir poros que seriam os espaços entre as partículas do precipitado. Esses espaços seriam influenciados pelo tamanho e forma das partículas que se aglomeram. Concluindo, a porosidade de um sólido pode depender:

- da porosidade intrínseca das partículas do precipitado;
- do tamanho e forma das partículas;
- do grau de aglomeração e da estrutura dos aglomerados de partículas.

Dependendo das condições de precipitação, é possível obter diferentes formas de hidróxidos ou oxi-hidróxidos de alumínio, dos quais os mais comuns são a gibsitita, bayerita (tri-hidróxidos), boemita, pseudoboemita (oxi-hidróxidos). O mecanismo pelo qual os poros são formados parece depender da natureza do hidróxido precursor (1).

Em estudos anteriores de caracterização textual de gama aluminas derivadas de pseudoboemitas (2) (3), foram detectados até três máximos (modos) na distribuição incremental de volume de poros de aluminas, como

¹ Engenheiro Químico, CENPES/PETROBRÁS

² Químico, CENPES/PETROBRÁS

mostra a Figura 01. Propôs-se o seguinte modelo para a origem desses poros:

- acima de 10.000Å - espaços entre partículas de pó (são eliminadas na etapa de moldagem do hidróxido);
- entre 1.000 e 10.000Å - espaços entre agregados de cristais (partículas secundárias);
- abaixo de 1.000Å - espaços entre cristais do hidróxido precursor; seriam vazios dentro das partículas secundárias.

Quando os hidróxidos são submetidos a um tratamento hidrotérmico (envelhecimento) em condições apropriadas, somente a moda abaixo de 1.000Å permanece e a alumina obtida é dita monomodal.

Na literatura, podem ser encontradas diferentes propostas para a origem dos poros em pseudoboemitas que são discordantes, parcial ou totalmente, do modelo acima proposto. JOHNSON & MOOI (1) sugerem que, para pseudoboemitas, a área específica (BET) corresponde, predominantemente, à superfície dos espaços entre cristais do hidróxido precursor e, em menor proporção, aos poros intracristalinos produzidos, via desidratação, durante a calcinação. Assim, haveria uma relação linear entre a área específica do hidróxido e seu tamanho médio de cristais. Correlação similar não é observada entre a área específica do produto calcinado e o tamanho médio dos cristais do hidróxido precursor, como mostra a Figura 02. Além disso, a relação volume de poros versus tamanho médio de cristais de pseudoboemita, apesar de linear, é decrescente, opondo-se, então, ao modelo de poros como espaços entre cristais pois, neste modelo, tal relação seria crescente.

MANDUJANO & NAJARRO (4) realizaram estudos sobre a evolução da textura em boemitas com a temperatura de calcinação. Observou-se que a conversão do hidróxido precursor em alumina, que se dá entre 400 e 500°C, seria responsável pela formação de mesoporos, indo contra o modelo de poros correspondentes aos espaços intercristalinos. Além disso, houve uma diminuição da área específica com o processo de desidratação.

VINNIKOVA et alii (5) analisaram o efeito do tratamento térmico sobre a área específica de boemitas com diferentes tamanhos médios de cristais. Ao contrário do observado por MANDUJANO & NAJARRO (4), a área específica permaneceu constante ou sofreu um aumento, com um máximo na faixa 400-500°C, em comparação com os dados a 100°C.

BENBOW (6) sugere, como MANDUJANO & NAJARRO (4), que a calcinação levaria à formação de mesoporos (em torno de 100Å) e que os microporos (aproximadamente 10Å) seriam os espaços entre os cristais.

A fim de tentar checar o mecanismo de formação de poros em aluminas

monomodais proposto por nós anteriormente (2), foram analisadas as propriedades texturais de um grande número de aluminas monomodais preparadas via precipitação semibatelada a pH variável e submetidas a envelhecimento.

Os resultados obtidos com esses estudos fornecerão subsídios para a obtenção de aluminas com características texturais bastante precisas, o que possibilitará estudos apropriados da influência da textura da alumina, como suporte ou como catalisador, na atividade catalítica.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Precipitação

Os hidróxidos de alumínio foram precipitados em uma operação semibatelada no qual aluminato de sódio (7,8% peso em Al₂O₃) era adicionado, durante 30 minutos, a uma solução de sulfato de alumínio (2,8% peso em Al₂O₃) até pH final 10, na temperatura de 25°C.

Após lavagem, a torta do precipitado era submetida a autoclavagem. Esse tratamento hidrotérmico foi realizado em diferentes condições de tempo, temperatura, agitação, pH, teor de Al₂O₃ na suspensão, visando obter pseudoboemitas monomodais com diferentes tamanhos médios de cristal. Em seguida, os hidróxidos foram submetidos a nova seqüência de lavagens.

Todas as amostras foram secas por 18h a 120°C em estufas com circulação de ar e, em seguida, submetidas a calcinação a 550°C por 3 horas em mufla sem circulação de ar. Algumas amostras tiveram a temperatura de calcinação variada entre 250 e 550°C (ou 750°C).

2.2. Análises

- a) Propriedades cristalográficas - identificação de fases cristalinas, teor de boemita, tamanho médio dos cristais - difração de raios X.
- b) Propriedades texturais - área específica - BET
 - volume de poros - penetração de Hg
 - distribuição de volume de poros - penetração de Hg e isotermas de dessorção de N₂
 - volume de microporos - "t-plot"

3. RESULTADOS

Os resultados estão apresentados nas tabelas 01, 02 e 03, que servirão de base para as Figuras 3 a 10.

TABELA I - Propriedades cristalográficas de hidróxidos e propriedades texturais das aluminas monomodais correspondentes, calcinadas a 550°C.

TC A	ABET m ² /g	Dpor A	Vpor ml/g	TC A	ABET m ² /g	Dpor A	Vpor ml/g
39	214	65	0,544	114	185	124	0,832
43	234	66	0,459	129	191	120	0,774
46	216	71	0,506	64	237	73	0,542
51	244	70	0,512	115	201	104	0,643
45	226	66	0,388	124	170	135	0,790
54	238	76	0,542	153	155	147	0,836
68	205	95	0,651	62	227	73	0,566
80	213	98	0,703	77	222	95	0,661
49	232	68	0,540	96	197	112	0,734
66	243	75	0,569	117	180	129	0,765
89	176	88	0,651	141	169	141	0,830
124	181	120	0,736	154	155	153	0,848
43	240	67	0,492	64	213	78	0,679
50	239	67	0,517	89	206	109	0,722
57	223	72	0,565	103	186	118	0,775
74	218	80	0,581	83	208	96	0,678
53	235	72	0,545	106	186	119	0,716
84	230	92	0,669	122	180	121	0,785
108	188	118	0,736	169	150	160	0,812
142	166	135	0,814	192	144	176	0,836
44	229	65	0,513	131	183	198	0,857
53	234	70	0,512	160	---	159	0,797
58	218	79	0,591	166	---	162	0,822
60	224	79	0,629	95	183	113	0,745
72	226	98	0,681	72	216	87	0,649
81	206	99	0,708	96	200	114	0,621
43	229	67	0,495	80	208	94	0,670
50	218	76	0,541	73	228	88	0,677
59	259	79	0,571	74	225	92	0,693
64	230	87	0,650	132	170	126	0,848
58	227	85	0,620	131	162	133	0,821
78	205	105	0,750	241	109	204	0,776
94	210	114	0,754	234	111	191	0,786
60	225	81	0,631	137	153	133	0,803
77	196	101	0,722	146	151	139	0,830
89	210	115	0,746	96	190	105	0,763
82	203	108	0,688	77	210	92	0,738
106	181	122	0,676	129	154	140	0,811
120	171	143	0,781	154	165	123	0,876
62	222	91	0,594	200	151	171	0,784
97	182	129	0,685	217	117	198	0,815
119	172	137	0,773	87	202	119	0,797

TC - tamanho médio dos cristais do hidróxido precursor
 ABET - área específica medida por BET de 1 ponto
 Dpor - diâmetro médio de poros (área) via porosimetria de Hg
 Vpor - volume de poros via porosidade de Hg

TABELA II - Propriedades texturais e cristalográficas do hidróxido precursor e das aluminas correspondentes

TC A	Tratamento Térmico	ABET m ² /g	Dpor A	Vpor ml/g
88	seco	180	98	0,587
	calcinado	190	117	0,752
105	seco	161	110	0,587
	calcinado	187	129	0,765
119	seco	124	126	0,663
	calcinado	169	153	0,830
128	seco	133	140	0,687
	calcinado	155	153	0,848

seco - seco em estufa com circulação de ar por 18 horas a 120°C.
 calcinado - calcinado em mufla sem circulação de ar por 3 horas a 550°C.

TABELA III - Variação da área específica com o tratamento térmico

TC, A	Área BET, m ² /g					
	Temperatura, °C					
	250	350	450	550	650	750
57	236	247	252	227	214	182
106	153	147	189	166	156	151
128	133	136	174	155	144	133

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Quando os hidróxidos de alumínio precipitados são submetidos a uma etapa de envelhecimento, somente os poros com diâmetros inferiores a 1.000Å permanecem. A perda de macroporosidade se dá, basicamente, por dois processos (2):

- redução do tamanho médio das partículas secundárias;
- um processo de aglomeração-cimentação durante a etapa de secagem, como verificado em medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Para os poros abaixo de 1,000Å, o aumento da severidade do tratamento leva a diâmetros médios de poros mais elevados. Essa maior severidade no tratamento hidrotérmico é obtida por ajuste das variáveis operacionais: pH, temperatura, tempo, agitação, teor de alumina na suspensão.

Desta forma, foram preparadas as aluminas cujas características são apresentadas na Tabela 01. Esses dados revelaram a existência de correlações de boa qualidade entre as propriedades texturais do produto calcinado (área específica, volume e diâmetro médio de poros) e o tamanho médio dos cristais do hidróxido precursor, como mostram as figuras 3, 4 e 5.

A existência dessas correlações tornou possível prever com bastante precisão todas as propriedades texturais de aluminas tipo gama, monomodais, somente a partir do tamanho médio de cristais do hidróxido precursor. Como exemplo, a Tabela 04 apresenta algumas comparações:

TABELA IV - Comparação entre valores previstos e aqueles obtidos para as propriedades texturais de gama aluminas monomodais

TC A	PREVISTOS			OBTIDOS		
	ABET m ² /g	DPOR A	VPOR ml/g	ABET m ² /g	DPOR A	VPOR ml/g
96	195+5	107+4	0,724	190	105	0,763
166	150+5	162+6	0,820	134	162	0,822
241	109+5	215+7	0,793	109	204	0,776
46	236+7	70+3	0,503	255	62	0,503

A existência de correlações desse nível entre o tamanho médio dos cristais e as propriedades texturais do produto calcinado nos levou a questionar o efeito da calcinação sobre a textura. Como os poros são espaços entre cristais do hidróxido, seus diâmetros são função das dimensões dos cristais, da sua forma externa. A existência de uma correlação entre os diâmetros médios dos poros após a calcinação (alumina) com o tamanho médio de cristais antes da calcinação (hidróxido) indica que a conversão da pseudoboemita em gama alumina é uma transformação topotática, confirmando conclusões obtidas por LIPPENS (7).

Também para verificar o efeito da calcinação, hidróxidos com diferentes tamanhos médios de cristais foram calcinados em temperaturas entre 250 e 550 (750°C). As figuras 6, 7 e 8 apresentam a variação das propriedades texturais do hidróxido e da alumina com o tamanho médio dos cristais do hidróxido precursor. Elas indicam que uma proporcionalidade entre as propriedades texturais e cristalográficas é observada tanto para a alumina (550°C) como para o hidróxido precursor (200°C), embora a calci-

nação provoque um incremento sistemático dos parâmetros texturais. Esses aumentos se justificariam pela contração dos cristais com a perda de água durante o tratamento térmico. É importante observar que não foi obtida correspondência entre os tamanhos médios dos cristais do hidróxido precursor e do produto calcinado (alumina).

Informações adicionais foram obtidas quando analisou-se a variação da área BET com a temperatura de tratamento para cristais de hidróxido menores, ocorreu uma queda contínua da área com o aumento da temperatura (Figura 9). Para as amostras com cristais maiores, observa-se um máximo em torno de 450°C (Figura 10). Esse fato também foi verificado por VINNIKOVA et alii (5). Em princípio, a ocorrência desse máximo poderia ser justificada pela combinação de dois processos:

- a formação de poros intracristalinos pelo processo de desidratação que ocorre entre 400 e 500°C, na conversão do hidróxido precursor em gama alumina, com conseqüente aumento da área específica;
- um processo de sinterização levaria à perda de área. Ele seria favorecido por dois fatores: rearranjo da estrutura cristalina na mudança de fases e/ou a formação de uma atmosfera de vapor devido à desidratação que acompanha a mudança de fases.

O aumento de área com a calcinação também foi verificado por JOHNSON & MOOI (1) e LIPPENS (7) e todos sugeriram como causa a geração de microporos via processo de desidratação.

A fim de checar a formação de microporos, foram feitas medidas de volume de microporos usando "t-plot", a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N₂. Em nenhuma amostra foi detectada a presença de microporos. Essa observação também foi verificada por NORTIER et alii (8). Com isso, os aumentos das propriedades texturais parecem ser justificados pela contração dos cristais do hidróxido precursor. Já a ocorrência do máximo na variação da área específica com a temperatura de calcinação seria a combinação deste fato com o processo de sinterização. A inexistência de um máximo para os hidróxidos com menor tamanho médio de cristais se justificaria, tanto no nosso modelo como nos propostos por JOHNSON & MOOI (1) e LIPPENS (7), pelo fato do teor de água de estrutura (aquela eliminada na etapa de calcinação) ser inversamente proporcional ao tamanho médio dos cristais.

Além desse mecanismo, outro está sendo verificado, sem resultados conclusivos: a existência de poros fechados (bolhas) no hidróxido precursor que se abriam durante a etapa de conversão do hidróxido em gama alumina.

Comparando nossos dados com os de MANDUJANO & NAJARRO (4) e BENBOW

(6), verifica-se que os modelos propostos por eles não são apropriados para as aluminas aqui analisadas pois a geração de mesoporos não ocorreu na etapa de calcinação.

5. CONCLUSÕES

Com aluminas monomodais derivadas de pseudoboemitas, os poros tem origem nos espaços intercristalinos. A conversão do hidróxido precursor em gama alumina durante a calcinação é uma transformação topotática. Contudo, a perda de água durante a desidratação leva à contração dos cristais do hidróxido precursor, proporcionando aumentos em todas as propriedades texturais (área específica, volume e diâmetro médio de poros). A proposta de formação de microporos durante a desidratação (1, 5, 7) não foi confirmada: o volume de microporos nos produtos tratados a 450°C foi nulo.

Foram obtidas correlações de boa qualidade entre as propriedades texturais da alumina e o tamanho médio dos cristais do hidróxido precursor que permitem prever, com considerável precisão (inferior aos erros das medidas), as características texturais do produto calcinado.

6. AGRADECIMENTOS

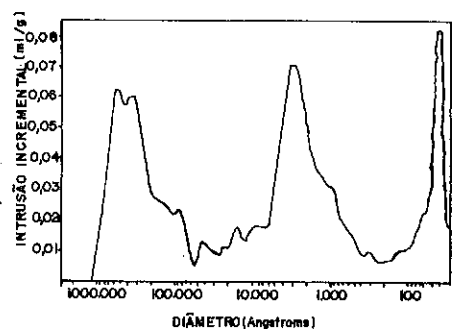
Nós agradecemos aos Grupos de Caracterização Textural e de RX do CENPES/PETROBRÁS pelas medidas realizadas e ao colega Edisson Morgado Jr. por suas sugestões e críticas ao trabalho.

7. BIBLIOGRAFIA

1. JOHNSON, M.F.L.; Mooi, J. - The origin and type of pores in some alumina catalysts. *Journal of Catalysis*, **10**, 342-54, 1968.
2. MOURE, G.T.; Lyra, A.A. - Influência do envelhecimento e da autolavagem na porosidade de aluminas. In: *SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE*, 4. Canela, 1987, Anais, IBP, 1987, 273-86.
3. FIGUEIREDO, C.M.C. - Processo integrado para a preparação de aluminas. PI 8305990, 1983.
4. MANDUJANO, O.G.; Najarro, D.R.A. - Estudio textural en la evolucion da la bohemita a gama - Al₂O₃. *Revista del Instituto Mexicano de Petróleo*, **20** (3), 57-61, 1988.
5. VINNIKOVA, T.S.; Dzis'ko, V.A.; Kefeli, L.M.; Plyasova, L.M. - Effects of the heating temperature and struture of the hidroxide on the specific surface of active alumina. *Kinetika i Kataliz*, **9** (6), 1331-41, 1968.
6. BENBOW, J. J. - The manufacture of catalysts by extrusion. In:

NORTH-WESTERN BRANCH PAPERS 1984, 1, Institution of Chemical Engineers. 4.1-4.11, 1984.

7. LIPPENS, B.C. - Structure and texture of aluminas. Tese, Roterdã, Holanda, 1961.
8. NORTIER, P.; Fourre, P.; Mohammed, A.B.; Saur, O.; Lavalley, J. C. - Effects of crystallinity and morphology on the surface properties of alumina. Applied Catalysis, 61, 141-60, 1990.



Distribuição incremental de volume de poros de uma Alumina não envelhecida.

Figura 01

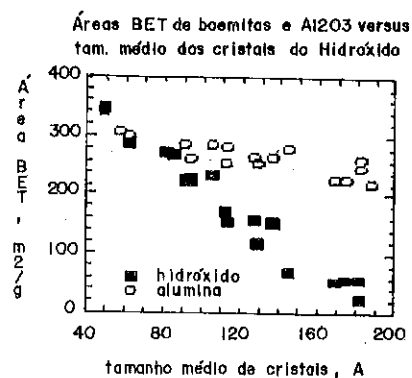


Figura 02

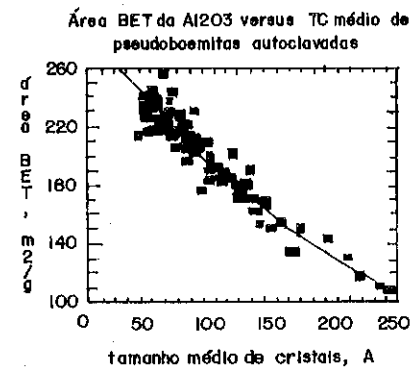


Figura 03

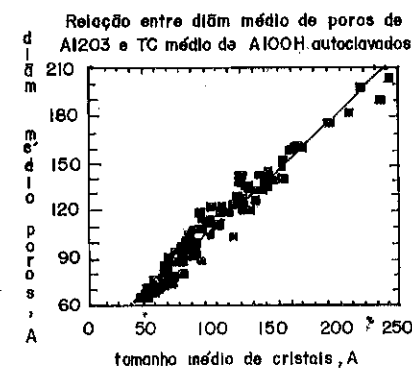


Figura 04

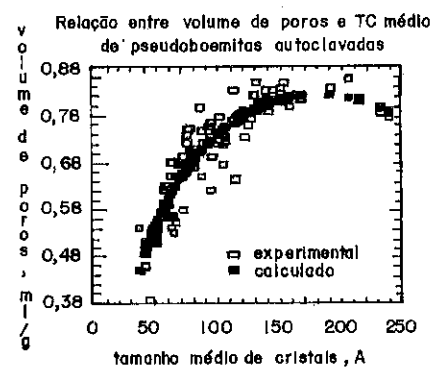


Figura 05

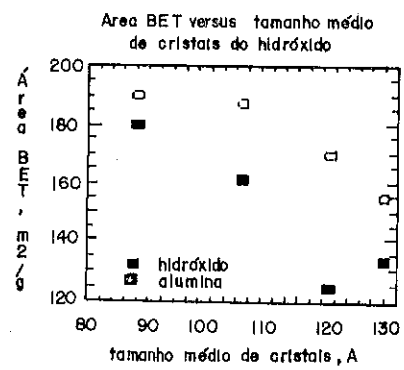


Figura 06

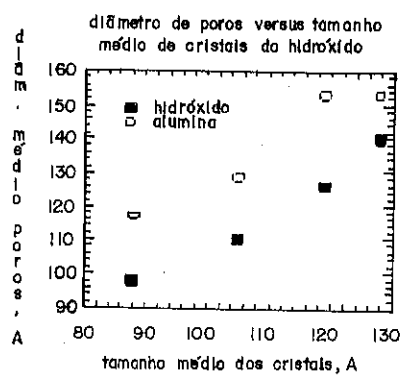


Figura 07

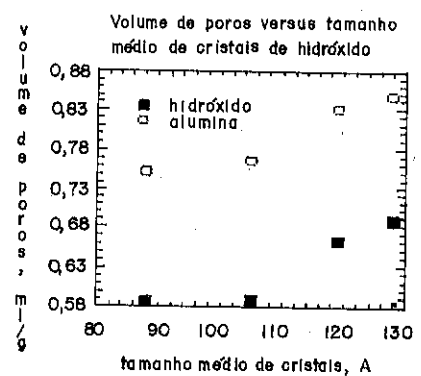


Figura 08

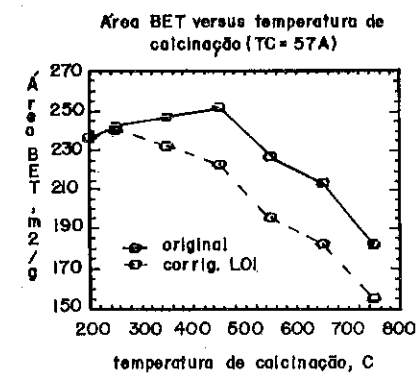


Figura 09

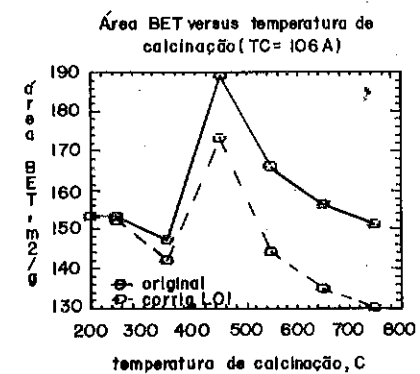


Figura 10

BENZILAÇÃO DE TOLUENO E ANISOL COM ÁLCOOL BENZÍLICO
CATALISADA POR RESINAS TROCADORAS DE CÁTION

.Claudia Lucas da Costa
.Maria Sol Marques da Silva¹
.Rosane A.S. San Gil²
.Elizabeth Roditi Lachter³

RESUMO:

A atividade catalítica de resinas trocadoras de cátion do tipo macroporosa (Amberlyst-15) foi avaliada na reação de benzilação do tolueno e anisol com álcool benzílico. Foi verificado que a conversão do álcool foi proporcional à concentração de sítios ácidos presentes na resina, e alcançou o valor máximo após 5 horas de reação, com uma razão molar catalisador/álcool de 0,2. Foram obtidos produtos de alquilação e produtos de eterificação em todas as razões molares experimentadas; a seletividade no produto de benzilação aumentou com o aumento da nucleofilicidade do anel aromático do substrato (48% para o tolueno e 83% para o anisol) e com o aumento da razão molar tolueno/catalisador e anisol/catalisador. Para ambos os substratos foi observada predominância dos isômeros orto-para, indicando o controle cinético do processo nas condições de reação experimentadas.

ABSTRACT:

The catalytic activity of macroreticular ion exchange resin (Amberlyst-15) in the benzylation of toluene and anisol with benzylic alcohol has been evaluated. The conversion of benzylic alcohol was proportional to the concentration of acid sites in the resin, and maximum after 5 hours, with molar ratio catalyst/alcohol 0.2. Both alkylation and etherification products were obtained in the molar ratios tested. The alkylation products compared with the amount of ether products corresponds with the increase in the molar ratio toluene/catalyst and anisol/catalyst. In all cases the predominance of ortho-para isomers was observed, showing the kinetic controlled process.

1. INTRODUÇÃO

O uso de resinas trocadoras de íons como catalisadores em reações orgânicas tem tido nos últimos anos um crescente aumento, principalmente de-

1 Eng^a Química, Graduanda, bolsista de Inic. Científica do IQ-UFRJ
2 Química, DSc., Pesquisadora do IQ-UFRJ, Prof. Adjunto do CCBS/UNI-RIO
3 Eng^a Química, DSc., Prof. Adjunto do IQ-UFRJ

vido a facilidade de separação dos produtos, ausência de contaminação pelo catalisador, o que diminui ou elimina o tempo gasto na purificação do produto, maior seletividade em relação aos sistemas catalíticos homogêneos, possibilidade de reutilização do catalisador, e o fato de ser menos corrosiva do que os sistemas catalíticos homogêneos que envolvem promotores como o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico, por exemplo (1).

A alquilação de hidrocarbonetos aromáticos é um dos processos mais importantes utilizados em escala industrial, como por exemplo a síntese de etilbenzeno, intermediário na fabricação de estireno, a síntese do cumeno, intermediário na fabricação do fenol e a síntese de alquilbenzenos de cadeia longa, intermediários na fabricação de detergentes (2,3). Em todos esses processos tem sido utilizados catalisadores ácidos (e.g. cloreto de alumínio, ácido sulfúrico, ácido fluorídrico ou ácido fosfórico), altamente corrosivos e pouco seletivos.

O comportamento de copolímeros macroporosos do tipo estireno-divinil benzeno sulfonado como possíveis catalisadores tem sido investigado, principalmente em reações de hidrocarbonetos aromáticos e fenóis com olefinas (4,5). Poucos estudos tem sido encontrados na literatura sobre a atividade desses catalisadores em reações de alquilação de compostos aromáticos com álcoois (6).

Resultados obtidos na alquilação do benzeno com álcool benzílico, mostraram que o emprego de resinas sulfônicas macroporosas Amberlyst - 15 e Lewatit-SP 120 fornece preferencialmente, nas condições de reação empregadas, o produto de eterificação, e não o produto de alquilação esperado. A resina do tipo gel experimentada mostrou-se inativa para a reação (7,8).

O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados obtidos na benzilação do tolueno e anisol com álcool benzílico, com emprego da resina macroporosa Amberlyst-15 como catalisador. Foi estudada a influência da concentração de catalisador na conversão e seletividade da reação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1- Materiais:

Os reagentes anisol, tolueno e álcool benzílico foram purificados segundo a literatura (9), secos e destilados.

A resina sulfônica comercial Amberlyst-15 (Rohm and Haas Co, 20% DVB 1,63 eq./litro, 55 m²/grama) foi lavada exaustivamente com água deionizada e metanol anidro, seguida de secagem à temperatura controlada e pressão reduzida (10). O teor de água residual, determinado pelo método Karl Fischer, se manteve em torno de 1,5%. A capacidade de troca foi monitorada por eluição da resina com solução de NaCl-2,5% e titulação com solução de NaOH (11).

2.2- Procedimento:

Os ensaios catalíticos foram realizados em reator batelada de vidro pyrex, munido de condensador para refluxo. A ordem de adição dos reagentes foi a mesma ao longo dos testes: catalisador, seguido do substrato (tolueno ou anisol) e por último o agente alquilante, álcool benzílico. Ao longo dos ensaios foram retiradas amostras para controle do processo, efetuado por cromatografia gasosa de alta resolução. Os testes foram realizados a 353 K; as proporções molares substrato:agente alquilante:catalisador experimentados variaram de 15-100:10:1-2.

2.3- Análise dos produtos:

As análises foram realizadas em cromatógrafo de fabricação CG, modelo CG-500, com detetor de ionização de chama, equipado com microprocessador modelo CG-300. Foi utilizada coluna de sílica fundida, fase estacionária OV-1 (metil-silicone), comprimento 50m, 0,5mm, gás carreador hidrogenio, 2ml/min. Condições de análise: injetor-250 C, detetor-280 C, programação-90 a 280 C, 12 C/min., injeção "split" 1:20.

A caracterização dos produtos foi feita por co-injeção com amostras autênticas e por acoplamento cromatografia gasosa-espectrometria de massa, em instrumento HP-5987A.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de conversão do álcool benzílico nas reações de alquilação do tolueno e anisol, nas proporções molares 15:10:1, 15:10:2 e 100:10:2, substrato:álcool:resina respectivamente, estão apresentados nas FIGURAS I e II.

Observou-se um aumento na velocidade de conversão com o aumento da concentração de resina. Conversões maiores do que 70% foram observadas após cinco horas de reação. Foi verificado que na reação do benzeno com álcool benzílico, com emprego de resinas sulfônicas com teores variados de divinilbenzeno (na faixa de 7 a 20%), o aumento da concentração de divinilbenzeno acarretou um aumento da conversão do álcool; resinas do tipo gel foram inativas para a reação (7).

A atividade de resinas sulfônicas é função da acidez e da acessibilidade (4). A acidez é por sua vez dependente do tipo e número de grupos sulfônicos presentes, que é afetado pelo grau de ligações cruzadas.

Olah (6) relatou que na reação de hidrocarbonetos aromáticos com álcoois, com emprego de Nafion-H, resina de alta acidez (Ho na faixa de -10 a -12) a conversão é pequena, da ordem de 10%, mesmo quando o teste catalítico é conduzido a altas temperaturas. Dessa forma, os resultados obtidos estariam de acordo com a morfologia da resina experimentada.

A distribuição dos produtos obtidos em função da quantidade de resina e de substrato presente, para ambos os substratos, está indicada nas FIGURAS III e IV.

Observou-se a formação tanto do produto de alquilação quanto do produto de eterificação, além de subprodutos de maior peso molecular, resultantes de reações de di-, tri- e polialquilação.

Em presença de grande excesso do substrato em relação ao agente alquilante (razão molar 10), houve sensível aumento na velocidade de formação dos produtos de alquilação orto-para substituídos (razão para/orto observada para ambos os substratos em torno de 1,3), enquanto que razões molares na faixa de 1,5 levaram à predominância do produto de eterificação, para

FIGURA I- VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁLCOOL BENZÍLICO COM O TEMPO DE REAÇÃO. ALQUILAÇÃO DO TOLUENO.

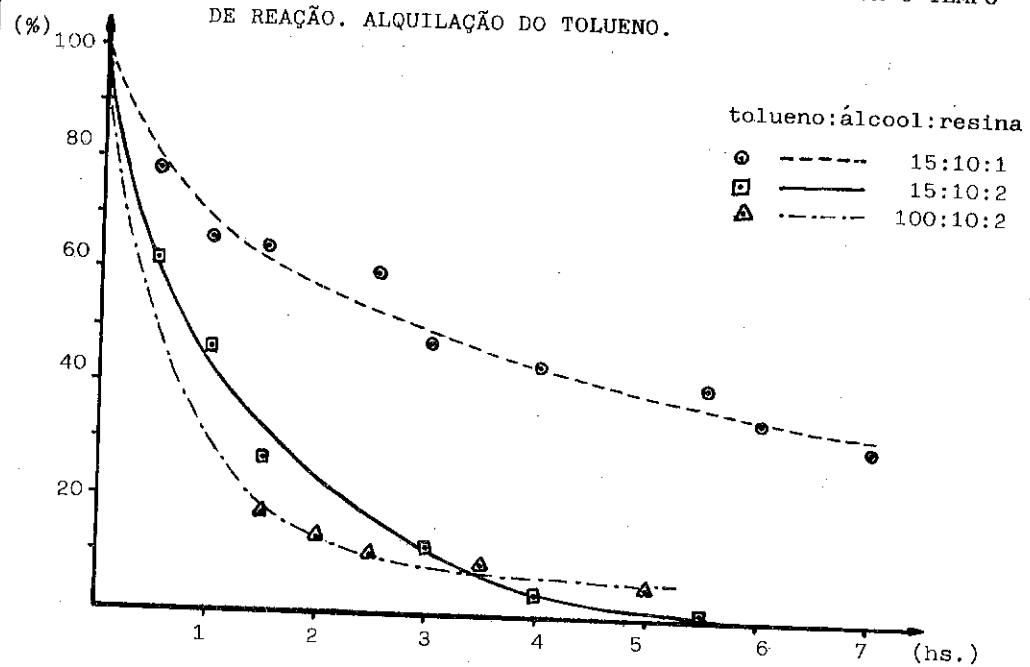


FIGURA II- VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁLCOOL BENZÍLICO COM O TEMPO DE REAÇÃO. ALQUILAÇÃO DO ANISOL.

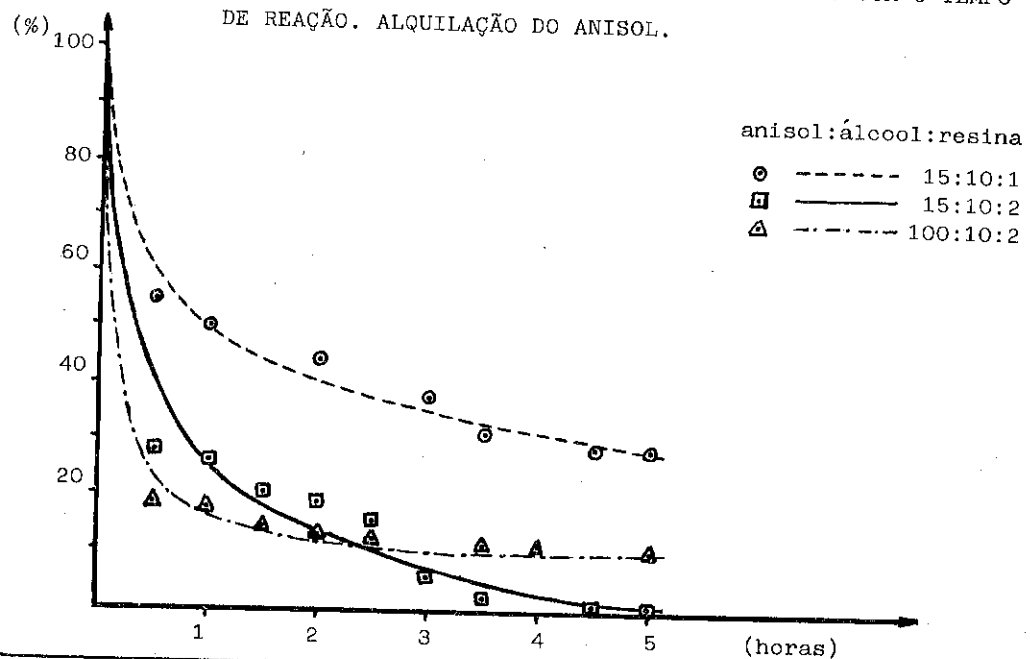


FIGURA III- DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS OBTIDOS NA REAÇÃO DO TOLUENO COM ÁLCOOL BENZÍLICO.

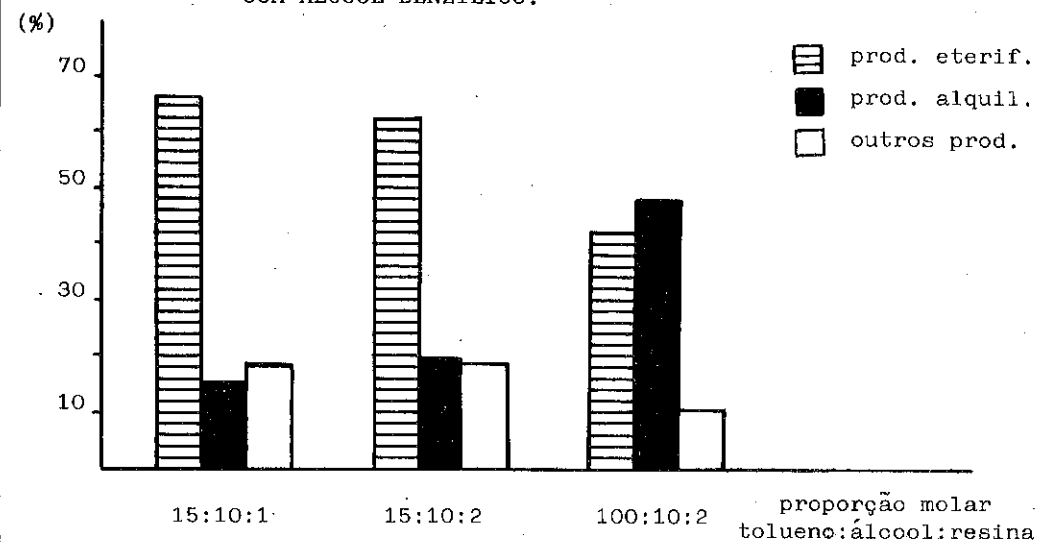
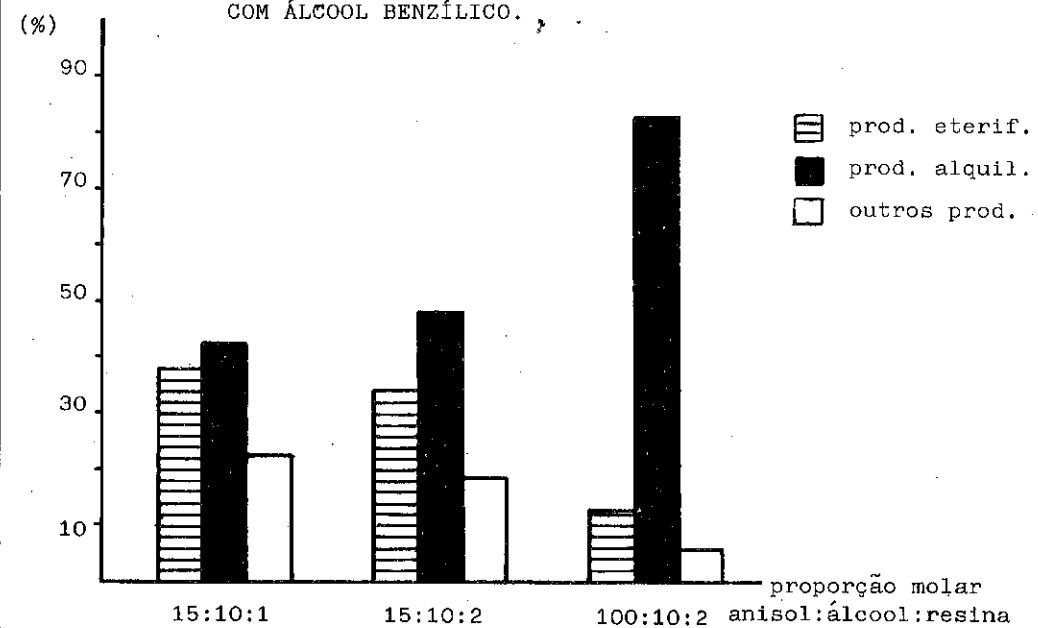


FIGURA IV- DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS OBTIDOS NA REAÇÃO DO ANISOL COM ÁLCOOL BENZÍLICO.



ambos os substratos. Santos (12) observou a auto-eterificação do álcool benzílico ao utilizar resinas trocadoras de cátion do tipo macroreticular (forma ácida) como catalisador e cicloexano como solvente.

A acessibilidade está relacionada à permeabilidade da resina, isto é, à solubilidade e difusibilidade do substrato no catalisador. Como consequência, moléculas polares seriam adsorvidas preferencialmente na resina sulfônica. Por outro lado, a acidez e a reatividade da resina são fortemente influenciadas pela polaridade do meio. Variando-se a relação concentração de substrato/concentração de reagentes de diferentes polaridades, diferentes velocidades de reação puderam ser observadas. Quanto maior a polaridade do substrato, maior a acessibilidade, o que causará diminuição da acidez da resina (4).

Os resultados obtidos nos diferentes testes catalíticos efetuados podem ser explicados pelo fato do álcool benzílico solvatar os grupos sulfônicos, desfavorecendo a reação de substituição, por diminuição da acidez. O aumento na concentração do substrato, menos polar do que o agente alquilante, estaria acarretando numa menor acessibilidade, com consequente aumento no rendimento do produto de alquilação.

4. CONCLUSÕES

Os resultados observados no sistema experimentado indicaram que a resina macroporosa Amberlyst-15 pode ser utilizada como catalisador heterogêneo nas reações de tolueno e anisol com álcool benzílico, em substituição aos catalisadores homogêneos comumente empregados, já que os rendimentos em produto alquilado foram melhores do que os relatados na literatura (13) para esses sistemas.

A seletividade para formação do produto de eterificação é favorecida quando se utilizam razões molares substrato-agente alquilante em torno de 1,5. Por outro lado, a seletividade para formação do produto de alquilação aumenta com o emprego de razões molares substrato-agente alquilante maiores que 10.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) KUNIN, R. Catalysis with ion exchange resins. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 3., Salvador, 1985. Anais. Rio de Janeiro, IBP, 1985, p.438-49.
- (2) KIRK-OTHMER encyclopedia of chemical technology. 3.ed. New York, J. Wiley, 1978. v.2, p.50.
- (3) BOLTON, A.P. Hydrocracking, isomerization, and other industrial process. In: RABO, J.A. eds. Zeolite chemistry and catalysis. Washington, D.C., Amer.Chem.Soc., 1976, p.762. (ACS Monograph series,171).
- (4) CAMPBELL, C.B. et alii Alkylation of phenol by 1-dodecene and 1-decanol; a literature correction. Bull.Chem.Soc.Jpn. 63:3665-69, 1990.
- (5) WIDDECKE, H. Design and industrial application of polymeric acid catalysts. In: SHERRINGTON, D.C. & HODGE, P. eds. Synthesis and separation using functional polymers. New York, J. Wiley, 1988. cap.4.
- (6) OLAH, G.A. et alii. Superacids. New York, J. Wiley, 1985.
- (7) LACHTER, E.R. et alii. Alkylation of benzene with alcohols and benzyl chloride catalysed by ion-exchange resins. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMER SUPPORTED REACTIONS IN ORGANIC CHEMISTRY, 5. Kyoto Jap., 1990. Abstracts. Kyoto, Jap., 1990.
- (8) PINTO, M.M. & LACHTER, E.R. Reações de benzeno com álcool benzílico e cloreto de benzila em presença de resinas trocadoras de cátion e de H₂SO₄. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 30., Rio de Janeiro, 1990. Anais. Rio de Janeiro, UFRJ, 1990.
- (9) PERRIN, D.D. et alii. Purification of laboratory chemicals. 2.ed. Oxford, Pergamon, 1980.
- (10) BUTTERSACK, C. et alii. Sulfonic acid ion-exchange resins as catalysts in nonpolar media; I. Drying of the catalyst. Reactive Polymers 5: 171-80, 1987.
- (11) BARREIRA, M.E.S. Estudo cinético da esterificação do ácido benzóico

com 1-butanol catalisada pela resina Lewatit SPC-112. Tese de Mestrado, Instituto de Química da UFRJ, 1991.

(12) SANTOS, F.B. et alii. Catálise através de resinas trocadoras de ions; III. Novos aspectos da eterificação do álcool benzílico catalisada por Lewatit SP112. In: SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE, 12. Rio de Janeiro, 1990. Actas. Rio de Janeiro, IBP, 1990. v.3, p.452-60.

(13) OLAH, G.A. Friedel-Crafts and related reactions. New York, Interscience, 1963. v.2.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem à FINEP-PRONAC, FAPERJ e CNPq o apoio financeiro para a realização deste trabalho.

UTILIZAÇÃO DE ARGILA DESALUMINIZADA
EM CATALISADOR DE CRAQUEAMENTO

José Carlos Duarte Macedo¹

RESUMO

O caulim é usualmente utilizado como um dos componentes dos catalisadores de craqueamento, contribuindo para melhorar suas propriedades físicas. Sua substituição por um ingrediente cataliticamente ativo contribuiria para conferir maior atividade ao catalisador e para variar sua seletividade. Desta forma, o caulim ou o metacaulim é tratado com uma solução de ácido sulfúrico, a fim de remover parte do alumínio que o constitui. A argila desaluminizada, por sua vez, é micro ou mesoporosa, possui centros ácidos do tipo de Lewis e de Brønsted e área específica elevada. Os catalisadores de craqueamento contendo tal material apresentam uma alta seletividade para a fração gasolina + GLP e uma formação de coque bastante reduzida, quando comparados com dados de seletividade obtidos em craqueamento sobre catalisador zeolítico sem caulim tratado.

ABSTRACT

Kaolin is usually present in a cracking catalyst formulation, aiming to improve its physical properties. The substitution of this clay by a catalytically active ingredient, lead us to a catalyst with greater activity and modified selectivity. In that manner, kaolin or metakaolin is sulphuric acid treated to obtain a partially dealuminated clay which has micro- and mesopores, Lewis and Brønsted acid sites and higher specific area. Cracking catalysts containing such ingredients present a higher gasoline + LPG selectivity, as well as low coke formation when compared to a catalyst without this functional ingredient.

1. INTRODUÇÃO

O craqueamento catalítico geralmente inclui uma série de reações químicas complexas que envolvem cisão da ligação C-C, desidrogenação, polimerização, fusão de anéis carbônicos, isomerização, ciclização e transferência de hidrogênio, levando os três últimos processos ao aumento do rendimento de uma gasolina com maior octanagem do que o craqueamento térmico do mesmo óleo cru.

Já está bem estabelecido que catalisadores de craqueamento zeolíticos apresentam, em relação a catalisadores convencionais de sílica-alumina amorfa, três diferenças prontamente identificáveis, a saber:

- a) maior atividade;
- b) maiores conversões por etapa, sem haver excessiva formação de gás e coque;
- c) gasolina mais parafínica e com maior aromaticidade.

¹ Químico de Petróleo; PETROBRÁS/CENPES/DICAT

No catalisador de craqueamento zeolítico, três diferentes tipos de sítios ativos podem ser identificáveis, cada qual com sua própria atividade intrínseca, quais sejam:

- a) a matriz, que apresenta sua atividade típica, conforme o tipo;
- b) a superfície externa da zeólita;
- c) a parte interna da supercavidade zeolítica.

Thomas(1) apresenta evidências de que o craqueamento preliminar das moléculas do gasóleo ocorre na superfície da zeólita, em vez de se passar no interior da supercavidade.

As argilas caulínicas podem substituir, em parte, as zeólitas, uma vez que a maioria dos sítios ativos se posiciona em arestas expostas do cristal e os produtos por polimerização/alquilação podem ser removidos pelas próprias moléculas reagentes(2).

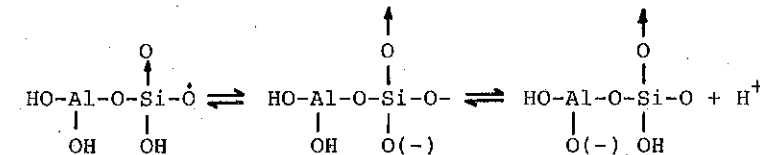
Argilas montmoriloníticas lixiviadas com ácido já foram usadas como catalisadores de craqueamento mas foram descartadas, uma vez que a presença de altos teores de ferro na rede cristalina da argila era responsável pela deposição de carbono, o que prejudicava a atividade catalítica. Este fato também foi verificado para bentonitas empilhadas com clusters de alumina(3).

Catalisadores de craqueamento com alta atividade podem ser constituídos de uma matriz de argila caulínica lixiviada com ácido ou de uma matriz de sílica-alumina sintética e de uma zeólita, no teor de cerca de 20% (4).

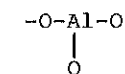
Em geral, os catalisadores de craqueamento possuem dois diferentes tipos de sítios ativos que correspondem aos centros ácidos do tipo de Lewis ou de Brønsted. Ademais, a distribuição da força ácida entre cada tipo de sítio tem um importante papel nas reações de craqueamento.

O tratamento ácido de argilas remove os cátions trocáveis e os interplanares. A temperatura e concentração ácida elevadas, ocorre a remoção do alumínio da rede cristalina. A remoção de um alumínio octaédrico de um par implica que o outro adquira uma coordenação tetraédrica(5), imprimindo uma carga negativa no reticulado(6) que está balanceado por íons hidrogênio. Estes íons tornam-se a principal fonte de atividade catalítica. Os átomos de alumínio coordenados tetraedricamente ou de forma incompleta formam sítios ácidos na argila, do tipo de Lewis, na ausência de água(7). Isto pode ser observado por estudos de espectroscopia ao infravermelho em argilas caulínicas nas quais o deslocamento do próton ocorre durante a desidroxilação. As ligações partidas nas bordas de uma caulinita seca podem se tornar hidratadas, favorecendo a formação de sítios

do tipo de Brønsted pela desprotonação, da seguinte maneira(8):



Os sítios ácidos de Lewis são supostamente interpretados como tendo a seguinte estrutura(9):



A atividade de argilas desaluminizadas para o craqueamento pode ser explicada, em parte, por sua estrutura, que permite um grande número de colisões dos reagentes com os sítios ativos(10). Desta forma, a atividade do catalisador dependerá das condições de calcinação e do tratamento ácido da argila.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O caulim utilizado é do tipo AMAZON-88, fornecido pela firma Caulim da Amazônia S.A. É constituído por partículas com diâmetro equivalente médio de 0,23 micrometros, sendo que todas as partículas possuem diâmetro equivalente inferior a 2,0 micrometros. Morfologicamente, tais partículas são placas muito delgadas de perfil hexagonal com espessura de cerca de 0,01 a 0,02 micrometros.

O processo de preparação de caulim tratado com ácido sulfúrico a fim de criar uma estrutura porosa adequada e dotada de área específica, além de gerar acidez do tipo de Lewis e de Brønsted, é descrito na patente PI 8804777A (11).

A verificação da severidade do tratamento ácido é realizada através de caracterização textural e físico-química.

A relação silício/alumínio foi determinada pelas técnicas de fluorescência de raios X e de emissão por plasma, usando-se os equipamentos Philips, modelo 1480, e Jarrel-Ash, modelo 975, respectivamente.

A acidez de Brønsted e Lewis foi determinada com o método já descrito de adsorção de piridina (13), acompanhando-se as variações das bandas em 1450 e 1550 cm^{-1} em espectrômetro de infravermelho da firma Nicolet, modelo 60 SXR.

Análises termogravimétricas e termodiferenciais, realizadas no equipamento da Rigaku, modelo Thermoflex 8150, e de difração de raios X, rea-

lizadas no difratômetro da Jeol, modelo JDX 8030, permitem acompanhar as transformações químicas envolvidas e, ainda, a estabilidade térmica dos produtos obtidos.

Finalmente, a textura do material gerado é observada através de análise por adsorção de nitrogênio, em equipamento Micromeritics, modelo Digisorb 2600.

O processo de preparo dos diferentes catalisadores é descrito na patente PI 8804777A (11).

Todas as composições catalíticas preparadas contêm zeólita Y, contendo terras-raras. Além disso, ainda contêm caulim de procedência da Caulim da Amazônia S.A. e caulim ou metacaulim desaluminizado (ingrediente funcional). Dois dos catalisadores preparados possuem alumina em sua composição. A tabela I apresenta a formulação de cada uma das composições catalíticas avaliadas.

TABELA I - Composição dos diferentes catalisadores preparados

	CAT.1	CAT.2	CAT.3	CAT.4	CAT.5	BASE 1	BASE 2
Zeólita (%)	15	15	15	15	15	20	15
Ingred. funcional (%)	20	10	40	20	20	-	-
Alumina (%)	-	20	-	-	-	-	20
Caulim (%)	43	33	23	43	43	58	43
Sílica (%)	22	22	22	22	22	22	22

O tratamento ácido ao qual o caulim ou o metacaulim é submetido, pode ser visto a seguir:

- CAT.1 - caulim tratado com solução de ácido sulfúrico por 6 horas;
- CAT.2 - caulim tratado com solução de ácido sulfúrico por 20 horas;
- CAT.3 - metacaulim tratado com solução de ácido sulfúrico por 1 hora;
- CAT.4 - metacaulim tratado com solução de ácido sulfúrico por 30 horas;
- CAT.5 - metacaulim tratado com solução de ácido sulfúrico por 64 horas.

Os catalisadores designados por BASE não possuem qualquer ingrediente funcional em sua composição e foram preparados de forma a permitir uma visualização rápida das variações na seletividade, decorrentes da presença da argila desaluminizada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caulim ou Metacaulim Desaluminizado:

Os resultados das análises indicam que as amostras apresentam uma tendência a se tornarem cada vez menos cristalinas à difração de raios X, com o prolongamento do tratamento ácido. A tabela II indica, para o caulim, a intensidade obtida para a reflexão proveniente do plano basal (001). As amostras oriundas do metacaulim continuam a apresentar seu difratograma característico.

Quanto à textura, os resultados das análises podem ser observados na tabela II. Nota-se um constante aumento da área específica com o prolongamento da lixiviação. A amostra obtida pelo tratamento ácido do metacaulim por 64 horas possui uma área específica reduzida, uma vez que há certa cristalização de natroalunita. A distribuição de diâmetro de poros indica que quanto mais prolongado é o tratamento ácido, maior é a formação, principalmente, de material microporoso, com poros de diâmetro menor do que 30 Å.

TABELA II - Análises físico-químicas do caulim ou metacaulim tratado com solução de ácido sulfúrico

Material a ser tratado	Tempo de tratamento (horas)	Al ₂ O ₃ (%)	Difração de raios X ¹	Área Específ. (m ² /g)	Vol. de poros (ml/g)	RSA	Teor de Caulinita ² (%)
Caulim	0	46,9	2501	17	0,06	1,8	100
Caulim	6	35,9	1137	57	0,09	3,2	70
Caulim	20	18,4	568	62	0,10	7,4	38
Metacaulim	1	20,6	-	130	0,14	6,6	-
Metacaulim	30	14,6	-	121	0,15	10,1	-
Metacaulim	64	16,1	-	116	0,10	8,1 ³	-

¹ Intensidade obtida por reflexão no plano basal (001);

² teor obtido por análise termogravimétrica;

³ a RSA, neste caso, refere-se àquela de uma mistura de metacaulim tratado e de natroalunita.

No que toca à análise química, a relação molar sílica-alumina (RSA) revela que a severidade do tratamento causa realmente uma redução mais acentuada do alumínio. A desaluminização por lixiviação ácida é muito mais eficiente com o metacaulim do que com o caulim, mostrando que o tra-

tamento térmico, que causa a distorção dos íons alumínio na camada octaédrica e o colapso das camadas lamelares, vai favorecer sua mobilidade(12).

Finalmente, observa-se, por análise de espectroscopia ao infravermelho, que a desaluminização tanto do caulim como do metacaulim acarreta a geração de sítios ácidos do tipo de Brønsted e, principalmente, do de Lewis(13).

Os resultados analíticos discutidos e tabelados permitem verificar que os caulins ou metacaulins tratados com ácido sulfúrico apresentam propriedades de porosidade, área específica e acidez adequadas para sua incorporação em composição catalítica para craqueamento catalítico fluido.

3.2. Catalisadores de Craqueamento:

Os catalisadores descritos no item anterior foram analisados físico-quimicamente e os resultados estão apresentados na tabela III.

TABELA III - Resultados de análises físico-químicas dos catalisadores

		CAT.1	CAT.2	CAT.3	CAT.4	CAT.5	BASE1	BASE2
TR ₂ O ₃	(%)	1,7	1,8	1,7	1,6	1,7	1,6	2,0
Na ₂ O	(%)	0,24	0,18	0,15	0,22	0,29	0,36	0,19
Área específica	(m ² /g)	115	196	111	120	105	103	189
Densidade aparente	(ml/g)	0,85	-	0,78	0,79	0,79	0,82	0,78

Os resultados dos testes de microatividade, após os catalisadores terem sido hidrotérmicamente desativados a 750°C, são encontrados na tabela IV. Sua desativação é realizada por 17 horas, sob atmosfera de vapor (100%). As condições das corridas do teste de microatividade são as seguintes: temperatura de reação de 482°C, relação catalisador/óleo de 3,0 e tempo de corrida de 78 s. Utiliza-se, como carga, um gasóleo hidrotratado (Kellog).

Os catalisadores mostram-se hidrotérmicamente estáveis. Isto denota que a eliminação de metais danosos à zeólita, durante a etapa de lavagem da argila desaluminizada, foi bastante eficiente.

A conversão obtida com os diversos catalisadores avaliados é similar àquela obtida com o catalisador base.

Quanto à sua seletividade, os resultados apresentados indicam que,

TABELA IV - Resultados da avaliação catalítica em teste de microatividade

		CAT.1	CAT.2	CAT.3	CAT.4	CAT.5	BASE1	BASE2
Conversão	(%)	67,5	75,1	66,1	66,9	65,2	70,6	75,6
Seletividades ¹ :								
hidrogênio	(%)	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,05
GLP	(%)	17,2	19,4	16,3	16,3	14,5	16,2	21,1
gasolina	(%)	72,7	72,2	77,3	73,3	78,9	69,9	68,4
coque	(%)	2,3	3,2	1,9	2,3	2,0	2,6	4,3
LCO/HCO ²		2,3	3,3	2,2	2,5	2,4	2,1	3,4

¹ Obtidas pelo rendimento do produto em questão, dividido pela conversão e multiplicado por 100;

² representa a razão entre óleos leves e óleos pesados no produto craqueado.

de forma geral, a produção da fração gasolina + gás liquefeito de petróleo (GLP) é bastante elevada, a formação de coque, bastante reduzida e a conversão de fundos parece ter sido algo favorecida. Todos esses benefícios observados, contudo, são mais marcantes para os catalisadores preparados com metacaulins lixiviados.

Para que se possa compreender tais diferenças, parece importante que se observe a diferente acidez dos ingredientes funcionais utilizados.

A fim de levar em conta as mudanças ocorridas como resultado do tratamento ácido, as seguintes hipóteses são feitas para o caulim, baseando-se na estrutura atômica da caulinita (figura I), apresentada por Santos(14), quais sejam:

a) um dos alumínio coordenados octaédricamente de cada par, com dois grupamentos hidroxila, é removido da folha octaédrica;

b) o átomo de alumínio remanescente passa a ter coordenação tetraédrica, com dois átomos de oxigênio e dois grupamentos hidroxila remanescentes. O alumínio trivalente, tetraédricamente coordenado, deixa a rede cristalina com carga negativa;

c) um íon hidrogênio passa a se associar à rede cristalina, neutralizando esta carga negativa.

Para o metacaulim, por sua vez, as seguintes hipóteses são feitas,

baseando-se na estrutura atômica da metacaulinita (figura II), apresentada por Brindley(12), quais sejam:

- um dos alumínio coordenados tetraedricamente de cada par é removido da folha tetraédrica de alumínio;
- o alumínio trivalente remanescente, tetraedricamente coordenado, confere à rede cristalina três cargas negativas;
- três íons hidrogênio passam a se associar à rede cristalina, neutralizando a carga negativa.

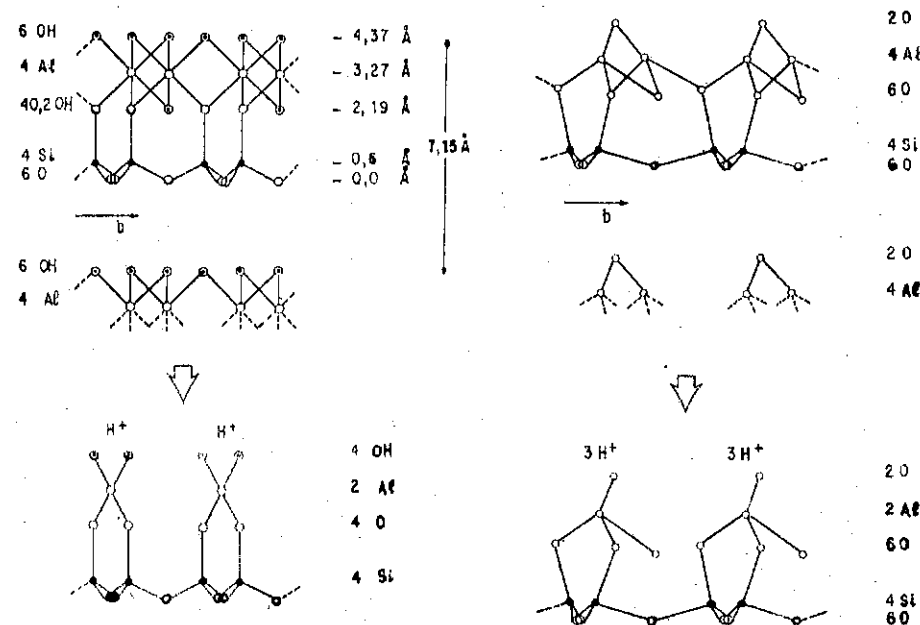


FIGURA I
ESQUEMA IDEALIZADO DA CAMADA DA CAULINITA,
VISTA EM PROJEÇÃO AO LONGO DO EIXO a , E APÓS
TER SOFRIDO 50% DE DESALUMINIZAÇÃO

FIGURA II
ESQUEMA IDEALIZADO DA CAMADA DA METACAULINITA,
VISTA EM PROJEÇÃO AO LONGO DO EIXO a , E APÓS
TER SOFRIDO 50% DE DESALUMINIZAÇÃO

Quando todo o alumínio é removido, o produto passa a ser constituído por camadas de silício tetraedricamente coordenado. Cada átomo de silício está ligado a um grupamento hidroxila e a três átomos de oxigênio compartilhados por outros átomos de silício. Este composto é um ácido muito fraco para ser um catalisador de craqueamento(5).

Segundo as hipóteses anteriormente apresentadas, verifica-se que há um aumento e, em seguida, um decréscimo da acidez dos compostos. Esta acidez é máxima quando, teoricamente, 50% dos átomos de alumínio são removidos. Para os ingredientes funcionais utilizados no preparo dos ca-

talisadores de craqueamento avaliados neste trabalho, tem-se um grau de desaluminização sempre próximo do teoricamente ideal (50%), com exceção da amostra obtida pelo tratamento do caulim por 6 horas, a qual possui uma desaluminização de cerca de 23% e, por isso, o catalisador que a contém possui os resultados de seletividade menos promissores.

Ademais, o metacaulim, desaluminizado num mesmo grau que o caulim, apresenta maior acidez, tanto de Lewis como de Brønsted. Isto corrobora com o fato de os catalisadores preparados com metacaulins desaluminizados mostrarem maiores benefícios em termos de seletividade do que aqueles preparados com caulins lixiviados.

A distribuição de produtos na fração de gasolina obtida com os catalisadores contendo metacaulins lixiviados foi estudada e pode ser vista na tabela V.

TABELA V - Distribuição de produtos na fração de gasolina

	BASE 1	CAT.3	CAT.4	CAT.5
parafinas (%)	41,7	40,8	41,8	41,0
olefinas (%)	8,6	10,5	9,8	9,9
naftênicos (%)	10,9	11,3	11,2	11,5
aromáticos (%)	38,8	37,4	37,1	37,5

Na realidade, as reações de transferência de hidrogênio não são tão aparentes para os catalisadores contendo metacaulins tratados. O catalisador BASE 1, que apresenta craqueamento tipicamente zeolítico, fornece uma gasolina com menor teor de olefinas e com maior teor de aromáticos.

4. CONCLUSÃO

A substituição de caulim por caulim ou metacaulim desaluminizado na formulação de catalisadores de craqueamento é bastante benéfica, uma vez que tais ingredientes modificam a seletividade catalítica, aumentando a produção da fração gasolina + GLP e reduzindo a formação de coque.

Além disso, a argila desaluminizada contribui para modificar a composição da gasolina produzida, já que o craqueamento tipicamente zeolítico não ocorrerá mais. Desta forma, observa-se um aumento no teor de olefinas e de naftênicos e uma redução no teor de aromáticos, evidenciando que a acidez das argilas tratadas não intensifica a reação de transferência de hidrogênio, já que sítios ácidos gerados por desaluminização desfavorecem reações bimoleculares. Assim sendo, o efeito da argila desaluminizada é mais sensível na atividade de craqueamento para a fração gasolina + GLP.

5. BIBLIOGRAFIA

- 1) THOMAS, C.L. & Barmby, D.S. The chemistry of catalytic cracking with molecular sieve catalysts. Journal of Catalysis, 12: 341, 1968.
- 2) MISRA, N.M. et alii. Kerala Kaolin as a cracking catalyst. Indian Journal of Technology, 24: 646, 1986.
- 3) OCCELLI, M.L. & Lester, J.E. Nature of active sites and coking reactions in a pillared clay mineral. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div., 24: 27, 1985.
- 4) SUKHANOV, V.P. Petroleum Processing. Moscow, MIR, 1982.
- 5) THOMAS, C.L. et alii. Industrial Engineering Chemistry, 42: 866, 1950.
- 6) FRIPIAT, J.J. Clays and Clay Mineral. In: Proceedings of 12th National Conference, 1963. Georgia, 1964.
- 7) van OLPHEN, H. Clay Colloid Chemistry. New York, John Wiley, 1977.
- 8) HANNA, H.S. & SOMASUNDARAN, P. Journal of Colloid and Interface Science, 70(1): 181, 1979.
- 9) EITEL, W. Silicate Science. v.6, New York, Academic Press, 1975.
- 10) MIALE, J.N. et alii. Catalysis by crystalline aluminosilicates. Journal of Catalysis, 6: 278, 1966.
- 11) MACEDO, J.C.D. Composições Catalíticas à base de Caulim para Craqueamento Catalítico Fluido e Processo de Craqueamento Catalítico Fluido. PI 8804777A, 1990.
- 12) BRINDLEY, G.W. & NAKAHIRA, M. The Kaolinite-mullite reaction series, parts I, II, III. Journal Amer. Ceram. Soc., 42: 311, 1959.
- 13) MACEDO, J.C.D. & MARTINS, R.L. Desaluminização Ácida de Caulim. In: 4º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE. Canela, 1987. Anais. Rio de Janeiro, IBP, 1987.
- 14) SANTOS, P.S. Tecnologia de Argilas. v.1, São Paulo, Edgard Blücher, 1975.

6TH BRAZILIAN SEMINAR ON CATALYSIS

CO OXIDATION OVER ALUMINA-SUPPORTED

Pd, Cu, AND Pd-Cu CATALYSTS

M. Albert Vannice¹

ABSTRACT

Bimetallic particles (91% Cu) dispersed on δ -Al₂O₃ were characterized by chemisorption, in situ IR spectroscopy, and catalytic behavior in the oxidation of CO by O₂, and compared to Pd-only and Cu-only crystallites on Al₂O₃. A strong IR peak between 2115 and 2118 cm⁻¹ was observed with Pd-Cu/Al₂O₃ under reaction conditions, which is indicative of CO chemisorbed on an oxygen-covered Cu surface. On the reduced bimetallic surface CO bands that could be attributed to Pd_s sites were either absent or extremely weak; however, under reaction conditions a band developed below 2000 cm⁻¹ which was attributed to CO on Pd_s ensembles. The kinetic behavior of the bimetallic catalyst established that Pd not only was present at the surface but also dominated the reaction at low CO pressures while, in contrast, the catalytic activity was similar to the Cu-only catalyst at higher CO pressures. Thus, the contribution to the overall rate from each metal component was approximately additive.

1. INTRODUCTION

Alloy catalysts began to attract attention about forty years ago (1-3), and studies of bimetallic catalytic systems intensified in recent years when they were found to be superior to pure metals in regard to activity and selectivity in certain reactions (4-10). The equilibrium composition of alloy surfaces often differs from that of the bulk, and this surface segregation may influence catalytic properties such as activity, selectivity, or stability. The combination of Group VIII and Group IB metals has been the most frequently examined alloy system because Group VIII metals contain partially filled d orbitals while Group IB metals have completely filled d orbitals, and recent studies have indicated that each metal retains much of its electronic character; thus the primary role of the IB metal in many reactions is that of an inert diluent. The Pd-Cu system is one of these alloy combinations, but it has been seldom studied

¹Professor, Department of Chemical Engineering, The Pennsylvania State University

(11-13). These two metals have similar surface free energies; consequently, the surface enrichment in Cu is small (13). Most investigations of supported bimetallic catalysts have been associated with reactions related to hydrocarbon conversion (4-8,14-18) and not with oxidation reactions, although Liao et al. (19) examined CO oxidation over Pt-Cu/Al₂O₃ catalysts and they observed Cu enrichment at the surface, Pt-like behavior at low CO concentrations, and Cu-like behavior at high CO concentrations. IR spectroscopy has already been used to examine CO adsorbed on Pd-Group IB metal alloys (20-22), and in situ IR spectra of adsorbed CO prior to and under reaction conditions would provide information about the state of the bimetallic surface as the kinetic behavior was being determined. A comparison of these results could then be made with those for prerduced Pd/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ catalysts (23,24).

2. EXPERIMENTAL

The δ -Al₂O₃ (W. R. Grace, 138 m²/g) was ground and sieved to a 40/80 mesh size, calcined in dry air (825 cm³/min) at 723K for 2.5 hours, then utilized in an incipient wetness technique using PdCl₂ (Alfa, 99.999%) or CuCl₂ (Aldrich, 99.999%) (25-27). The PdCl₂ and CuCl₂ solutions were mixed together before impregnation (Pd/Cu atomic ratio of 1/10) to give a 2 wt % Pd-12 wt % Cu/ δ -Al₂O₃ catalyst, which was dried in an oven overnight at 393K and calcined 2 h at 673K in dry air (825 cm³/min). Each catalyst was reduced by heating from 300K in flowing He (30 cm³/min) to 573K, holding for one hour, switching to H₂ at 30 cm³/min and reducing 3 h at 573K, and finally purging in flowing He (30 cm³/min) for one hour before cooling to 300K. The sample in the IR reactor cell was subsequently reduced for a second 3 h period, after which IR and kinetic measurements were made, and then reduced for an additional 12 h prior to the final characterization. Kinetic studies were conducted in a separate stainless steel microreactor as well as a IR reactor cell; the IR reactor system and the procedure have been described previously (25,28). A standard volumetric chemisorption method (25,27) was used to measure uptakes of H₂ and CO and provide a turnover frequency (TOF = molecule·site⁻¹·s⁻¹).

3. RESULTS AND DISCUSSION

A comparison of the kinetic parameters describing the catalytic behavior of 2.19% Pd/Al₂O₃, 12% Cu/Al₂O₃, and 2% Pd-12% Cu/Al₂O₃ catalysts is given in Table 1. CO conversions typically ranged from 0.5-5% so that

differential reactor behavior was obtained. Turnover frequencies for Cu/Al₂O₃ and Pd-Cu/Al₂O₃ are computed based on the number of sites measured by the irreversible CO uptake at 195K, a temperature at which substantial chemisorption occurs on Cu (24), while H₂ adsorption was used for TOF values on Pd/Al₂O₃. Partial pressure dependencies were determined by fitting a power rate law over certain pressure regimes, and examples are shown in Figures 1 and 2. As shown in Figure 1, at 403K an unusual partial pressure dependency on CO was observed with the Pd-Cu/ δ -Al₂O₃ catalyst after 6 h of reduction. It was negative (-0.5) at lower CO pressures, which is characteristic of noble metals such as Pd (23), and it was positive (0.7) at higher CO pressures, which is consistent with base metal catalysts (19,24). Thus the pattern in Figure 1 exhibits Pd-like dependency on CO at low concentrations while a Cu-like dependency on CO occurs at high concentrations. As shown in Figure 2, the dependency on O₂ over the Pd-Cu/Al₂O₃ catalyst was very near zero at higher pressures, which is Cu-like behavior (24), and was about 0.3 at lower pressures, which is close to that for Pd/Al₂O₃ (23). The Arrhenius plots for Cu/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ were quite linear over the entire temperature range (24,27) while significant curvature occurred for Pd/Al₂O₃, with activation energies of 10 kcal/mole near 390K increasing to 30 kcal/mole around 450K (23).

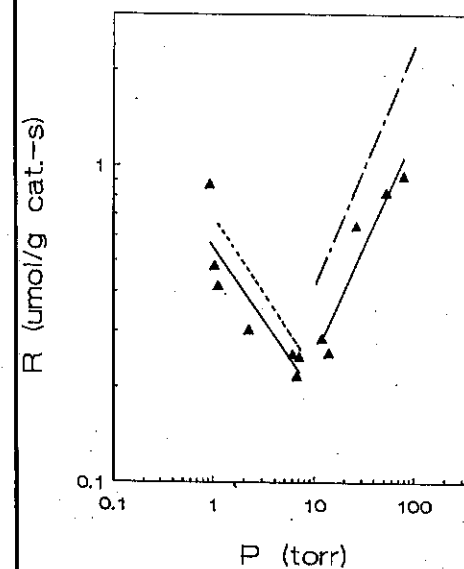


Fig. 1. Partial pressure dependency on CO for 2% Pd-12% Cu/ δ -Al₂O₃ in the IR reactor at 403K after a second 3-h reduction. Gas flow = 28.5 cm³/min, total pressure = 750 torr; P_{O₂} = 132 Torr. Also included are CO dependencies for 2.19% Pd/ δ -Al₂O₃ (dotted line, from Ref. (23)) and 12% Cu/ δ -Al₂O₃ (dashed line, from Ref. (24)).

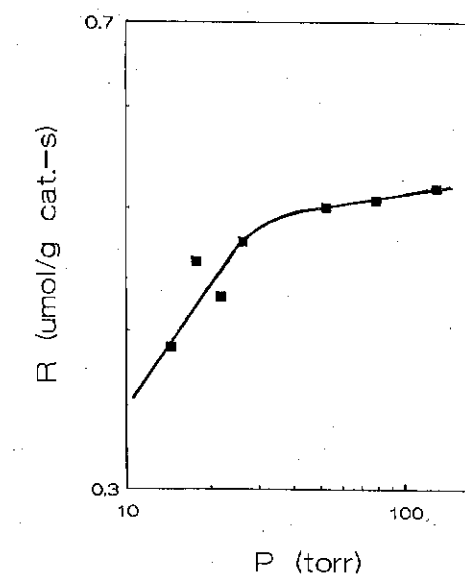


Fig. 2. Partial pressure dependency on O₂ for 2% Pd-12% Cu/ δ -Al₂O₃ in the IR reactor at 403K after a second 3-h reduction. Gas flow = 28.5 cm³/min, total pressure = 750 Torr; P_{CO} = 26 Torr.

Table 1
CO Oxidation over Prerduced Pd, Cu and Pd-Cu Bimetallic Particles

Catalyst	Disp. (%)	E _{app} (kcal/mole)	Activity @ 400K ^(a)		X ^(b)	Y ^(b)
			(μmol/s/g cat)	TOF (s ⁻¹ × 10 ³)		
2.19% Pd/Al ₂ O ₃ (IR)	17	12-23	0.14	4.0	--	--
2.19% Pd/Al ₂ O ₃	30	10-30	0.15	2.4	-0.5	0.4
12% Cu/Al ₂ O ₃	2.7	17-22	0.70 (ave)	16	0.7	0
2% Pd-12% Cu/Al ₂ O ₃	--	13-17	0.62 (ave)	13	-0.5 ^(c) 0.7 ^(d)	0.3 ^(c) 0.05 ^(d)

(a) P_{Total} = 750 torr, P_{O₂} = 132 torr, P_{CO} = 26 torr.

(b) r = kP_{CO}^xP_{O₂}^y at 403K.

(c) P_{CO} < 10 torr, P_{O₂} < 20 torr.

(d) P_{CO} > 10 torr, P_{O₂} > 20 torr.

IR spectra were obtained with Pd-Cu/Al₂O₃ at 303K and various CO concentrations in He after the initial 3 h reduction, as shown in Figure 3. At 0.4 torr CO, an IR spectrum with a CO band at 2120 cm⁻¹ was obtained and this peak continuously increased in size, with no change in position, as the CO partial pressure was increased. This peak corresponds to CO adsorbed on a Cu surface containing chemisorbed oxygen (29). No significant band associated with CO on Pd was observed in the absence of O₂. These spectra can be compared to those for CO adsorbed on Pd/Al₂O₃ (Figure 4) and Cu/Al₂O₃ (Figure 5) at 303K under similar conditions.

At standard reaction conditions of 132 torr O₂ and 26 torr CO, the CO band for the Pd-Cu/Al₂O₃ catalyst changed little in position (2118 cm⁻¹) but a new band at 1990 cm⁻¹ developed which could be associated with CO adsorbed on Pd (23); therefore, Pd atoms began to be detected at the alloy surface after the introduction of O₂ into the system. Additional reduction steps would remove the 1990 cm⁻¹ band but subsequent exposure to O₂ would reintroduce it (27), and after three such cycles the intensity of this band was enhanced while the band for CO on the Cu, which had shifted slightly more to 2115 cm⁻¹, decreased. An example of this is given in Figure 6. The IR spectra for adsorbed CO on Pd/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ under reaction conditions are shown in Figures 7 and 8. The strong similarity between the Pd-Cu/Al₂O₃ and the Cu/Al₂O₃ systems is evident although the low frequency band on Pd becomes apparent after cooling from higher temperature reaction conditions. The 2090 cm⁻¹ band for linearly adsorbed CO on Pd is either

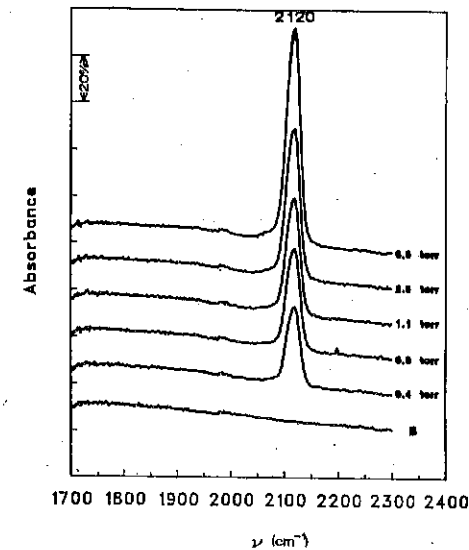


Fig. 3. IR spectra of CO adsorbed on 2% Pd-12% Cu/Al₂O₃ at 303K and increasing CO pressures after a 3-h reduction at 573K: Gas flow = 28.5 cm³/min, total pressure = 750 Torr; balance was He.

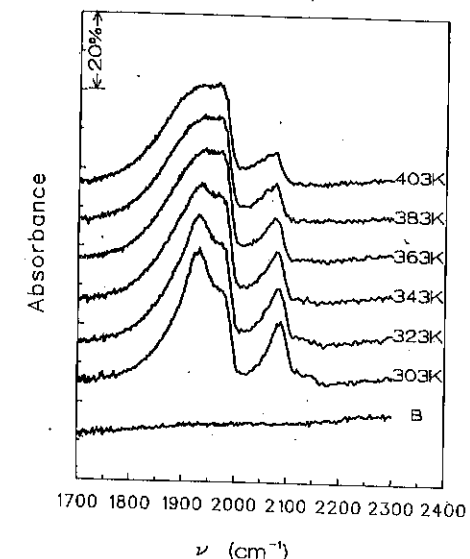


Fig. 4. IR spectra for prerduced 2.19% Pd/Al₂O₃ for CO in He only at various temperatures. Gas flow = 28.5 cm³/min; total pressure = 750 Torr; P_{CO} = 26 Torr; balance was He.

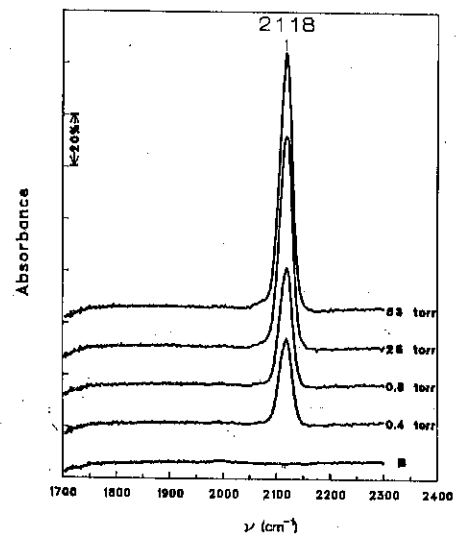


Fig. 5. IR spectra of CO adsorbed on prerduced 12% Cu/Al₂O₃ at 303K and increasing CO pressures. Gas flow = 28.5 cm³/min, total pressure = 750 Torr, balance was He.

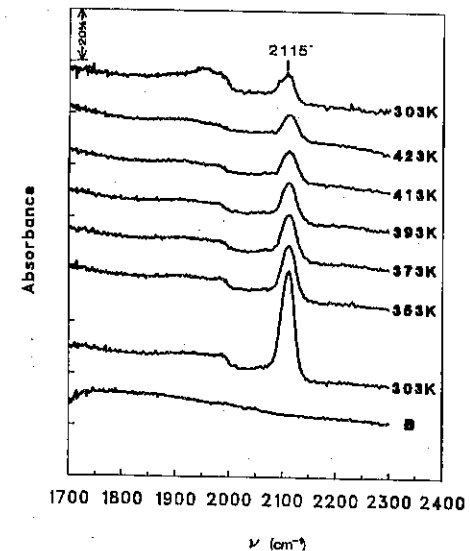


Fig. 6. IR spectra of CO adsorbed on 2% Pd-12% Cu/Al₂O₃ during the second Arrhenius run after third reduction for 12 h at 573K: Gas flow = 28.5 cm³/min, total pressure = 750 Torr; P_{CO} = 26 Torr, P_{O₂} = 132 Torr; balance was He.

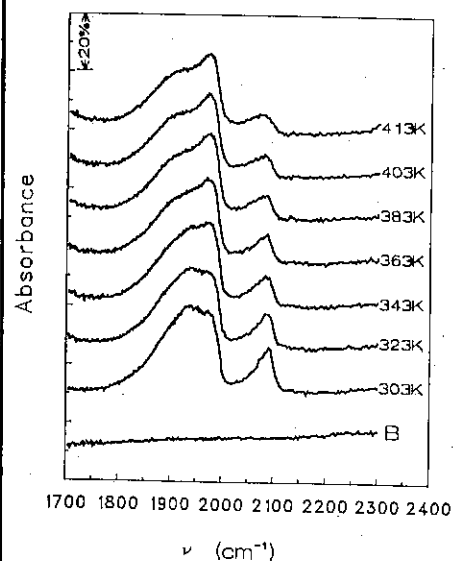


Fig. 7. IR spectra for prerduced 2.1% Pd/6-Al₂O₃ under standard reaction conditions at different temperatures: Gas flow = 28.5 cm³/min; total pressure = 750 Torr; P_{CO} = 26 Torr; P_{O₂} = 132 Torr; balance was He.

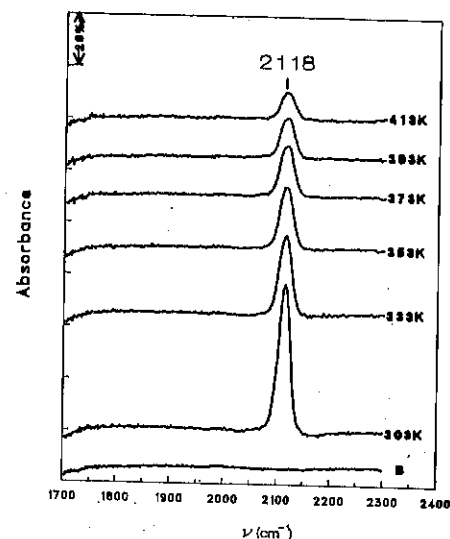


Fig. 8. IR spectra of CO adsorbed on pre-reduced 12% Cu/6-Al₂O₃ at standard reaction conditions and increasing temperature. Gas flow = 28.5 cm³/min, total pressure = 750 Torr, P_{CO} = 26 Torr, P_{O₂} = 132 Torr, balance was He.

absent or so weak it cannot be distinguished from the edge of the 2115 cm⁻¹ band of CO on copper. Varying the CO and O₂ pressures did not have a large effect on the spectra for CO on Pd/Al₂O₃ (23). Decreasing the O₂ pressure increased the CO peak intensity only a small amount on either the Cu/Al₂O₃ or the Pd-Cu/Al₂O₃ catalysts; however, a strong, near first-order dependence of CO peak intensity on CO pressure existed for each of these latter two catalysts (24,27).

IR spectra of CO molecules adsorbed on Pd and Cu as well as on Cu₂O and CuO surfaces have been thoroughly discussed (23,24). As proposed by Pritchard et al. (29), the CO band at 2120 cm⁻¹ can be assigned to CO on oxidized Cu (111) planes. The absence of a peak shift in the presence of O₂ supports this assignment. After a second 3 h reduction at 573K in H₂, the CO band was shifted slightly lower to 2115 cm⁻¹, but it returned to 2118 cm⁻¹ when O₂ was added. The CO frequency on the Cu surface after a third reduction at 573K for 12 h shifted even lower to 2105 cm⁻¹ (27). Thus it appears that the Cu surface is more completely reduced at 573K by longer reduction periods because the CO frequency of 2105 cm⁻¹ is quite close to that reported for reduced, supported Cu (24,30-34], and the position is

near that reported for CO adsorbed on reduced, higher-index Cu planes (24,35). The reconstruction of Cu(111) surfaces by oxygen chemisorption followed by reduction has been reported (36). Also, upon the introduction of O₂ this peak shifted to 2115 cm⁻¹, which is the value reported for CO on an oxidized Cu(111) plane (29). However, these bands at 2115-2120 cm⁻¹ could also represent CO adsorbed on Cu¹ sites (37), which may exist in an oxygen overlayer containing some vacancies but having an overall stoichiometry near that of Cu₂O (24).

No distinct peak was apparent between 2060 and 2080 cm⁻¹ that could be associated with CO on singlet surface Pd_s atoms. The absence of any strong bands for the reduced samples in the absence of gas-phase oxygen is strong evidence that bimetallic particle formation occurred and no separate Pd or Pd-rich crystallites exist. However, at best only a weak peak would be expected as the maximum Pd_s concentration, assuming uniform mixing, would only be 9% of the total surface atoms and any sintering would further decrease the number of Pd_s atoms, and it is possible that such a band might reside under the peak for CO on copper. Noordermeer et al. have shown that the heat of adsorption (Q_{ad}) on Pd singlet sites is lowered by over 20% compared to triplet sites (12), and this would also contribute to lower CO coverage and a weaker IR band.

CO oxidation on both Pd and Cu surfaces proceeds via a surface reaction between adsorbed oxygen atoms and adsorbed CO molecules (23,24), and the same Langmuir-Hinshelwood-type reaction sequence occurs on bimetallic Pd-Cu surfaces (27). Results obtained with Pd/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ catalysts have shown that at 403K and O₂ pressures above 10 torr the rate expression is $r = k P_{CO}^{-0.5} P_{O_2}^{0.4}$ for Pd and $r = P_{CO}^{0.7} P_{O_2}^0$ for Cu (23,24). The kinetic behavior of the bimetallic catalyst exhibits characteristics attributable to each metal, i.e., at 403K the -½ order dependency on CO indicates Pd-like behavior at low CO pressures whereas the shift to a 0.7 order dependence at higher pressures is clearly that of Cu. At 26 torr CO, a regime dominated by Cu because of the negative CO dependency of Pd, the dependence on O₂ shifts from near zero above 20 torr to a low positive order near 0.3 as pressure decreases.

At CO pressures near or above 20 torr, Cu dominates the overall kinetic behavior because it not only is the major metal component (91% Cu) but it also has a positive rate dependence on CO. For example, at 100 torr CO, 132 torr O₂ and 403K, the 2% Pd-12% Cu/Al₂O₃, 12% Cu/Al₂O₃, and 2.2%

Pd/Al₂O₃ catalysts have activities ($\mu\text{mol CO}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g cat}^{-1}$) of 1.2, 2.3, and 0.04, respectively, as indicated in Figure 1, and the properties of the Pd-Cu/Al₂O₃ catalyst are very similar to those of the Cu-only catalyst. A comparison of TOF values provides the same conclusion (27). The IR spectra are consistent with the kinetic behavior as the increase in activity correlates with an increase in CO adsorbed on the Cu surface, as observed with the Cu-only catalyst. In contrast, at low CO pressures the Pd dominates the activity. For example, at 1 torr CO, 132 torr O₂ and 403K, the 2% Pd-12% Cu/Al₂O₃, 12% Cu/Al₂O₃ and 2.2% Pd/Al₂O₃ catalysts have activities of 0.5, 0.08, and 0.6 $\mu\text{mol CO}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g cat}^{-1}$ and TOF's of 1.0×10^{-2} , 1.5×10^{-3} , and $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectively. If CO adsorption on the Pd-Cu/Al₂O₃ catalyst at 300K is chosen instead to measure only Pd_s atoms (12,38), a TOF value of $3.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ is obtained based on total CO adsorption (16 $\mu\text{mole/g cat}$) while a TOF of $9.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ is obtained based only on the irreversible CO adsorption (5.3 $\mu\text{mol/g cat}$). These comparisons indicate that the minimum estimated TOF for the bimetallic catalyst under these conditions is the same as for Pd while the other estimates produce substantially higher TOF values for Pd_s atoms. Thus in this region the reactivity per surface Pd atom is enhanced when it is alloyed with Cu, presumably due to the greater availability of chemisorbed oxygen provided by the surrounding Cu_s atoms, and the low activation energies may reflect the presence of this reactive oxygen associated with the Cu. Oxygen adsorption is typically a difficult step on Pd surfaces under reaction conditions (27). In this region of lower CO pressure, there is little chemisorbed CO detectable by IR spectroscopy during reaction conditions. This is in sharp contrast to the strong bands between 1850 and 2000 cm^{-1} that exist on Pd/Al₂O₃ at these low CO pressures; however, the oxidation rate on these catalysts varied significantly with little or no change in these peak intensities (23). This result also implies that the concentration of Pd ensembles containing 2 or more Pd_s atoms is very low, and it may also indicate weaker CO adsorption on Pd_s singlet atoms, as reported by Noordermeer et al. (12). Regardless, although the bimetallic catalyst is slightly less active than the Pd-only catalyst at low CO pressures and the Cu-only catalyst at high CO pressures, it retains a high activity over a much wider range of CO pressure than either of the single-metal catalysts.

Thus it appears that alloy formation, which clearly must occur because of the disappearance of the IR bands for CO on Pd, has little influence on

the rate parameters for each metal. This is consistent with the results of Noordermeer et al. who found that the electronic (ligand) effect of Ag or Cu on the adsorption properties of Pd for CO was far smaller than either the ensemble effect (number of Pd atoms per adsorption site) or the effect of lateral interactions among CO molecules (12,39). The study of Noordermeer et al. (12) as well as that of Van Langeveld et al. (13) has shown that only a slight Cu enrichment of the alloy surface occurs, as expected from the small difference in surface free energies between Pd (1.50 J/m²) and Cu (1.35 J/m²). However, there is a strong possibility that the TOF on singlet Pd_s atoms in a Cu matrix is higher than that on Pd surfaces. It is proposed here that, if so, it is due to the increased surface concentration of oxygen provided by the Cu_s atoms because oxygen coverages are typically low on Pd (23).

The IR spectra show essentially no indication of bridged-bonded CO on Pd (1850-1990 cm^{-1}) before exposure to oxygen, as expected for the Pd mole fraction used here (0.09) which would provide only singlet Pd_s sites, and no band near 2070 cm^{-1} for CO adsorbed on atop (singlet) Pd_s sites was observed. However, after O₂ was introduced a band at 1990 cm^{-1} was present on the bimetallic catalyst (Figure 6) which is near the high coverage limits of 1983 cm^{-1} for Pd(100) and 1996 cm^{-1} for Pd(210) (39), and it shows that ensembles of at least two Pd atoms have been created. The increase in intensity of this low frequency band after three reduction/reaction cycles indicated a possible surface enrichment in Pd, an increase in the Pd atom ensemble size, and a decrease in the peak due to CO on Cu_s atoms. The presence of Pd ensembles was further verified by a small, but finite, H₂ uptake (27). Evidence of sintering in the bimetallic catalyst was observed (27), and this sintering could be enhanced by the redox cycles involving exposure to H₂ and then to O₂ and the presence of the Pd to facilitate reduction. Copper adsorbs oxygen readily at these reaction temperatures (40), and the beginning of a bulk oxidation process could produce larger 3-dimensional particles of Cu₂O which would remain in contact with the Pd atoms or clusters. After O₂ exposure some segregation of Pd to form ensembles could occur at the low temperatures used here; in other words, the system might be more analogous to Pd crystallites dispersed on Cu₂O.

5. ACKNOWLEDGMENTS

This research was sponsored by a grant from Teledyne Water Pik, Fort Collins, Colorado. Additional support was provided by the Mobil Research and Development Corporation, Princeton, New Jersey.

6. REFERENCES

- (1) SCHWAB, G.M., Discuss. Faraday Soc. 8, 166 (1950)
- (2) DOWDEN, D.A., J. Chem. Soc., 242 (1950)
- (3) DOWDEN, D.A. and Reynolds, P., Discuss. Faraday Soc. 8 184 (1950)
- (4) PONEC, V., Adv. Catal. 32, 149 (1983)
- (5) PONEC, V., Catal. Rev. Sci. Eng. 11, 41 (1975)
- (6) CLARKE, J.K., Chem. Rev. 75, 291 (1975)
- (7) SINFELT, J.H., Accounts Chem. Res. 10, 15 (1977)
- (8) SINFELT, J.H., "Bimetallic Catalysts", Wiley, NY, 1983
- (9) SACHTLER, W.M.H. and van Santen, R.A., Adv. Catal. 26, 69 (1977)
- (10) BURTON, J.J. and Garten, R.L., "Advanced Materials in Catalysis", Academic Press, New York, 1977
- (11) SAMPATH, Kumar T.S. and Hedge, M.S., Appl. Surf. Sci. 20, 290 (1985)
- (12) NOORDERMEER, A., Kok, G.A., and Nieuwenhuys, B.E., Surf. Sci. 172, 349 (1986)
- (13) VAN LANGEVELD, A.D., Hendrickx, H.A., and Nieuwenhuys, B.E., Thin Solid Film 109, 179 (1983)
- (14) SINFELT, J.H., Carter, J.L., and Yates, D.J.C., J. Catal. 24 283 (1972)
- (15) SINFELT, J.H., J. Catal. 29 308 (1973)
- (16) SINFELT, J.H., Lam, Y.L., Cusumano, J.A., and Barnett, A.E., J. Catal. 42, 227 (1976)
- (17) PONEC, V. and Sachtler, W.M.H., J. Catal. 24, 250 (1972)
- (18) ROBERTI, A., Ponec, V., and Sachtler, W.M.H., J. Catal. 28 381 (1973)
- (19) LIAO, P.C., Carberry, J.J., Fleisch, T.H., and Wolf, E.E., J. Catal. 74, 307 (1982)
- (20) SACHTLER, W.M.H., Catal. Rev. Sci. Eng. 14, 193 (1976)
- (21) KUGLER, E.L. and Boudart, M., J. Catal. 59, 201 (1979)
- (22) TOOLENAAR, F.J.C.M., Reinalda, D., and Ponec, V., J. Catal. 64, 110 (1980)
- (23) CHOI, K.I. and Vannice, M.A., J. Catal., 131, (1991)
- (24) CHOI, K.I. and Vannice, M.A., J. Catal., 131, (1991)
- (25) CHOI, K.I. and Vannice, M.A., J. Catal., 127, 465, (1991)
- (26) CHOI, K.I. and Vannice, M.A., J. Catal., 127, 489, (1991)

- (27) CHOI, K.I. and Vannice, M.A., J. Catal., 131, (1991)
- (28) VANNICE, M.A., Moon, S.H., Twu, C.C., and Wang, S.-Y., J. Phys. E. 12, 849. (1979)
- (29) HOLLINS, P. and Pritchard, J., Surf. Sci. 134, 91 (1983)
- (30) EISCHENS, R.P. and Pliskin, W.A., Adv. Catal. 10, 1 (1958)
- (31) KAVTARADZE, N.N. and Sokolova, N.P., Russ. J. Phy. Chem. 44, 603 (1970)
- (32) CHO, J.S. and Schulman, J.H., Surf. Sci. 2, 245 (1964)
- (33) CUKR, N., Chem. Listy 64, 785 (1970)
- (34) NOORDERMEER, A., Kok, G.A., and Nieuwenhuys, B.E., Surf. Sci. 165, 375 (1986)
- (35) PRITCHARD, J., Catterick, T., and Gupta, R.K., Surf. Sci. 53, 1 (1975)
- (36) JUDD, R. W., Hollins, P., and Pritchard, J., Surf. Sci. 171, 643 (1986).
- (37) BUSCA, G., J. Molec. Catal. 43, 225 (1987)
- (38) LEON Y LEON, C.A. and Vannice, M.A., Appl. Catal., 69, 291 (1991)
- (39) BRADSHAW, A.M. and Hoffmann, F., Surf. Sci. 72, 513 (1978)
- (40) LEON Y LEON, C.A. and Vannice, M.A., Appl. Catal., 69, 269 (1991)

PREPOLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND α -OLEFINS

. Peter J.T. Tait
 Ian G. Berry
 Abdulaziz I. Abozeid

ABSTRACT

This lecture reviews some recent advances in the polymerization of ethylene and the copolymerization of ethylene and α -olefins and additionally presents new experimental data relating to prepolymerization, using Ziegler-Natta catalysts in the presence of aluminium alkyls, of propylene, butene-1, hexene-1 and 4-methylpentene-1, prior to ethylene homopolymerization. Results from a wide variety of catalyst systems such as δ -TiCl₃·0.33AlCl₃, MgCl₂/EB/TiCl₄ and Cp₂ZrCl₂-methyl aluminoxane are reported, and results include kinetic data, active centre determinations and morphological studies.

1. INTRODUCTION AND HISTORICAL REVIEW

The fortuitous discovery by workers at ICI Ltd (1) in 1936 that ethylene could be polymerized under conditions of high pressure (1400 atm) and high temperature (170°C) to yield solid polymer has been of immense commercial significance. This free radical polymerization led directly to the present world-wide industry for the production of high pressure polyethylene (LDPE).

In 1953 Ziegler and his coworkers (2) made one of the most important discoveries in the field of synthetic polymer chemistry during the past 50 years when they accidentally discovered that transition metal halides, e.g., TiCl₄, ZrCl₄, etc., used along with aluminium alkyl compounds, e.g., AlEt₃, in inert hydrocarbon medium, could polymerize ethylene under conditions of atmospheric pressure and room temperature to yield linear high density polyethylene (HDPE). Shortly afterwards Natta et al (3) established that catalysts consisting of solid transition metal halides in a lower valence state, e.g., TiCl₃, VCl₃, etc., could polymerize propylene and other α -olefins to yield crystalline stereoisomeric polymers. These discoveries in turn have led to the large scale production of HDPE, isotactic polypropylene and ethylene-propylene and ethylene-propylene-diene rubbers (EP and EPDM).

At the same time independent and concurrent research (4,5) which was being carried out in the USA in several industrial laboratories led to the discovery that oxides of transition metals from Groups V-VII of the periodic table supported on high area substrates such as silica, alumina, silica-alumina, etc., could polymerize ethylene under relatively mild conditions to produce solid polymer. The silica-supported chromium trioxide catalyst developed by the Phillips Petroleum Company (5) is widely used for the production of HDPE. This early use of high area supports for these catalysts together with their high activities has profoundly influenced subsequent catalyst preparation procedures.

1. Department of Chemistry, UMIST, Manchester, U.K.

The initial commercial production processes were either solution or slurry polymerizations (6). However, during the 1960s the Union Carbide Corporation developed a gas phase, fluidized bed process ('Unipol') for the production of HDPE, which was first commercialized in 1968 (7). This process operates at a reaction pressure of 18 atm and at temperatures between 85 and 100°C, producing a full range of HDPE resins.

A subsequent major development in 1975 was that of a new gas phase fluidized bed process for the commercial production of linear low density polyethylene (LLDPE) by the copolymerization of ethylene with α -olefins such as butene-1, hexene-1, etc. (8,9). However this innovation as far as gas phase polymerization was concerned required the development of new high activity catalysts. The commercial origins of LLDPE can be traced back to the early 1950s when Du Pont began to produce 'Sclair' and 'Rotothene' resins using a solution polymerization process. The Phillips Petroleum Co also manufactured LLDPE in the 1960s using silica-alumina supported CrO₃ catalysts but using a slurry polymerization process.

Details of the Union Carbide fluidized bed process are widely available (9,10) but other companies have successfully developed alternative procedures. In the BP Fluid Bed Process, shown in Figure 1, homogeneity of the fluid bed and control of catalyst activity is achieved by use of catalysts specifically developed for fluid bed operation (11). A prepolymerized catalyst is used which offers the following advantages :

- (a) Control of particle size.
- (b) Control of catalyst activity.
- (c) Reduced response to increases in temperature at high levels.
- (d) Reduced fines in the circulating gas loop so avoiding fouling.

A Ziegler-Natta catalyst unit is used for narrow molecular weight products, while a chromium catalyst unit is used for broad molecular weights products.

In 1988 Union Carbide announced a gas-phase fluidized bed process for the production of resins with densities of less than 0.915 g cm⁻³. These so-called 'Flexomer' polyolefins bridge the gap between polyethylenes and ethylene-propylene rubbers (9).

Several crucial requirements must be satisfied before a gas-phase process can operate successfully.

- (a) The maintenance of efficient bed fluidization and the prevention of agglomeration of catalyst and polymer particles.
- (b) The achievement of efficient heat transfer and the prevention of fusion of polymer particles.
- (c) The availability of sufficiently high activity catalysts which can polymerize ethylene and copolymerize ethylene and α -olefins to yield resins with the required molecular weights and molecular weight distributions.
- (d) The use of catalysts of controlled shape and size. The need for this requirement will be considered later, but this criterion has profoundly affected the course of catalyst developments in recent years.

Catalyst development has been the indispensable key to the successful application of new technological applications for the commercial production of polyethylene, and also for polypropylene. The initial catalysts discovered by Ziegler and by Natta had comparatively low activities and produced polymer heavily contaminated by transition metal and aluminium residues. An important advance was made in 1964 by Wilchinsky, Looney and Tornqvist (12) who discovered that ball milling the product obtained from the reduction of $TiCl_4$ by aluminium metal or aluminium alkyls or chloroalkyls produced a more active catalyst than $\alpha-TiCl_3$. This ball milled product, $\delta-TiCl_3 \cdot 0.33AlCl_3$, could be heat treated to give an acceptably active catalyst with a specific area of the order of $40 m^2 g^{-1}$. It was also subsequently established that careful control of the order of addition, temperature and concentrations of $TiCl_4$ and $AlEt_2Cl$ could regulate the size and shape of the catalyst particles (13).

The morphology of $\delta-TiCl_3 \cdot 0.33AlCl_3$ catalysts was found to strongly affect the activity and kinetic behaviour of the polymerization reaction. The primary particles of $\delta-TiCl_3$ are $0.03 - 0.7 \mu m$ in diameter (14,15) and agglomerate to form secondary particles of $20-40 \mu m$. These secondary particles have voids between the primary particles which during polymerization become filled with polymer leading to disintegration to give primary particles. The initial rate of polymerization will determine whether separated primary particles are either dispersed in the slurry or remain loosely bound into aggregates having the shape of the secondary particles but greatly increased in size.

Catalysts of the above type formed the basis for the first generation of industrial catalysts, particularly for propylene polymerization. Further developments involved the use of electron donors and ether treated catalysts, mainly to increase stereospecificity for propylene polymerization (16).

A parallel course of catalyst development was initiated by Hogan and Banks (17) at the Phillips Petroleum Co by their discovery that the use of a silica supported CrO_3 could provide a highly active catalyst for ethylene polymerization. This discovery effectively demonstrated that higher catalyst activities could be obtained by supporting transition metal compounds on appropriate matrices.

The term supported catalyst is used in a very wide sense to include not only catalyst systems in which a transition metal compound is chemically linked to a substrate by means of a covalent bond but also systems in which the transition metal atom may occupy a position in a lattice structure, or where complexation, adsorption, absorption, or even occlusion may take place (18).

During the intervening years a very wide range of supported catalysts has been developed and used for the commercial production of polyethylene, and more recently for polypropylene also.

Catalyst research for ethylene production since the 1950s has mainly used chromium, titanium or vanadium compounds, although much more recent formulations have included

zirconium and hafnium derivatives.

During the 1960's vigorous attempts were made to develop higher activity catalysts based on the interaction of $TiCl_4$ with a range of supports such as SiO_2 , MgO , $Mg(OH)_2$, etc. Of special note were the many formulations used by Solvay and Cie, including multiple treatment of $Mg(OH)Cl$ with $TiCl_4$ (19).

Another route to highly active catalysts which was developed concurrently during this same period involved the *in situ* preparation of supports using either Grignard reagents, magnesium alkyls or magnesium alkoxides and a chlorinating agent, which could be $TiCl_4$. Some selected catalysts are listed in Table 1.

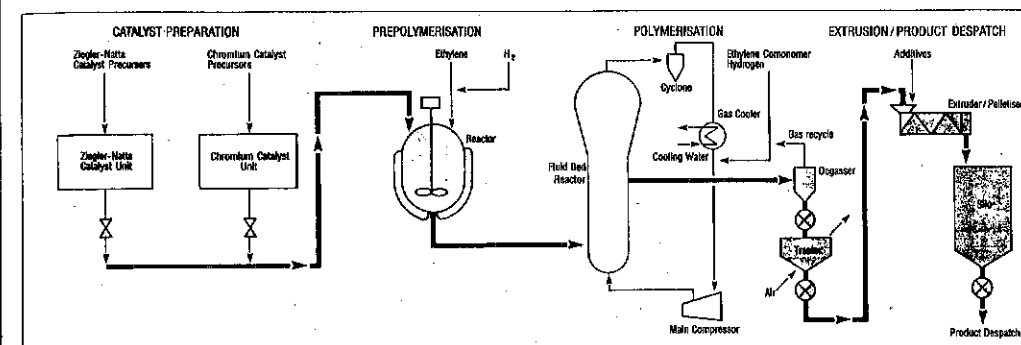


Figure 1 Schematic representation of the BP Fluid Bed Process for the production of PE resins.

The discoveries by the Montecatini-Edison Co (20) and the Mitsui Petrochemicals Ind (21) that catalysts, prepared by $MgCl_2$, $TiCl_4$ and electron donors could polymerize ethylene, and in particular propylene, has resulted in an explosion in catalyst development. These catalysts typically contain magnesium chloride in an 'activated' form, an internal electron donor which may be an aromatic ester such as a benzoate, toluate or phthalate, and $TiCl_4$. In the case of propylene polymerization an external donor must also be used to regulate the stereospecificity.

A number of preparative methods can be used to prepare 'activated' $MgCl_2$ and these include :

- (i) Treatment of $MgCl_2$ with activating agents such as electron donors;
- (ii) Ball milling $MgCl_2$;
- (iii) Reaction of Grignard reagents or magnesium alkyls with chlorinating agents.

The patent literature abounds with examples using these routes.

Table 1

Selected Examples of Early Catalysts Based on Reaction Products of Magnesium Alkoxides or Magnesium Alkyls with Transition Metal Compounds.

Catalyst Preparation	Company	Patent Number
Transition metal halide reacted with $Mg(OR)_2$, etc.	Hoechst AG	Belgium Patent (1968) 737 778
	Solvay & Cie	US Patent (1968) 3 644 318 Belgium Patent (1969) 743 325
Transition metal compound reacted with $Mg(OR)_2$ and acid chloride.	Hoechst AG	Belgian Patent (1971) 780 530
	Solvay & Cie	Dutch Patent (1971) 7 216 195
Transition metal compounds reacted with $MgBu_2$ and alcohol and organic-aluminium halide. Transition metal halide reacted with magnesium alkyl. Organoaluminium compound reacted with organomagnesium compound and producted reacted with titanium tetrachloride and an alcohol.	Stamicarbon	Belgian Patent (1969) 751 315
	Shell International Research	British Patent (1970) 1 299 862
	Stamicarbon	European Patent (1984) 0 126 515

Emphasis in recent years has shifted to controlling the size and shape of the catalyst particles; a procedure which is crucial for successful gas phase polymerizations where control over polymer morphology is required to achieve efficient fluidization. In many heterogeneous polymerizations the catalyst particles act as templates for growth of polymer with the result that growing polymer particles replicate the morphology of the initial catalyst particles. At the end of a polymerization the average size of the polymer particles is some 15-20 times that of the initial size of the catalyst particles (10). Fragmentation of the support may, however, take place with the polymer formed initially acting as an elastic cement holding the shattered particles together. The result is that the catalyst support fragments become dispersed throughout the polymer particles. It is for this reason that a uniform distribution of active centres throughout a catalyst of high pore volume is a necessary requirement for catalyst preparation.

Metallocene Catalysts

The discovery announcement in 1976 by Sinn, Kaminsky and coworkers (22) of high activity soluble metallocene catalysts has provided some of the most interesting catalyst systems for academic study. Cp_2ZrMe_2 or Cp_2ZrCl_2 in toluene solution when activated with methyl aluminumoxane can polymerize ethylene with activities in excess of 25×10^6 g PE $(g Zr)^{-1}h^{-1}$. High Al : Zr ratios are required, typically Al : Zr > 1000 : 1 for really high activities at atmospheric pressures. The aluminumoxanes can be conveniently prepared from the controlled hydrolysis of aluminium trimethyl with $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ or $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ in toluene. This is an area of considerable activity at the present time since it offers the possibility of preparing catalysts with a single type of active centre, or with a reduced number of types of active centres.

2. COPOLYMERIZATION

Copolymerization reactions of ethylene and α -olefins show some interesting phenomena including that of rate enhancement which has now been established to take place under appropriate conditions with many Ziegler-Natta and transition metal catalysts (23,24). An earlier publication summarized the effects associated with the copolymerization of ethylene and octene-1 and ethylene and 4-methylpentene-1 when using a variety of heterogeneous catalysts such as δ - $TiCl_3 \cdot 0.33AlCl_3$, $MgCl_2$ /ethyl benzoate/ $TiCl_4$ and $MgCl_2$ /dibutyl phthalate/ $TiCl_4$ (23). It was demonstrated that the observed rate enhancement effects were associated with the presence of increased numbers of active centres when an α -olefin was present.

The present study is concerned with copolymerization effects but also highlights the effects associated with prepolymerization of propylene, butene-1, hexene-1 and 4-methylpentene-1 in the presence of aluminium alkyls with the catalyst systems δ - $TiCl_3 \cdot 0.33AlCl_3$ and zirconocene-methyl aluminumoxane prior to ethylene homopolymerization and ethylene- α -olefin copolymerization.

Order of Addition

The order of addition of the components of a Ziegler-Natta polymerization can have significant effects on subsequent catalyst activity and on the shapes of the subsequent rate-time profiles.

The order used was as follows :

For homopolymerization :

Diluent \rightarrow Monomer \rightarrow AlR_3 \rightarrow Catalyst

For copolymerization :

Diluent \rightarrow Monomer 1 \rightarrow Monomer 2 \rightarrow AlR_3 \rightarrow Catalyst

For prepolymerizations :

Monomer 1 \rightarrow AlR_3 \rightarrow Catalyst \rightarrow Monomer 1 removed \rightarrow Monomer 2 admitted

Polymerizations were carried out at 1 atm pressure using an all glass polymerization reactor and at 60°C. It is important to emphasize that the reactor used could be evacuated and purged with dry oxygen free nitrogen, so as to remove any volatile monomer used in the prepolymerization step, i.e., where the monomer system is propylene, butene-1, 4-methylpentene-1, etc. The concentration of comonomer in the reactor and the comonomer content of the copolymers produced were determined by gas-liquid chromatography and infrared spectroscopy respectively.

Figure 2 shows the remarkable rate enhancement effects which can be achieved when ethylene is copolymerized with 4-methylpentene-1 either in pentamethylheptane (EC180) or toluene diluent. The presence of an α -olefin increases the average rate of consumption of ethylene by a factor of 9.5 when copolymerizations are carried out in EC180 and by a factor of 3.7 when carried out in toluene; the short chain branching levels (SCB) being 4.7 and

6.1 respectively.

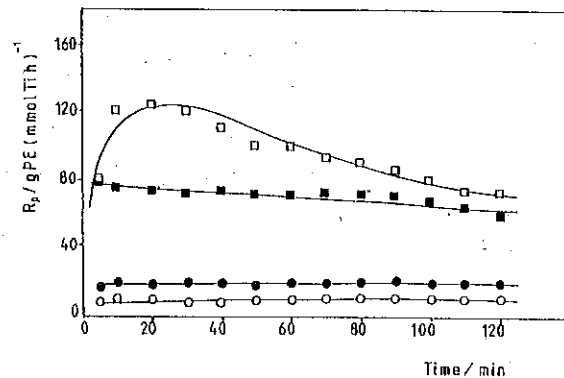


Figure 2 Rate-time profiles for the homopolymerization of ethylene and the copolymerization of ethylene and 4-MP-1 in EC180 and in toluene. Homopolymerization of ethylene in EC180 (○) and in toluene (●). Copolymerization of ethylene and 4-MP-1 in EC180 (□) and in toluene (■).

Influence of Order of Addition of Reaction Components

Figure 3 shows rate-time profiles for homopolymerizations with ethylene and with 4-MP-1 prior to ethylene 4-MP-1 copolymerization. Comparative results for ethylene 4-MP-1 copolymerization are also included. It is apparent that the same final rates of polymerization are achieved more or less despite a delay in the addition of one of the monomers to the copolymerization feed. When the addition of ethylene to the ethylene 4-MP-1 reaction feed is delayed the kinetic rate-time profile is very similar to that observed when both monomers are present before polymerization is initiated. When an initial ethylene homopolymerization precedes ethylene 4-MP-1 copolymerization the initial rate of ethylene consumption is very low but gradually increases to yield the same limiting value.

Hence an α -olefin comonomer is still capable of producing an enhancement in the rate of ethylene consumption in spite of a delay in its addition. For the full extent of rate enhancement during the early stages of polymerization the α -olefin should be present when the polymerization begins.

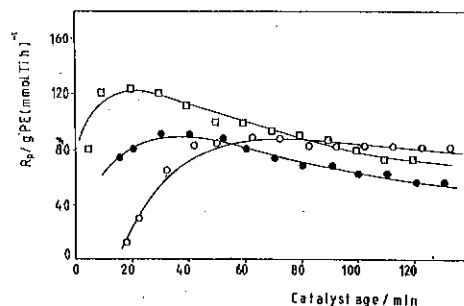


Figure 3. Rate-time profiles showing influence of the order of addition of monomer and comonomer.

Ethylene 4-MP-1 copolymerization (□). Ethylene 4-MP-1 copolymerization after ethylene homopolymerization (○). Ethylene 4-MP-1 copolymerization after 4-MP-1 homopolymerization (●).

3. PREPOLYMERIZATION

4-Methylpentene-1 prepolymerization

The effect of 4-MP-1 prepolymerization on subsequent ethylene homopolymerization is shown in Figure 4. 4-MP-1 homopolymerization was allowed to continue for 10 and 60 min before removal of 4-MP-1 and admission of ethylene. It is apparent that after 60 min prepolymerization the rate of ethylene homopolymerization is enhanced, although not to the same extent as the enhancement following ethylene 4-MP-1 copolymerization.

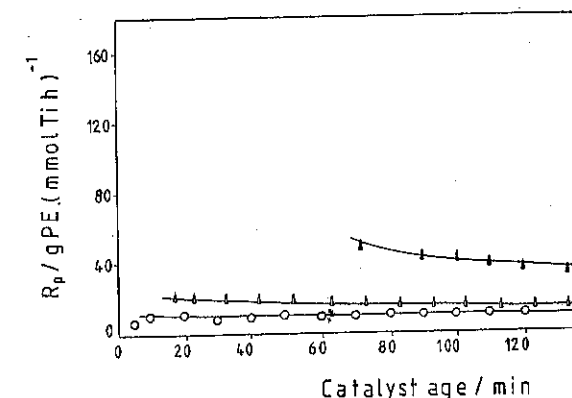


Figure 4. Rate-time profiles showing influence of 4-MP-1 prepolymerization on subsequent ethylene homopolymerization. Ethylene homopolymerization after 4-MP-1 prepolymerization for 10 min (▲) and 60 min (▼). Ethylene homopolymerization (○).

Propylene prepolymerization

Figure 5 illustrates the results obtained for ethylene consumption following propylene prepolymerization. The extent of rate enhancement depends on the length of propylene prepolymerization, although little further effect is produced for prepolymerization times of greater than 30 min.

It is of considerable importance to note that enhanced rates of ethylene consumption are maintained even after the propylene had been removed from the polymerization system. Hence the continued presence of an α -olefin is not necessary to maintain rate enhancement once the effect has been generated.

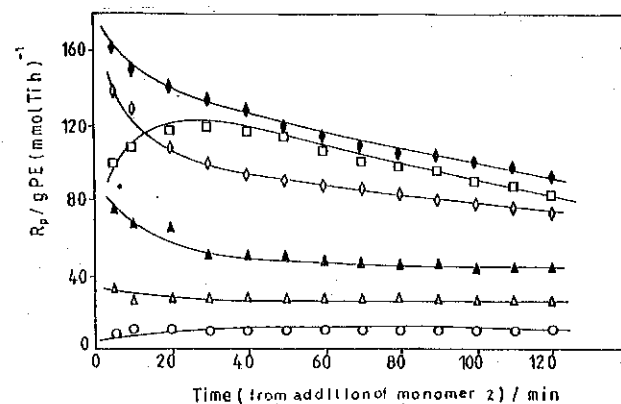


Figure 5. Rate-time profiles showing influence of propylene prepolymerization on subsequent ethylene homopolymerization. Ethylene homopolymerization after propylene prepolymerization for 1 min (Δ), 5 min (\blacktriangle), 10 min (\diamond) and 22 min (\blacklozenge). Ethylene homopolymerization (\circ). Ethylene 4-MP-1 copolymerization (\square).

Butene-1 prepolymerization

The effects of butene-1 prepolymerization followed by ethylene homopolymerization are shown in Figure 6. These rate-time profiles show substantial rate enhancement and are of a decay type.

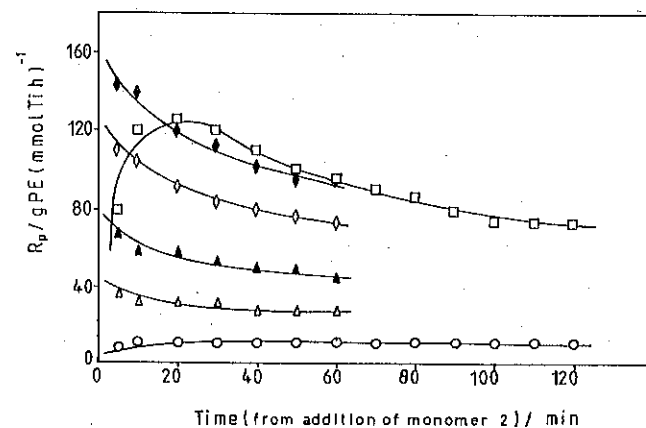


Figure 6. Rate-time profiles showing influence of butene-1 prepolymerization on subsequent ethylene homopolymerization. Ethylene homopolymerization after butene-1 prepolymerization for 1 min (Δ), 3 min (\blacktriangle), 5 min (\diamond) and 10 min (\blacklozenge). Ethylene homopolymerization (\circ). Ethylene 4-MP-1 copolymerization (\square).

Hexene-1 prepolymerization

Figure 7 illustrates representative rate-time profiles for ethylene homopolymerization following hexene-1 prepolymerization. Successful removal of hexene-1 after prepolymerization was confirmed by g.l.c. analyses. The rate-time profiles plotted after admission of ethylene are characteristic, being of a decay-type and showing substantial rate enhancement. These results are significant in that any hexene-1 prepolymer which is formed would be expected to be soluble in the EC180 at 60°C.

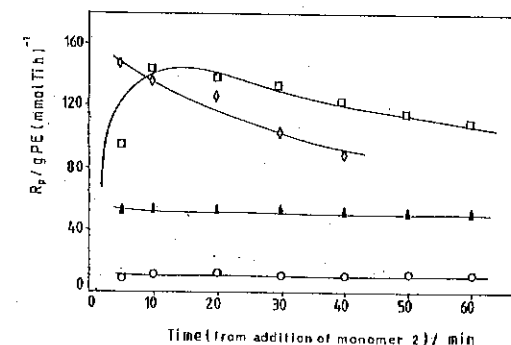


Figure 7. Rate-time profiles showing influence of hexene-1 prepolymerization on subsequent ethylene homopolymerization. Ethylene homopolymerization after hexene-1 prepolymerization for 5 min (\blacktriangle) and 22 min (\diamond). Ethylene homopolymerization (\circ). Ethylene hexene-1 copolymerization (\square).

Propylene prepolymerization followed by ethylene 4-MP-1 copolymerization

Figure 8 shows results obtained for a 10 min propylene prepolymerization followed by an ethylene 4-MP-1 copolymerization. For comparison, the respective ethylene homopolymerization and ethylene homopolymerization rate-time profiles following a 10 min propylene prepolymerization are also shown.

As is evident the rate-time profiles for ethylene 4-MP-1 copolymerization following a 10 min propylene prepolymerization are almost identical to those of a standard ethylene 4-MP-1 copolymerization, apart from the elimination of the settling period of the rate-time profile.

The same degree of rate enhancement can therefore be achieved by either prepolymerization or copolymerization and, although the presence of an α -olefin is necessary, the comonomer need not remain in the polymerization system for the subsequent rate of ethylene consumption to be enhanced.

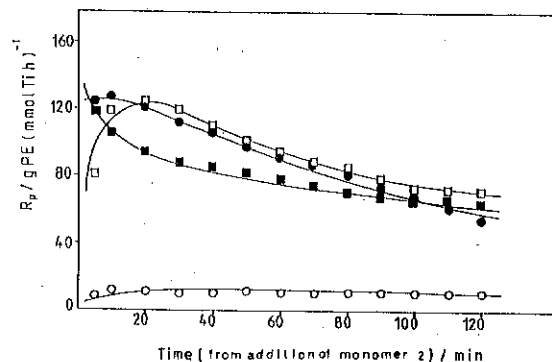


Figure 8. Rate-time profiles showing influence of propylene prepolymerization on ethylene 4-MP-1 copolymerization.

Ethylene 4-MP-1 copolymerization after propylene prepolymerization (●). Ethylene homopolymerization after propylene prepolymerization (■). Ethylene homopolymerization (○). Ethylene 4-MP-1 copolymerization (□).

4. METALLOCENE ALUMINOXANE SYSTEMS

Rate enhancement has also been observed in soluble zirconocene-methyl aluminoxane systems as is shown in Figure 9. Hence rate enhancement effects can also occur in soluble polymerization systems and not only with heterogeneous catalysts.

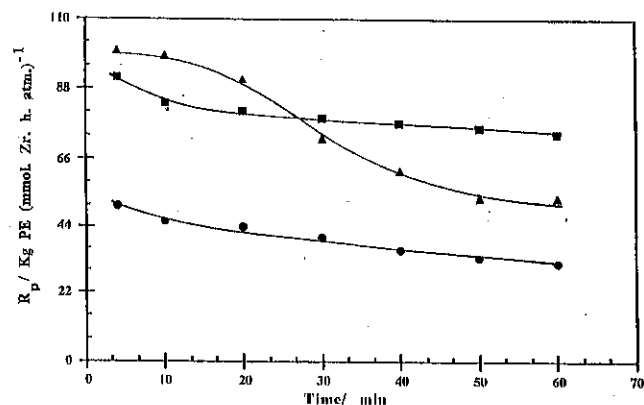


Figure 9. Rate-time profiles showing rate enhancement effects for the copolymerization of ethylene and 4-MP-1 using a zirconocene-methyl aluminoxane catalyst system. Ethylene homopolymerization (●). Ethylene 4-MP-1 copolymerization (■). Ethylene octene-1 copolymerization (▲). $Zr = 1.33 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$, $Al = 77 \text{ mmol dm}^{-3}$.

5. ACTIVE CENTRE CONCENTRATIONS IN COPOLYMERIZATION AND PREPOLYMERIZATION

Active centre determinations were carried out using a ^{14}C -radiolabelling technique (26). A contact time, t_c , of 20 min was used such that C_1 , the amount of ^{14}C incorporated into the polymer at $t_c=20$ min, could be related to C^* . The number of active centres by the equation

$$C_1 = C^* \quad (1)$$

The propagation rate constant, k_p , was calculated using the equation

$$R_p = k_p C^* [M] \quad (2)$$

where R_p is the rate of polymerization and $[M]$ the concentration of monomer.

Figures 10 and 11 show values of C^* and k_p as functions of polymerization time for ethylene homopolymerization and ethylene 4-MP-1 copolymerization followed by ethylene homopolymerization. For ethylene homopolymerization about 0.3 - 0.4% of the titanium is active whilst for ethylene 4-MP-1 copolymerization the corresponding value is 4.0 - 6.0% during a 2 h polymerization.

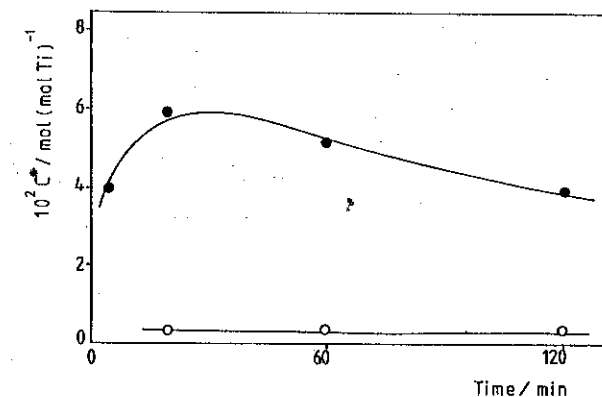


Figure 10. Active centre concentrations during ethylene homopolymerization (○) and ethylene 4-MP-1 copolymerization (●).

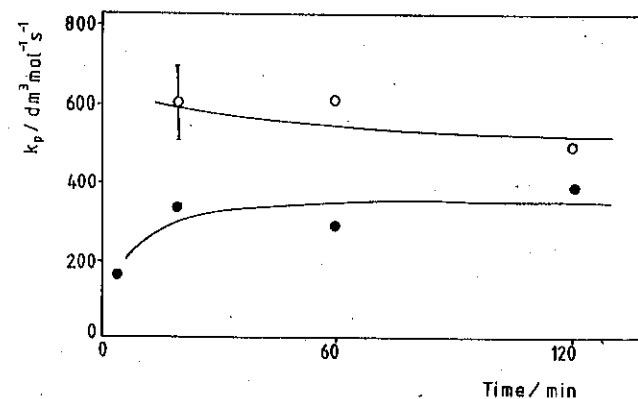


Figure 11. Propagation rate constant values during ethylene homopolymerization (O) and ethylene 4-MP-1 copolymerization (●).

Figures 12 and 13 show corresponding values of C^* and k_p as functions of polymerization time for ethylene homopolymerization and propylene prepolymerization followed by ethylene homopolymerization.

These results show that the enhanced rates observed arise purely from increased numbers of active centres.

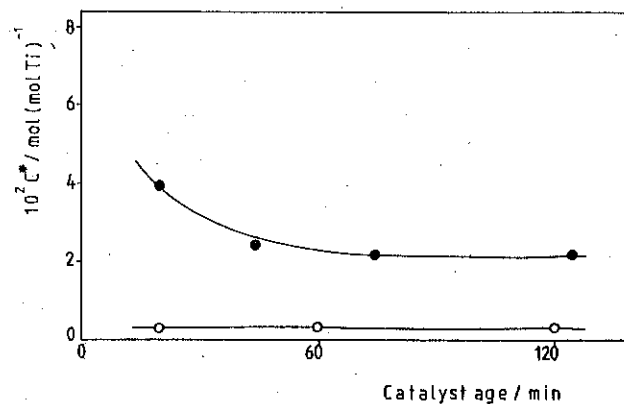


Figure 12. Active centre concentrations during ethylene homopolymerization with (●) and without (O) propylene prepolymerization.

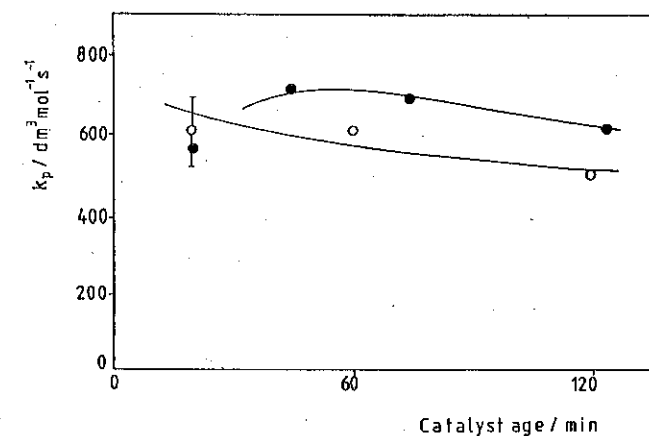


Figure 13. Propagation rate constant values with (●) and without (O) propylene prepolymerization.

6. DISCUSSION

Increased numbers of propagating centres in the copolymerization of ethylene and α -olefins with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts have been reported previously (23,24) as arising from a number of possible reactions:

- (i) Physical disintegration of the catalyst matrix particles thus exposing new potential centres.
- (ii) Diffusion phenomena associated with monomer and aluminium alkyl; also increased rates of diffusion of ethylene through more amorphous regions of polymer.
- (iii) Displacement of adsorbed or complexed molecules.
- (iv) Activation of dormant or potential centres by higher α -olefin molecules - 'switching on effects'.
- (v) Formation of new active centres by reactions involving α -olefins.

The magnitudes of rate enhancement effects are considered to be of vital importance in considering their cause or causes. It is now apparent that rate enhancement effects can be divided into two classes depending on the actual magnitude of the rate enhancement which is generated.

Primary rate enhancement is associated with rate enhancement factors of 3 to 10, while secondary rate enhancement is associated with rate enhancement factors of 1 to 2. However both types may operate at the same time. It is felt that the rate enhancement observed with the $6\text{-TiCl}_3 \cdot 0.33 \text{ AlCl}_3$ catalyst is of a primary nature, and so could not be accounted for

by reactions (ii) or (iii) as listed above. This leaves either the formation of new active centres by reactions involving α -olefins or the 'switching on' of active centres by complexation reactions of potential catalyst centres with α -olefins or physical disintegration of the catalyst matrix particles thus exposing new potential centres as being the cause or causes for primary rate enhancement.

It is significant that internal olefins such as cis-4-MP-2 and cis-butene-2 show no equivalent rate enhancement; indeed they decrease the rate of ethylene consumption.

Hence it must be concluded that simple complexation reactions between an α -olefin and active centres are unlikely to explain the observed enhancement effects.

Visual observation of what happens during prepolymerization with propylene provides evidence in favour of physical disintegration of the catalyst matrix particles since the reactor is seen to contain very small particles of growing catalyst particles as distinct from the larger particles observed during ethylene homopolymerization.

Particle morphology and particle size distribution are also different in polymer prepared in ethylene homopolymerization and in ethylene 4-MP-1 copolymerization. Agglomeration of particles occurs during ethylene homopolymerization and large particles are produced, the majority being over 500 μm in diameter. In contrast for ethylene 4-MP-1 copolymerization the final polymer morphology is much finer with the majority of the particles being much smaller than 500 μm in diameter.

A schematic representation of the processes whereby catalyst particle fragmentation may take place is shown in Figure 14. A multigrain model for the original catalyst particle is adopted (27).

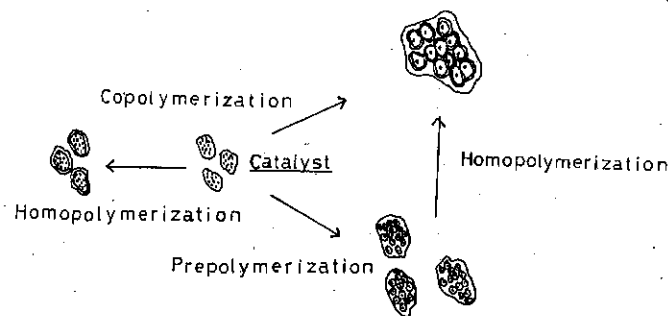


Figure 14. Schematic representation of catalyst particle fragmentation and polymer growth.

Polymerization of ethylene at centres within the body of the original catalyst

particle, exposed as a result of copolymerization or prepolymerization, explains the increase in active centres and the related substantial rate enhancement which is observed.

In the homopolymerization of ethylene the rapid formation of a layer of high density polyethylene over the catalyst particle surface constrains polymerization to the external surface and explains the anomalously 'low' rate of homopolymerization.

However these explanations will not explain the rate enhancement observed during the copolymerization of ethylene and α -olefins by metallocene-methylaluminoxane systems in which all the transition metal atoms may be active (28). Here activation effects arising from complexation reactions (reaction (iv) as detailed earlier) are much more likely to be the cause of the observed rate enhancement which is secondary in nature.

In conclusion it is not possible at the present time to decide unambiguously between the various mechanisms. Not all rate enhancement may arise from any single mechanism, and the overall effects are likely to be much more complicated than can be accommodated by simple models, a situation which is true for most areas of Ziegler-Natta polymerization.

7. REFERENCES

- Ballard, D.G.H., in "History of Polyolefins", Ed., Seymour, R.B. and Cheng, T., Reidel, Dordrecht, 1986, p9.
- Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H and Martin H., *Angew. Chem.*, **67**, 541, 1955.
- Natta, G., *J. Polym. Sci.*, **16**, 143, 1955.
- Clark, A., Hogan, J.P., Banks, R.L. and Lanning, W.C., *Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.*, **48**, 1152, 1956.
- Hogan, J.P., *J. Polym. Sci.*, Part A-1 **8**, 2637, 1970.
- Short, J.N., in "Transition Metal Catalyzed Polymerizations", Ed., Quirk, R.P., Harwood Academic Press, New York, 1983, p.651.
- Rasmussen, D.M., *Chem. Eng.*, September 18th, p.104, 1972.
- Anon., *Hydrocarbon Processing*, November 18th, p.20, 1977.
- Karol, F.J., Paper presented to 201st ACS Meeting, Atlanta, Georgia, USA, April 16th, 1991.
- Karol, F.J., Wagner B.E., Levine, I.J., Goeke G.L. and Noshay, A., Paper presented at 190th ACS National Meeting, Chicago, Illinois, USA, September 18th, 1985.
- Anon., in "The BP Fluid Bed Process for Polyethylene", BP Chemicals Ltd., 1989.
- Tornqvist, E.G.M., Richardson, J.T., Wilchinsky, Z.W. and Looney, R.W., *J. Catalysis*, **8**, 189, 1967.
- Hoescht Patent, Br. Pat. 940 232, 1961.
- Guidetti, G., Zanetti, R., Ajo, D., Marigo, A. and Vidali, M., *Eur. Polym. J.*, **15**, 1007, 1980.
- Kakugo M., Sadatoshi, H., Yokoyama, M. and Kojima K. in "Olefin Polymerization", Ed. Kaminsky, W. and Sinn, H., Springer-Verlag, Berlin, 1988, p.433.

16. Tait, P.J.T., in "History of Polyolefins", Ed. Seymour, R.B. and Cheng, T., Reidel, Dordrecht, 1986, p.213.
17. Hogan, J.P. and Banks, R.L., Phillips Petroleum Co. Patent, US Patent 2 825 721, 1958.
18. Tait, P.J.T. in "Comprehensive Polymer Science", Ed., Allen, G., Pergamon Press, 1989, p.1.
19. Delbouille, A. and Derroitte, J.L., Solvay & Cie Patent, US 4 649 182, 1987.
20. Montecatini-Edison Co. Patent, Br. Pat., 1 286 807, 1968.
21. Mitsui Petrochemical Ind. Patent, Ger. Pat., 904 510, 1960.
22. Sinn, H., Kaminsky, W., Vollmer, H.-J. and Woldt, R., Angew. Chem. Internat. Ed. Engl., 19, 390, 1980.
23. Tait, P.J.T., Downs, G.W. and Akinbami, A.A. in "International Symposium on Transition Metal Catalyzed Polymerization", Akron, Ohio, Ed., Quirk, R.P., Cambridge, 1986, p.834.
24. Tait, P.J.T., Berry, I.G. and Downs, G.W., Paper presented to 201st ACS Meeting, Atlanta, Georgia, USA, April 16th 1991.
25. Tsutsui, T. and Kashiwa, N., Polymer Communications, 29, 180, 1988.
26. Tait, P.J.T. in "Transition Metal Catalysed Polymerizations", Ed., Quirk, R.P., Harwood Academic Press, New York, 1983, p.115.
27. Ray, W.H., Mann, G.E. and Floyd, S. in "Catalytic Polymerization of Olefins", Ed., Keii, T. and Soga, K., Kodansha, Tokyo, 1986, p.339.
28. Tait, P.J.T., Booth, B.L. and Jejelowo M.O., Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 393, 1988.

TITANIUM SILICALITES: A MULTITECHNIQUE STUDY OF THE TITANIUM ENVIRONMENT

. Aziz Bittar
 . Abdelhamid Sayari
 . Do Trong On
 . Laurent Bonneviot
 . Serge Kallaguine

ABSTRACT

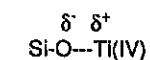
Titanium silicalites with MEL structure (TS-2) and Si/Ti ratios between 115 and 13 were synthesized and characterized using a variety of techniques including XRD, FTIR, XPS, XANES, EXAFS, N₂ adsorption and catalytic testing in n-hexane partial oxidation. X-ray absorption techniques provided direct evidence for the existence of three coordination states of titanium and monomeric as well as dimeric species. Catalytic activity and selectivity were found to depend strongly on sodium content. Na was also found to decrease the intensity of the 960 cm⁻¹ IR band indicating that Na interacts with Si-O-Ti bridges.

INTRODUCTION

Titanium silicalites which are non-acidic zeolites are currently the object of much attention owing to their remarkable properties as catalysts of partial oxidation with H₂O₂ (1,2). In addition to shape selective properties, these catalysts show high activities allowing for low reaction temperatures operation and the use of diluted H₂O₂ solutions. They also display high selectivities under the same mild conditions.

The following is a partial list of the reactions that have been successfully catalyzed by Ti silicalites: hydroxylation of aromatics (3), epoxidation of olefins (4,5), diolefins (1) and allylic compounds (2), synthesis of glycol monomethyl ethers from olefins by reaction with methanol and H₂O₂ (5), oxidation of alcohols to aldehydes and ketones (6) and even to carboxylic acids (7), activation of secondary and tertiary carbon atoms in alkanes to alcohols and ketones (8,9,13).

It is usually believed that in titanium silicalites Ti occupies a T position and is therefore isomorphously substituting Si in the silicalite lattice. This belief is mostly based on XRD and IR data. A continuous increase in lattice parameters with Ti content was obtained both in titanium silicalites TS-1 (with MFI structure) and TS-2 (with MEL structure) (1,10,11). The observed Vegard law was interpreted as indicating titanium in tetrahedral coordination in framework positions. IR spectra of titanium silicalites show a characteristic line at 960 cm⁻¹ not present in pure silicalite, SiO₂ or TiO₂ spectra. The intensity of this band grows with Ti content. This band was given conflicting assignments. It was sometimes suggested that titanyl end groups >Ti = O are responsible for this band (12, 13) but this proposal was not demonstrated. Other authors assigned the 960 cm⁻¹ bond to Si-O stretching mode of O₃SiOTi (10,14,15). Boccuti et al. (15) gave convincing rebutal of the first assignment and they demonstrated that the 960 cm⁻¹ band is associated with a local impurity mode of a SiO₄ structure bonded to a Ti (IV). The Si-O-Ti bond was found to be more polar than the Si-O-Si bridge and represented as



Centre de Recherche sur les Propriétés des Interfaces et la Catalyse (CERPIC), Université Laval, Ste-Foy, Québec, CANADA,

Other evidences for framework insertion of Ti were provided by ^{29}Si MAS NMR (1,10,14,16,) and by ESR. In the latter case Ti^{3+} ions stabilized in the structure were observed either after γ -irradiation (17) or CO reduction (18). XPS spectra were also indicative of some Ti substitution (17,19).

X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) and some limited Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) data for TS-1 were reported recently (20-22). The XANES data were interpreted by comparison with similar data for Ti compounds in which the Ti symmetry is known. The pre-edge structure, ascribed to $1s \rightarrow 3d$ transitions, is very sensitive to the coordination environment of Ti. Lopez et al. (22) suggested their TS-1 samples contain Ti in tetrahedral and octahedral coordination, but Behrens et al. (20,21) found that three coordination states are simultaneously present including penta coordinated, square pyramidal species in addition to tetrahedral and octahedral Ti. According to Lopez et al. (22) titanium which is mainly tetrahedral in dehydrated TS-1 becomes octahedral upon interaction with water. This conclusion however was based on an analysis of EXAFS data limited to the first O neighbors.

The first goal of the present paper is to describe a complete EXAFS-XANES study of fully characterized titanium-silicalites (TS-2) of various Ti contents. As a second goal the effect of Na on the catalytic properties of TS-2 in the oxidation of n-hexane will be investigated. These results will be discussed in light of the effect of acid leaching (which decreases Na content) and Na deposition, on both IR and XPS spectra.

EXPERIMENTAL

Synthesis

A series of titanium silicalites (TS-2) containing increasing amounts of titanium was synthesized hydrothermally following the procedure described by Reddy et al. (10). The gel was prepared by stirring a solution of tetraethylortho silicate (98%), 2-propanol, 40% tetrabutylammonium hydroxide in water, titanium butoxide and water. Hydrothermal treatment was carried out in a coated teflon stainless steel autoclave at 443 K for 7 days. The solid material was filtered, washed with deionized water and dried at 373 K, the tetrabutylammonium ions were decomposed at 773 K for 16 h. Some samples were also acid leached in order to remove alkali metal impurities, which means that the material was treated in 1N HCl solution overnight at room temperature. After leaching, the samples were again calcined at 773 K.

Characterization

The chemical analysis of the samples was performed by atomic absorption using a Perkin-Elmer 1100B spectrometer. The material was dissolved in (20% HF + 20% HCl) solutions at 333 K. The unit cell parameters and crystallinity were calculated from X-ray powder diffraction spectra using quartz as an internal reference, on a Rigaku spectrometer. IR spectra were taken on a self supporting wafer by pressing 2mg of TS-2 in 100mg of KBr. The spectra were recorded in the range of $4000-400\text{ cm}^{-1}$ with 2 cm^{-1} resolution using a Digilab FTS-60 spectrometer. The BET surface area and micropore volume were determined by nitrogen adsorption using an OMNISORP-100 instrument at relative pressure $P/P_0 \leq 0.1$.

The XPS measurements were carried out using a V.G. Escalab mark II spectrometer. The X-ray radiation used was $\text{Mg } K_{\alpha}$ ($h\nu = 1254.6\text{ eV}$) operated at 20 mA and 15 kV. The residual gas pressure in the spectrometer chamber during data acquisition was less than 10^{-7} Torr. The $\text{Si}2p$ (103.3 eV) binding energy value was used as an internal reference.

The X-ray absorption experiments were performed in transmission mode at the Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE, France). The titanium data were collected on the EXAFS-2 station equipped with a two-crystal Si(111) monochromator and a two-mirror device for rejection of harmonic radiation above 8 keV. The XANES and EXAFS spectra were analyzed using a set of computer softwares developed by Michalowicz (23). The pre-edge background removal was obtained by a linear least squares fit. The post-edge background in the EXAFS region was calculated from a series of four cubic splines of equal segments. The EXAFS signal was then extracted and normalized to the absorption edge. The radial distribution functions were obtained after k^3 weighed Fourier transform of the EXAFS filtered with a Kaiser ($\tau = 3.7$) window in the region of $k_1 = 2.10\text{ \AA}^{-1}$ to $k_2 = 12.71\text{ \AA}^{-1}$. An EXAFS multi-shell analysis was performed on the spectra using McKale theoretical phase and amplitude backscattering functions. This technique was calibrated on TiO_2 anatase, for titanium and oxygen backscatters and on two nickel silicates, a talc and a nepouite for the silicon backscatterer. The edges were analyzed as usual, using a classical edge normalization procedure and energy calibration to the first peak of the K-edge of a titanium foil.

Reaction conditions

n-Hexane 99% (0.174 mole), aqueous 30% solutions of H_2O_2 (0.027 mole), methanol (1 ml) and the catalyst (300 mg) were stirred at 353 K for 3 h in a pyrex reactor equipped with a reflux condenser. The products were subjected to GC analysis using a DB Wax capillary column. H_2O_2 concentration was determined by iodometric titration.

RESULTS AND DISCUSSION

Catalyst characterization

Table 1 reports the bulk composition of the various titanium silicalites prepared. The Ti/Ti+Si

Table 1. Catalysts composition

Catalyst	(Ti/Ti+Si) x 100	Si/Ti	Na/Ti	Crystallinity %
Silicalite-2	---	---	---	100
T-1	0.86	115	0.05	99
T-2	1.6	61	0.57	112
T-3	2.8	35	0.26	101
T-4	4.2	23	0.027	84
T-5	6.4	17	N.D.	90
T-6	6.9	16	N.D.	98
T-7	6.4	15	0.17	90
T-8	6.9	13.5	0.25	55
T-9	9.1	10	0.34	29

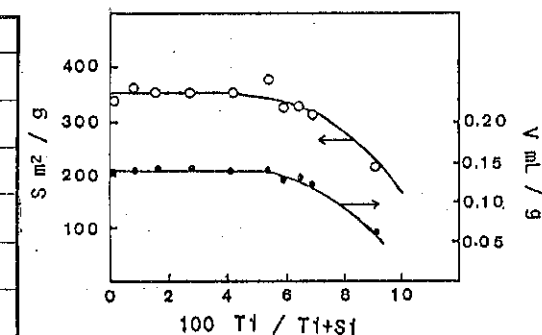


Fig. 1. Nitrogen BET surface area and micropore volume of titanium silicalite samples

atomic ratio varies roughly from 1 to 9% but the low crystallinity observed at the higher Ti contents reflects the presence of extra lattice amorphous phase. XRD diagrams reveal that all samples are titanium silicalites (TS-2) since they show the tetragonal ZSM-11 structure. Various Na contents were observed depending on the purity level of the tetraethylorthosilicate utilized for the preparation. Figure 1 shows the variations of the N_2 BET surface area and micropore volume as functions of Ti content. Both properties are approximately constant up to Ti/Ti+Si values of 5%. The decrease observed above this value corresponds to the appearance of amorphous material in the pores.

The XPS Ti2p lines obtained with as prepared samples T-2, T-4, T-7 and T-9 are reported as Figure 2A and the binding energies for Ti2p3/2 are given in the "as prepared" column of Table 2. Two Ti2p doublets are observed. The low binding energy one, corresponds in sample T-9 to the BE values accepted for TiO_2 , and is thus ascribed to Ti(IV) in octahedral coordination. The shifts observed on this peak in samples T-7 and T-4 is associated with differential charging on extra framework oxidic Ti phase. The high binding energy doublet observed with samples T-2 and T-4 was reported in the literature as being associated to tetrahedral Ti in TiO_2-SiO_2 glasses (24). We thus ascribe this line to tetrahedral Ti in the silicalite lattice. It is obvious from Figure 2A that the fraction of the low coordination Ti decreases drastically as the Ti content increases. The values of these fractions are reported as column 6 of Table 3.

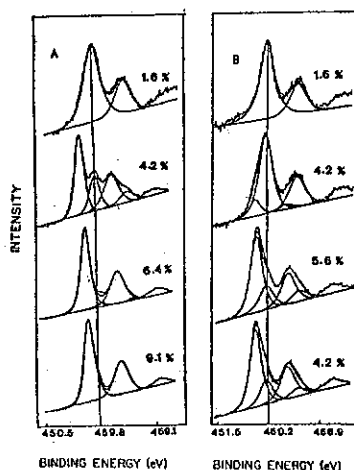


Fig. 2. XPS Ti2p of as prepared (A) and acid leached (B) titanium silicalite samples T-2, T-4, T-7 and T-9

Table 2. XPS data for titanium silicalites (Binding Energies in eV)

Catalyst	As prepared				Acid leached			
	Ti _{2p3/2} (A)	Ti _{2p3/2} (B)	O _{1s} (A)	O _{1s} (B)	Ti _{2p3/2} (A)	Ti _{2p3/2} (B)	O _{1s} (A)	O _{1s} (B)
T-2	---	459.8	---	532.7	---	460.2	---	532.8
T-4	457.1	459.8	529.5	532.7	458.0	459.9	529.7	532.7
T-7	457.8	460.5	529.8	532.8	458.4	460.2	529.7	532.8
T-9	458.3	---	530.1	532.7	458.3	460.1	529.7	532.8
TiO ₂	458.3	---	---	---	---	---	---	---
Tetrahedral Ti* in TiO ₂ -SiO ₂ glasses	---	459.8	---	532.8	---	---	---	---

* reference (24)

Table 3. Bulk and surface composition of titanium silicalites for as prepared and acid leached samples

Catalyst	100 Ti/(Ti + Si)				% Ti (LC)*	
	Chemical Analysis		XPS		Before	After
	Before**	After**	Before	After		
T-2	1.6	1.6	0.46	0.42	100	100
T-4	4.2	4.2	2.0	1.0	29	81
T-7	6.4	6.6	5.3	2.5	3	24
T-9	9.1	4.2	7.2	2.8	0	19

* LC: low coordination Ti from XPS Ti_{2p} signals
** Before and after acid leaching

X-ray absorption spectroscopies

XANES

Figure 3 shows the preedge X-ray absorption lines of rutile (a) showing a triplet structure which is characteristic of a slightly distorted octahedral environment, titanium silicalite samples T-9, T-7, T-4 and T-2 (respectively b, c, d and e), as well as a TiO_2-SiO_2 glass (f) considered as a standard for titanium in tetrahedral coordination ($\mu = 0.89$). As already found by previous workers (20-22) the titanium silicalites yield spectra intermediate in shape and intensity between spectra a and f. Behrens et al. even suggest the presence of a third titanium environment having penta coordinated Ti in square pyramidal symmetry. In their sample the Ti sites are mostly octahedral (75%) and only minor changes in the distribution of coordination states is observed upon dehydration. Lopez et al. however find that dehydrated TS-1 yields mainly tetrahedral Ti which is transformed into octahedral Ti upon interaction with water.

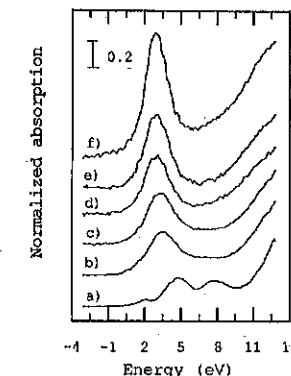


Fig. 3. XANES data (see text for legend)

Our results however are somewhat different from the ones of the previous investigators. In particular the intensity of our preedge peak is significantly higher, which implies that the concentration of low coordination species is higher even though our samples were analyzed in the hydrated form. Our XANES data also suggest that the four TS-2 samples contain Ti in at least two kinds of environments but it is not possible from these data to tell without ambiguity if any penta coordinated Ti is present in these samples.

EXAFS

Figure 4 gives an example of data and data analysis for the EXAFS spectrum of sample T-2. Figure 4A gives the raw $\mu(E)$ data over an energy scale extending about 200 eV above the Ti K-edge. This restricted scale was selected for sake of clarity but the scale used in data treatment extended up to about 1000 eV over this edge. Figure 4B shows the $k^3\chi(k)$, function, k being the photoelectron wave vector and χ the normalized absorption coefficient:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad \chi = \frac{\mu(E) - \mu_0(E_0)}{\mu_0(E_0)}$$

The experimental curve shown in Figure 4B was obtained after elimination of a high frequency component by an operation involving Fourier transformation, filtering (0 - 2.88 Å) and back Fourier transformation; this experimental line is then fitted. The corresponding Fourier transforms are shown in Figure 4C. As can be appreciated from Figures 4B and 4C the fits are of particularly good quality. Similar quality was obtained in treating the data for samples T-4 and T-7.

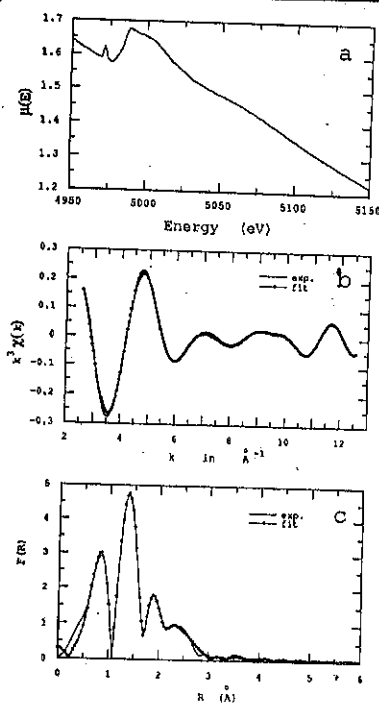


Fig. 4. EXAFS data for sample T-2 (see text for legend)

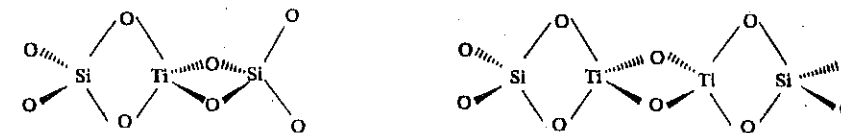
The next neighbor in Table 4 is a silicon atom located at 2.19 - 2.21 Å. Such a short distance is only close to the Ti-Si atomic distance in edge sharing structures which is expected to be around 2.25 Å. Thus it is excluded that the TiO₄ tetrahedra in these titanium silicalites can be essentially linked by corner sharing arrangements to the SiO₄ tetrahedra of the silicalite lattice as they would if Ti was in T position. This conclusion is confirmed by the low average numbers of these Si neighbors. The 1.7 and 1.4 values observed for T-2 and T-4 respectively suggest a mixture of monomer and dimers a conclusion which is strengthe-

The results of this analysis are reported in Table 4. From these data it appears that Ti has as its first neighbors 4 equivalent oxygen atoms O(1) located at a 1.87 - 1.89 Å distance. This value is intermediate between the 1.80 Å value for the Ti-O distance in tetrahedral Ti compounds and the 1.93 Å value for the four equivalent Ti-O bonds in both square pyramidal and octahedral Ti environments. With samples T-2 and T-4, a second oxygen neighbor O(2) is found at 2.03 - 2.06 Å, the average numbers of this oxygen being 0.85 and 0.77. Since this number is below 1 it is inferred that tetrahedral Ti species (N_{O(2)} = 0) are mixed with Ti in higher coordination either 5 or 6, a conclusion similar to the one reached in the interpretation of XANES data. However, the XPS spectrum of sample T-2 shown in Figure 2 reveals that no octahedral Ti is present in this sample. Thus the presence of penta coordinated Ti in sample T-2 and possibly T-4 may be deduced from the simultaneous analysis of XANES, EXAFS and XPS data. The 1.7 value obtained for the average number of O(2) neighbors in sample T-7 indicate that octahedral Ti species are dominant in this sample, a result in full agreement with XPS results (see Figure 2A).

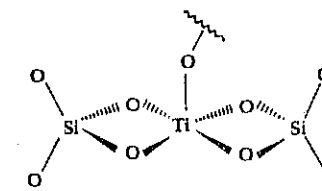
Table 4. Structural parameters of titanium silicalites determined by EXAFS

Catalyst (100 Ti/Ti+Si)	Neighbor	O(1)	O(2)	Si	Ti	Si	Si	O(3)
T-2 (1.8)	N	4.10	0.85	1.7	0.7	0.25		
	σ	0.044	0.043	0.043	0.043	0.075		
	R (Å)	1.87	2.03	2.19	2.6	3.0		
T-4 (4.2)	N	4.00	0.77	1.4	0.9	0.45		
	σ	0.062	0.049	0.057	0.050	0.050		
	R (Å)	1.89	2.06	2.21	2.6	2.9		
T-7 (6.4)	N	4.00	1.7	0.90	0.5	0.17	1.3	2.0
	σ	0.075	0.076	0.043	0.051	0.045	0.090	0.05
	R (Å)	1.87	2.05	2.19	2.6	3.0	3.45	3.4

ned by the 0.7 and 0.9 numbers of Ti neighbors. The two structures corresponding to tetrahedral Ti would thus be described as

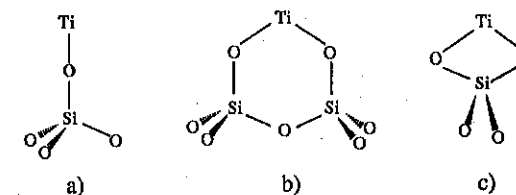


These species would have penta coordinated counterparts, the monomeric form of which would be:



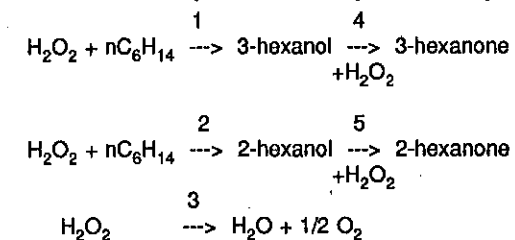
The fraction of penta coordinated Ti would be higher in T-2 than in T-4 sample. It is likely that the fifth oxygen is associated with adsorbed water.

The dominant octahedral Ti present in sample T-7 has only an average of 0.5 Ti neighbors located at 2.6 Å, indicating that it is not associated with microcrystalline titanium oxide (Ti - Ti distances of 2.98 Å in anatase and 3.04 Å in rutile) but with mostly isolated monomeric and dimeric Ti species linked to the silicalite lattice, possibly by three kinds of attachments:



Catalytic properties

The partial oxidation of n-hexane may be described by the following scheme:



Designating by x_1 , x_2 and x_3 the partial conversions of hydrogen peroxide by the three parallel routes, the total H_2O_2 conversion is $x = x_1 + x_2 + x_3$. The selectivity for oxygenates production is defined as $y = (x_1 + x_2)/x$ where x_1 and x_2 are given by:

$$x_1 = (C_{3OL} + 2C_{3ONE})/C_O$$

$$x_2 = (C_{2OL} + 2C_{2ONE})/C_O$$

C_O being the initial concentration of H_2O_2 .

Table 5 lists the values obtained for x and y at the end of standard experimental tests of *n*-hexane partial oxidation. The tests were run using five selected titanium silicalites both in the as prepared (before leaching) and acid leached state (after leaching). Table 6 gives the molar distribution of the oxygenates produced in these tests.

Table 5. Activity and selectivity of titanium silicalites in *n*-hexane partial oxidation

Catalyst	Before leaching				After leaching			
	100 Ti/Si+Ti	Na/Ti	x %	y %	100 Ti/Si+Ti	Na/Ti	x %	y %
T-2	1.6	0.95	75	0.5	1.6	0.012	42	62.5
T-3	2.8	0.26	80	4.3	2.8	0	64	73
T-4	4.2	0.027	68	54	4.2	0	81	61
T-6*	5.9	-	95	4.1	3.8	0.002	65	76
T-7*	6.4	0.175	94	8.7	5.5	0.01	74	70

* Only 100 mg of catalyst was used in the before leaching test due to excessive H_2O_2 decomposition with 300 mg

As obvious from Table 5, acid leaching decreases slightly the overall H_2O_2 conversion but it increases drastically the selectivity for oxygenates. These effects are necessarily associated with the leaching out of Na impurities. Indeed with sample T-4 a high selectivity is obtained with the as prepared catalyst which contains very little Na. The results in Table 6 indicate that the product distribution is also the same before and after acid leaching of sample T-4, whereas it is different for all other samples. It appears thus that the Na content of the catalyst is a crucial factor for selectivity. Na seems to be associated with the titanium site for which it acts as a poison for partial oxidation and as a promoter of H_2O_2 decomposition.

Table 6. Oxygenated products molar distribution (%) in *n*-hexane partial oxidation

Catalyst	Before leaching				After leaching			
	3-OL	3-ONE	2-OL	2-ONE	3-OL	3-ONE	2-OL	2-ONE
T-2	71.6	---	29.4	---	33.5	16.8	7.5	42.2
T-3	65.2	7.6	16.4	10.8	21	19.9	3.9	56.3
T-4	21.8	20.3	4.2	53.7	21.8	22	4.0	52.1
T-6*	82.6	8.1	16.2	13.1	25.7	22.1	5.3	46.9
T-7*	51.6	12	13.8	22.7	25	25	5.4	44.6

* See foot note in Table 5

Effects of acid leaching and Na content

Figure 5 shows the effect of acid leaching on the titanium content of titanium silicalites. Samples with Ti/Ti+Si below 6% show no loss of titanium, whereas at higher Ti content a substantial loss is observed. As indicated for some of the samples in Table 5, this acid leaching procedure is very efficient for Na removal.

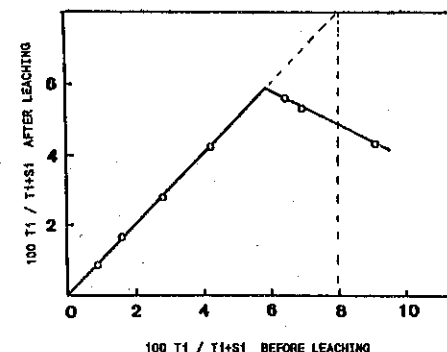


Fig. 5. Effect of acid leaching (1N HCl, RT, 15 h) on the titanium content of Ti-silicalites

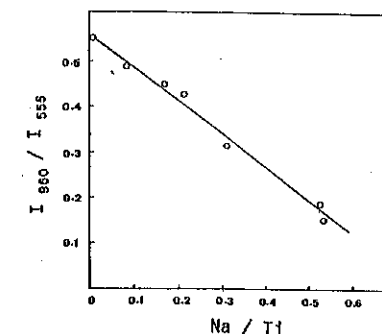


Fig. 6. Effect of sodium content (in sample T-7) on the intensity of the 960 cm^{-1} IR band

Figure 6 gives the ratio of IR absorbances for the two lines at 960 and 555 cm^{-1} in catalyst T-7. The data point at zero Na content corresponds to the acid leached catalyst and the other points to this same sample having been re-enriched in sodium by impregnation with aqueous solutions of $NaHCO_3$, followed by drying and calcination at 773 K. Obviously the normalized intensity of the 960 cm^{-1} band decreases linearly with the sodium content. Thus the interaction of Si-O-Ti bridges with Na suppresses the 960 cm^{-1} band.

The above effect precludes any direct comparison of the 960 cm^{-1} band intensities in the as prepared samples which contain variable Na amounts. This comparison was therefore made on acid leached samples and reported in Figure 7. This figure indicates that the Ti insertion limit is for a Ti/Ti+Si value close to 5% rather than the 6% value suggested by the results in Figure 5. Thus in the samples having titanium contents between 5 and 6% in the leached state there are some non-leachable Ti species which do not contribute to the 960 cm^{-1} band.

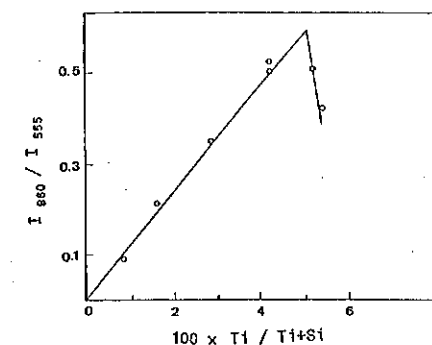


Fig. 7. Effect of Ti content (in Na free samples) on the intensity of the 960 cm^{-1} IR band

Figure 2 is a comparison between the XPS Ti2p lines of samples T-2, T-4, T-7 and T-9 before (2A) and after (2B) acid leaching. Sample T-2 shows only the high binding energy doublet which indicates the absence of octahedral Ti both before and after leaching. As seen from Table 3 the Ti2p BE is slightly shifted upward by 0.4 eV upon leaching. From the data in Table 3 it was found that the peripheral zone of the sample is poorer in titanium than the bulk.

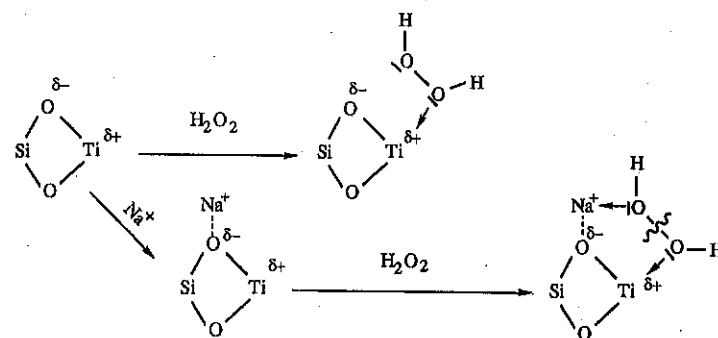
Only a minor decrease of this superficial Ti concentration is found after acid leaching. With sample T-4 even though the bulk Ti content is not significantly affected by acid leaching (see Figure 5) the strong line for octahedral Ti present in the spectrum of the as prepared sample disappears almost entirely upon leaching. It is thus conjectured that a very small amount of surface segregated octahedral titanium is removed during the leaching process. Samples T-7 and T-9 show essentially the line of octahedral Ti(IV) a significant part of which is acid leachable. As found from the spectra in Figure 2B, low coordination titanium constitutes a significant fraction of the Ti present in the leached sample.

CONCLUSIONS

The present investigation conducted on a series of titanium silicalites with MEL structure (TS-2) brings new insights into the arrangement of the titanium sites. At Ti/Ti+Si values below 5% these solids are rather well crystallized, their Ti is not leached out by 1N HCl and the characteristic 960 cm^{-1} IR-band grows steadily as the Ti content is increased. XANES, EXAFS and XPS combined data allow to conclude that Ti is distributed among monomeric and dimeric species in which Ti is both tetra- and penta-coordinated. From previous work it is suggested that penta-coordinated Ti sites are obtained by water adsorption on tetra-coordinated ones. The most unexpected result is that Ti binds the tetrahedral SiO_4 unit in an edge sharing mode characterized by a short Ti-Si distance of $2.20 \pm 0.06 \text{ \AA}$. The short Ti-Ti distance of 2.6 \AA is a strong evidence that the dimer does not belong to extraframework species. Thus even at low content, titanium is not substituting isomorphously Si in the silicalite lattice. Rather the Ti species may be viewed as local defects of the lattice. These defects would however involve lattice expansion as they are linked to two lattice Si atoms.

At Ti/Ti+Si ratios above 5% new species with Ti in octahedral coordination appear. Part of this new material is acid leachable and part of it is linked to the framework. The latter part however does not seem to contribute to the intensity of the 960 cm^{-1} IR band.

The low coordination Ti which should be considered as a structural defect is the active site for the selective oxidation of n-hexane. The active site catalytic properties are affected by selective interaction with one Na^+ ion per titanium, the decomposition rate of H_2O_2 being enhanced at the expense of the partial oxidation rate. A possible explanation would involve the generation of a new Na-Ti combined site which favors the O-O bond rupture upon adsorption of the H_2O_2 molecule. The sodium is likely located on the negatively charged bridging oxygen as illustrated in the following scheme:



REFERENCES

1. G. Perego, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomo and A. Esposito, in "Proc. 7th Int. Conf. on Zeolites, Tokyo 1986", Y. Murakami, A. Iijima and J.W. Ward Eds., Kodansha Elsevier, Amsterdam 1987, p. 129.
2. U. Romano, A. Esposito, F. Maspero, C. Neri and M.G. Clerici, *La chimica & l'industria* **72**(7), 610, 1990.
3. A. Esposito, M. Taramasso, C. Neri and F. Buonomo, UK Pat. 2116974, 1985.
4. C. Neri, A. Esposito, B. Anfossi and F. Buonomo, Eur. Pat. 100119, 1984; C. Neri, B. Anfossi and F. Buonomo, Eur. Pat. 100118, 1984.
5. M.G. Clerici, G. Bellussi and U. Romano, *J. Catal.* **129**, 159, 1991.
6. A. Esposito, C. Neri and F. Buonomo, *It. Pat. Appl.* 22607, A/82.
7. A. Esposito, C. Neri and F. Buonomo, US Pat. 4480135, 1985.
8. T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Neglsmi and H.O. Tominaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 476, 1990.
9. M.G. Clerici, *Appl. Catal.* **68**, 249, 1991.
10. J.S. Reddy, R. Kumar and P. Ratnasamy, *Appl. Catal.* **58**, L1, 1990.
11. S. Kaliaguine, J.B. Nagy and Z. Gabelica, in "Keynotes in Energy-Related Catalysis", S. Kaliaguine Ed., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 35, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 381.
12. B. Notari, in "Innovation in Zeolite Material Science", P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant and G. Schulz-Ekloff Eds., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 37, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 413.
13. D.R.C. Huybrechts, L. De Bruycker and P.A. Jacobs, *Nature* **345**, 240, 1990.
14. A. Thangaraj, R. Kumar, S.P. Mirajkar and P. Ratnasamy, *J. Catal.* **130**, 1, 1991.
15. M.R. Boccuti, K.M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti and G. Petrini, in "Structure and Reactivity of Surfaces", G. Mortera, A. Zecchina and G. Costa Eds., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 48, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 133.
16. B. Kraushaar and J.H.C. Van Hoof, *Catal. lett.* **1**, 81, 1988.
17. X. Ruren and P. Wenqin, in "Zeolite Synthesis, Structure, Technology and Application", B. Drzaj et al. Eds., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 24, Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 27.
18. A. Tuel, J. Dlab, P. Gellin, M. Dufaux, J.F. Dutel and Y. Ben Taarit, *J. Mol. Catal.* **63**, 95, 1990.
19. J. El Hage-El Asswad, Ph.D. Thesis, Facultés Universitaires de Namur, 1990.
20. P. Behrens, J. Felshe, S. Vetter, G. Schulz-Ekloff, N. Jaeger and W. Niemann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 678, 1991.
21. P. Behrens, S. Abmann, J. Felshe, S. Vetter, G. Schulz-Ekloff, N. Jaeger and W. Niemann, in "Proc. VIth Intern. Conf. on X-ray Absorption Fine Structure", York, 1990, p. 553.
22. A. Lopez, H. Kessler, J.L. Guth, M.H. Tuilier and J.M. Popa, *ibid.*, p. 549.
23. A. Michalowicz, in "Structures fines d'absorption X en chimie", H. Dexpert, A. Michalowicz and M. Verdageer Eds., CNRS, Orsay, 1990, Vol. 3.
24. S.M. Mukhopadhyay and S.H. Garofalini, *J. Non-Crystall. Solids* **126**, 202, 1990.

SELECTIVE OXIDATION CATALYSTS
SOME EXAMPLES ABOUT THE FACTORS THAT CONTROL THE SELECTIVITY

Fabrizio Cavani¹
Ferruccio Trifiro²

RESUMO

Duas classes de reações foram examinadas a fim de analisar os fatores que são fundamentais na determinação da seletividade. A primeira é a conversão de C4 em anidrido maleico. As reatividades do *n*-butano, 1-buteno e do butadieno sobre o catalisador de $(VO)_2P_2O_7$ foram comparadas e as propriedades principais deste catalisador foram examinadas. O segundo exemplo trata da amonoxidação de alquilaromáticos sobre catalisadores de V_2O_5/TiO_2 . A possibilidade de sintetizar diferentes tipos de nitrilas foi avaliada. Em ambos os casos, o controle do estado de valência do vanádio foi encontrado como um parâmetro determinante da atividade e seletividade do catalisador.

ABSTRACT

Two classes of reactions have been examined, in order to analyze the factors that are fundamental in determining the selectivity. The first one is the C4 conversion to maleic anhydride. The reactivity of *n*-butane, 1-butene and butadiene over $(VO)_2P_2O_7$ catalyst has been compared, and the key-properties of the catalyst have been examined. The second example deals with the ammoxidation of alkylaromatics, over V_2O_5/TiO_2 catalysts. The possibility of synthesizing different kinds of nitriles has been studied. In both cases, the control of the vanadium valence state has been found to be a key-parameter in determining the catalyst activity and selectivity.

1. INTRODUCTION

The heterogeneously-catalyzed selective oxidations are of major industrial interest. They account for many important processes devoted to the conversion of petroleum- and natural gas-derived raw materials to specialty chemicals and solvents, as well as to monomers utilized in the polymer industry.

It can be expected that, in the next future, changes in the field of oxidation catalysis will occur along the following directions:

- Use of new raw materials. For instance, utilization of paraffins instead of olefins (propane instead of propylene to acrylonitrile, ethane instead of ethylene to 1,2-dichloroethane), and utilization in some countries of biomass-derived raw materials (ethanol to acetic acid).
- Decrease of the by-products, aimed to both increase the selectivity and to decrease the costs of waste-treatments.
- Change from dehydrogenation reactions to oxidative dehydrogenation, as in the synthesis of butene from butane, isobutene from isobutane, butadiene from butene.
- New processes, as alternative to those one producing undesired co-products. For instance, the synthesis of propylene oxide by direct oxidation of propylene with air (nowadays mainly

¹ Scientist, Dept. of Industrial Chemistry and of Materials - UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BOLOGNA
² Full Professor, Dept. of Industrial Chemistry and of Materials - UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BOLOGNA

synthetized via the chlorohydrin process, with chlorine as co-product), the synthesis of cyclohexanoneoxime by direct oxidation of cyclohexanone with air or hydrogen peroxide and ammonia (in substitution of the conventional process, where large amounts of ammonium sulphate are coproduced), the synthesis of phenol by direct oxidation of benzene (instead of the two-stage process, via benzene alkylation and cumene oxidation, with acetone as co-product).

- Conversion of homogeneous oxidation processes to heterogeneously catalyzed ones.
- Application of heterogeneous catalysis to the specialty-chemicals production.

Inside all the above mentioned development paths, the goal of improving the process performance has to face first the problem of selectivity: *how to improve the yield of the desired product* is fundamental not only to increase the productivity, but also to avoid the formation of those by-products that give rise to technological problems and costs associated to their separation and to waste treatments.

In this lecture, two examples taken from the research works carried out in our laboratory will be given, in order to illustrate how it is possible to deal with the problem of selectivity.

The first topic is the oxidation of the C4 fraction to maleic anhydride. The problems related to the selective activation of *n*-butane, 1-butene and butadiene will be analyzed, as well as the key-properties of the active and selective catalyst, $(VO)_2P_2O_7$.

The second topic deals with the ammoxidation of alkylaromatics to the nitriles. This reaction is an example of application of heterogeneous catalysis to the specialty-chemicals production. The investigated catalyst was constituted by amorphous vanadium oxide supported on titania, catalyst also utilized for the oxidation of *o*-xylene to phthalic anhydride.

Generally, the heterogeneously-catalyzed selective oxidations can be classified into two groups:

- reactions of feeble oxidation (few electrons and oxygen atoms are involved), usually catalyzed by molybdenum oxide as the key element. Among these reactions: methanol to formaldehyde, propylene to acrylonitrile, propylene to acrolein.
- reactions of middle-strength oxidation, usually catalyzed by vanadium oxides-based systems. Among these: the synthesis of maleic anhydride from *n*-butane (on V/P mixed oxides), of maleic anhydride from benzene (on V/Mo mixed oxides), of phthalic anhydride from *o*-xylene (on V/Ti mixed oxides). Thus, depending on the reactant nature and on the kind of reaction, a second element is usually added to vanadium, in order to reach the best performance.

In the two examples here described the vanadium atom is the only element involved in the redox mechanism (being the co-elements, phosphorus and titanium respectively, not oxidizable or easily reducible), and is therefore the key element in the activation of the hydrocarbons. Therefore, a correlation will be finally made between the two examined reactions, in order to evidence the role of the different vanadium valence states, of their surface concentration and relative stability, and to demonstrate how the comprehension of the vanadium redox properties is one of the key-factors in the control of catalyst performance.

2. PRELIMINARY INFORMATIONS

The "Tubular Flow Stacked-Pellet Reactor"

The catalytic tests were carried out using the industrial catalyst in the form of cylindrical pellets; the catalytic bed was set up by overlaying several pellets, with the same diameter as the tubular reactor. This kind of reactor (Tubular Flow Stacked-Pellet Reactor)(1-3) presents some advantages over the usual laboratory reactors, where the catalyst is in the form of a powder, because it allows the reaction kinetics to be studied in integral conditions without problems of film-diffusion, while using the catalyst in the industrial shape. In fact the very low pressure drop along the catalytic bed allows high flow rates to be used.

Catalyst characterization

Several techniques were utilized in order to characterize the catalysts, both before and after reaction: X-ray Diffraction, Electron Microscopy, Infrared, Visible and Ultraviolet Spectroscopies, Electron Resonance Spectroscopy, Thermal Analysis. As a direct probe of the valence state of vanadium the chemical analysis has been utilized; this technique allows to distinguish among the various valence states of the vanadium ions: III, IV and V (4,5).

In the case of the V/Ti/O system, the method consists of an initial treatment of the calcined catalyst with a diluted ammoniacal solution. This treatment leads to the dissolution of those vanadium species which are present as bulk oxides, and that are not chemically interacting with the titania support. The titania, as well the vanadium oxide species that strongly interact with it, are dissolved after a prolonged treatment in hot, concentrated sulphuric acid.

In both V/Ti/O and V/P/O systems, the different valence states of the vanadium oxide are determined by direct volumetric titration.

3. C₄ SELECTIVE OXIDATION

The Catalyst

The structure of the $(VO)_2P_2O_7$, industrial catalyst for *n*-butane selective oxidation, consists of chains of V polyhedra linked by pyrophosphate groups, arranged in a three-dimensional skeleton. Two neighbouring vanadium octahedra share edges, and the couple is isolated by the other ones through intermediate phosphorous tetrahedra (6,7). One of the two vanadium atoms possesses a vacancy in the coordination sphere, the near-lying one a vanadium-oxygen double bond (vanadyl species). This particular arrangement gives rise to the presence of isolated vanadium couples on the catalyst surface, characterized by an acid Lewis-type site together with an oxidizing center.

The main properties of this catalyst are hereafter summarized:

a) presence of three redox vanadium couples:

two-electrons : V(V)-V(III)

one-electron : V(V)-V(IV)

V(IV)-V(III)

b) presence of Bronsted acid sites (P-OH groups).

c) presence of Lewis acid centers (naked vanadium ions).

d) presence of V=O bonds, both as $V^{IV}=O$ and $V^{V}=O$.

The Chemistry of Reaction

The type of products and the maximum yield in maleic anhydride obtained when oxidizing either *n*-butane, or 1-butene or butadiene with $(VO)_2P_2O_7$ catalyst are listed in Table 1 (8,9).

Table 1. Products and maximum maleic anhydride yield obtained from the different hydrocarbons.

Reactant	Products	Max. maleic anhydr. yield, %
<i>n</i> -butane	maleic anhydride, carbon oxides	54
1-butene	maleic anhydride, carbon oxides, methylvinylketone, butadiene, furan, acetaldehyde	56
butadiene	maleic anhydride, carbon oxides, crotonaldehyde, furan, acetaldehyde	57

A possible reaction mechanism for the *n*-butane is drawn in Figure 1. The formation of maleic anhydride occurs through several steps, which require different kinds of oxidizing properties: a) paraffin dehydrogenation; b) allylic dehydrogenation; c) 1,4 oxygen insertion on conjugated diolefin; d) electrophilic oxidation on furanic ring (2).

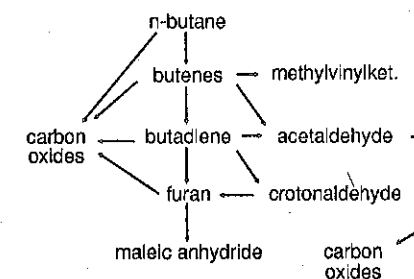


Figure 1. Mechanism of *n*-butane oxidation to maleic anhydride.

These data evidence one the most important peculiarities of the C₄ oxidation with $(VO)_2P_2O_7$ catalyst: notwithstanding the conversion of *n*-butane to maleic anhydride occurs via intermediate formation of butene and butadiene, the paraffin oxidation is characterized by similar yields and productivities in maleic anhydride as for the more reactive olefins, and by a more clean reaction, being carbon oxides the only obtained by-products.

Figures 2a and 2b show the dependence of the rates of formation of the various products from 1-butene upon the olefin and oxygen concentrations in the feed (10). It is shown that an inhibition phenomenon occurred when increasing the hydrocarbon partial pressure in the feedstock. Thus, the rate of maleic anhydride formation exhibited a maximum, and a remarkable increase in butadiene formation occurred in correspondence of the drop in maleic anhydride. This phenomenon could be overcome by increasing the oxygen partial pressure: the rate of maleic anhydride formation was increased, with a parallel lowering of butadiene formation. Similar effects were observed when feeding butadiene, while no inhibition occurred when feeding *n*-butane.

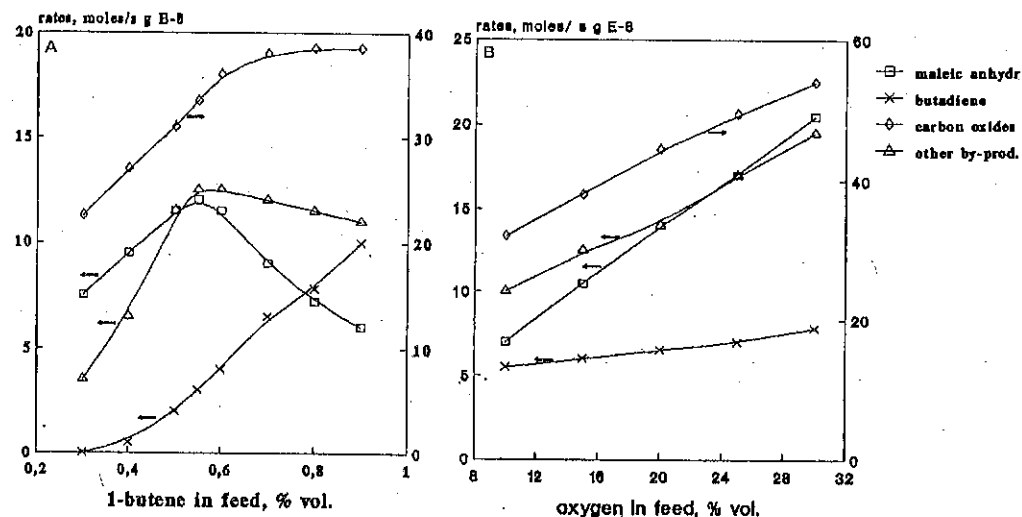


Figure 2. Rates of formation as functions of 1-butene content (a) and oxygen content (b) in the feedstock. Temperature 330C, GHSV 8280 h⁻¹, oxygen 13% (a), 1-butene 0.7% (b).

This effect can be explained by assuming that butadiene is the intermediate product of 1-butene oxidation, and that high concentrations of olefin adsorbed on the catalyst surface lead to a lack of oxygen in the neighbourhood of the center where the olefin is adsorbed. As a consequence, intermediate butadiene can not be further converted to oxygenated products, and therefore can only desorb.

This hypothesis was confirmed by pulse tests executed under anaerobic conditions (thus utilizing lattice oxygen as oxidizing agent), by passing 1-butene/helium over the catalytic bed, at 330C (11). Figure 3 shows that the catalyst initially gave good yields of maleic anhydride. Further pulses of 1-butene gave a linear decrease in the formation of maleic anhydride, with a corresponding increase in the formation of butadiene. When the surface of the catalyst was nearly completely reduced, very low maleic anhydride amounts were obtained. Moreover, the yields of maleic anhydride were lower than those obtained in the flow reactor; this occurred because high

quantities of products (measured as lack in the carbon balance) remained strongly adsorbed on the catalyst surface.

These irreversibly adsorbed species are likely responsible for the initial deactivation observed in the 1-butene oxidation in flow reactor (12). At the beginning, the catalyst was much more active in 1-butene than in *n*-butane conversion, as expected on the basis of the higher olefin reactivity. However the activity soon decreased, and after a few hours the performances became similar. No deactivation was instead observed in the case of the *n*-butane oxidation.

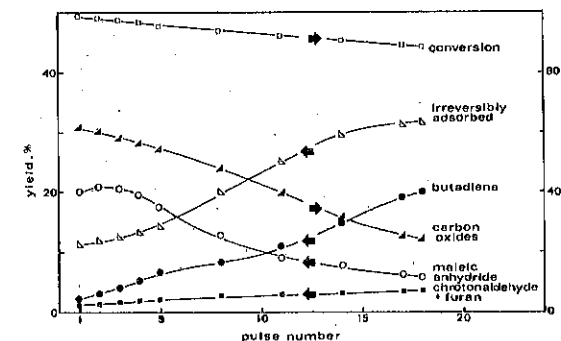


Figure 3. Effect of the number of pulse (1.3% 1-butene in helium) on the distribution of products. Temperature 330C, flow rate 60 ml/min, catalyst P/V 1.01.

We are now able to answer to the question: why better selectivities and comparable yields are obtained when oxidizing the paraffin, that is the least reactive molecule?

In the case of the 1-butene and butadiene oxidation, the surface is covered with the reactants (which strongly interact with the active centers), and with partially oxidized molecules, which are responsible for both initial deactivation (probably as a consequence of the evolution of these species to heavy oxygenated products), and for the large number of by-products (coming from side reactions, such as allylic oxidation, isomerization...). Under these circumstances, the reoxidation of the catalyst by molecular oxygen is the slow step of the reaction.

In the case of the *n*-butane oxidation, the slow step is the activation of the hydrocarbon, which is then very quickly converted to the final maleic anhydride, without desorption of intermediate products. The probability of side reactions is therefore much lower.

The factors that influence the selectivity

Reported in Figures 4a and 4b are the main products obtained in the 1-butene oxidation and the average valence state of vanadium in spent catalysts, respectively, as functions of the reaction temperature (11). Three different catalytic behaviors can be distinguished:

- at lower temperatures the main product was butadiene;
- at intermediate temperatures the main product was maleic anhydride;

c) at the higher temperatures mainly carbon oxides were formed. In correspondence, the average oxidation degree of the catalyst increased with the temperature. Similar results were obtained when oxidizing *n*-butane.

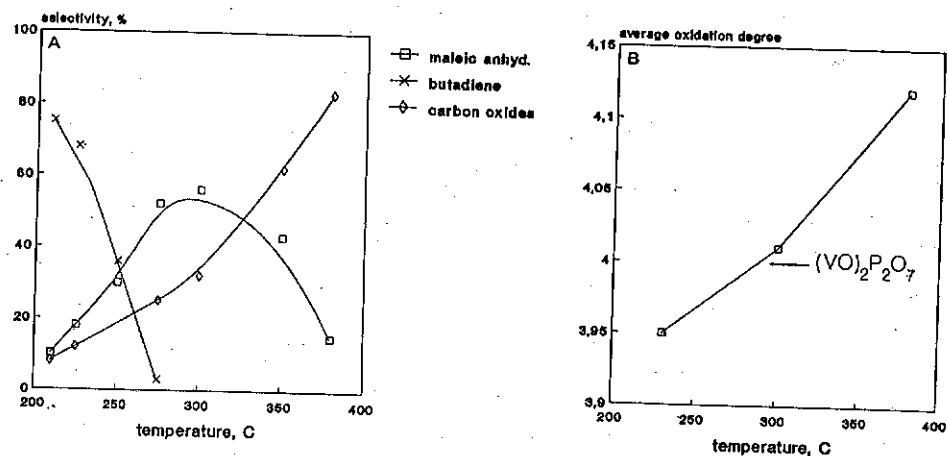


Figure 4. Effect of the reaction temperature on the selectivity of main products (a) and on the average valence state of vanadium (b). Catalyst P/V 1.01. 1-butene 0.6%, oxygen 12%.

The data indicate that in both olefin and paraffin oxidation a well defined oxidation degree is necessary in order to obtain high yields in maleic anhydride. This means that on a surface where a discrete and controlled amount of oxidized vanadium centers is present, the rate of formation of maleic anhydride is high. On the contrary, on overreduced surfaces the formed butadiene is not readily converted to maleic anhydride, and on overoxidized surfaces the combustion of maleic anhydride is predominant.

It has been found that one way to control the surface redox properties of vanadium is to modify the P/V ratio in catalyst composition (8,11,13,14). Figure 5a displays the yield in maleic anhydride as functions of *n*-butane conversion, for different P/V ratios. The best performance was obtained when the P/V ratio fell in the range 1.00-1.04. Tests of reduction and of reoxidation in thermobalance have demonstrated that the phosphorus content strongly affects the redox properties of the catalyst (11). The presence of a slight excess of phosphorus (with respect to the stoichiometric composition of the $(VO)_2P_2O_7$) remarkably decreased the rate of V(IV) reduction to V(III). When the catalyst was instead prepared with a slight deficiency of phosphorus the rate of V(IV) oxidation to V(V) was strongly inhibited. The best catalytic performance is obtained when the two rates are balanced, thus when the catalyst can be easily reduced, and the rate of surface oxidation is not high. Figure 5b shows that this occurs only in a very narrow P/V range.

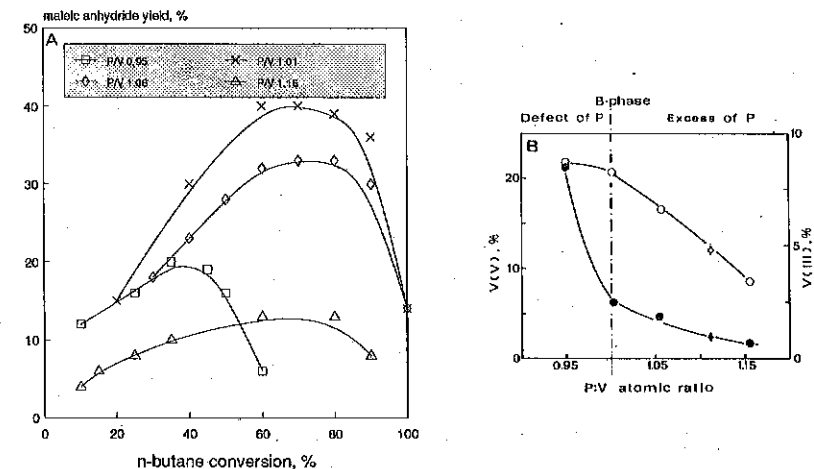


Figure 5. (a): Maleic anhydride yield as function of *n*-butane conversion for different P/V ratios. Temperature 310°C, *n*-butane 0.52%, oxygen 12%. (b): Effect of the P/V ratio on the V(V) and V(III) content after 0.5 hr. in TG apparatus in flow of 20% O₂ (●, T 400°C) and 2% H₂ (○, T 600°C).

4. AMMOXIDATION OF ALKYLAROMATICS

Aromatic nitriles constitute an example of fine chemicals produced by heterogeneously-catalyzed ammoxidation of alkylaromatics, with vanadium-based catalysts (15,16). These chemicals are presently in use for the production of pesticides and fibers, and for formulation of dyes and paints. A potential development in the use of these products derives from the versatility of the cyano group for its transformation into other functional groups, with high global yields in the final desired product.

Reaction mechanism

Different routes have been proposed in the literature for the mechanism of the -CN group synthesis by ammoxidation (17). The possible mechanisms are summarized in Figure 6.

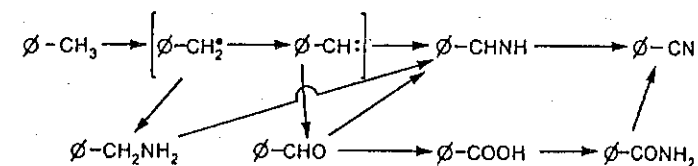


Figure 6. Different reaction mechanisms proposed in the literature.

To obtain more informations about the reaction mechanism, we fed the possible intermediates of the reaction, such as benzaldehyde, benzoic acid and benzylamine, together with the usual

ammonia/oxygen mixture. The yields in benzonitrile obtained are reported in Table 2 (18). In conditions which gave about 60% of conversion from toluene, all the cited compounds reached total conversion. However, although selectivities to benzonitrile starting from benzaldehyde and benzylamine were similar or even higher than those obtained from toluene, the one from benzoic acid was definitely lower. These results indicate that all these compounds may act as intermediates in benzonitrile synthesis, but that the pathway involving benzoic acid would be secondary (18).

Table 2. Conversions and selectivities obtained by feeding possible reaction intermediates with ammonia and oxygen, at 320C.

Reactant	Conversion, %	Selectivity to benzonitrile, %
benzaldehyde	100	95
benzoic acid	100	50
benzylamine	100	75
toluene	60	82

Oxidation versus ammoxidation: effect of the ammonia partial pressure

The general network of the reaction consists of two parallel reactions, with formation of the aromatic nitrile and of carbon oxides and cyanidric acid, and of a consecutive one of nitrile combustion (3). These are the only carbon containing products formed at relevant conversion; traces of other by-products are detectable only at very low conversion. Moreover, ammonia may react with the alkylaromatic to give the desired product, or be burnt to N_2 and N_2O .

Figure 7a shows the distribution of the said products as a function of the reaction temperature, for the ammoxidation of toluene on a catalyst containing 25% by weight of V_2O_5 supported over TiO_2 . The selectivity to benzonitrile was approximately constant over a wide range of hydrocarbon conversion, therefore indicating that the two parallel reactions have similar activation energies, and thus are characterized by the same slow step. It is generally agreed that the slow step in alkylaromatic oxidation and ammoxidation is the activation of the methyl group, with formation of some kind of intermediate species. This can either react with oxygen and ammonia to give the desired product or be burnt to carbon oxides.

Ammonia combustion was low in the range of temperatures considered, but became relevant at temperatures higher than the one at which the total toluene conversion was reached. This caused a lack of ammonia in the gas phase, with a corresponding decrease in the yield of nitrile, and increase in combustion products.

A similar effect was observed at more moderate temperatures (where the combustion of ammonia was negligible), when low partial pressures of ammonia were fed into the reactor (19). Figure 7b shows that for amounts of ammonia lower than the stoichiometric need, the main products were carbon

oxides with very small amounts of nitrile and of products of partial oxidation (benzaldehyde, benzoic acid). The increase of the ammonia partial pressure up to the stoichiometric requirement caused a strong decrease in the formation of carbon oxides. This indicates that the ammonia stabilizes the intermediate of toluene activation (which in these conditions would be otherwise mainly burnt) with the formation of the benzonitrile. The latter is, moreover, a very stable product in the reaction environment. In other words, in these reaction conditions, while the mild oxidation of the alkylaromatic is not a selective reaction, the ammoxidation is.

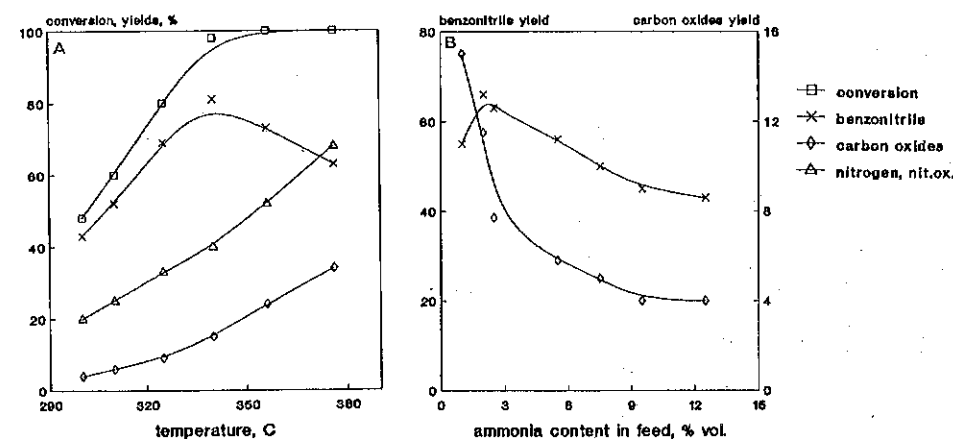


Figure 7. Toluene ammoxidation: conversion and yields as functions of the reaction temperature (a) (ammonia 7.5%) and of the ammonia content in the feed (b) (temperature 310C); other conditions: toluene 1.2%, oxygen 13.5%, residence time 1.8 s.

Ammoxidation of different alkylaromatics

The following reactants were tested for the synthesis of the corresponding nitriles: *o*-xylene, *p*-xylene, *m*-xylene, *o*-chlorotoluene, *p*-chlorotoluene, *p*-methoxytoluene (15,16). Relatively high yields in nitrile were generally obtained, as shown in the Table 3, which reports the selectivity obtained at high alkylaromatic conversion.

Table 3. Selectivity in nitriles obtained at total alkylaromatic conversion.

Alkylaromatic	sel. % to mononitr.	sel. % to dinitrile	sel. % to imide
<i>p</i> -xylene	62	19	-
<i>m</i> -xylene	61	12	-
<i>o</i> -xylene	15	20	25
<i>p</i> -chlorotoluene	84	-	-
<i>p</i> -methoxytoluene	54	-	-

The selectivity seems to be influenced by the nature of the substituent present on the aromatic ring. The lowest selectivity was obtained from the *p*-methoxytoluene, thus from the reactant with the strongest electron-donor substituent. On the contrary, the reactants with weak electron donor (methyl) or receiver (chloro) groups showed selectivities similar to the one from toluene.

This fact indicates that an increase of the charge density on the aromatic ring can increase the possibility of unselective attack by electrophilic oxygen species, leading to the combustion of the hydrocarbon.

Nature of active sites in V/Ti/O catalysts

The V/Ti/O system represents an interesting example of the existence of an interaction between the active phase and the support. The spreading of vanadia onto the titania gives rise to the so-called "monolayer", where the chemical-physical peculiarities and reactivity of vanadium atoms are modified as compared to those of bulk, unsupported vanadium oxide. We have analyzed by different techniques the nature of this peculiar structure, and how the catalyst properties change as the overall vanadia load increases (5,20-22).

The benzonitrile and the carbon oxides productivities increased with the vanadia up to a vanadia content which roughly corresponds to the theoretical "monolayer" of vanadium oxide (when the support surface area is around 60 m²/g). Beyond this value the activity remained constant. On the contrary, the formation of nitrogen linearly increased in the whole examined range of vanadia content (5). Correspondingly, the catalysts possessing the lower activity in ammonia combustion showed a wider range of temperatures at which benzonitrile was obtained with high yields, due to the higher availability of ammonia.

The chemical analysis was utilized as the main tool to identify the different vanadium oxide species present in the catalyst, and how their relative amount was varied with the overall vanadia loading (5,20-22).

Figure 8a displays the absolute amount of the different vanadium oxide species identified, as functions of the overall content of vanadium oxide utilized in the catalyst preparation. The first species, prevailing at low vanadium oxide content, is a V(IV) one. It could not be reoxidized even by calcination in air at 400 C. Moreover, this species is chemically interacting with the titania, as could not be solubilized by the initial treatment with the ammoniacal solution. This species is proportional to the vanadia overall content, approaching a limit value which well corresponds to the theoretical value for the monolayer coverage of the titania.

IR analyses have shown that this species is characterized by an absorption around 960 cm⁻¹, thus lower than the one typical of the V^{IV}=O bond (usually falling at 1020 cm⁻¹) (5).

A second species is also chemically interacting with TiO₂, but is present after calcination in the valence state V. This species linearly increases with the vanadia loading, becoming the prevailing one for vanadia loading higher than 10%.

Finally, the third species, the one present in the lower amount, is solubilized by the initial basic treatment, and is therefore present as bulk V₂O₅, as also confirmed by X-ray diffraction measurements.

Figure 8b displays that there is a direct correlation between the benzonitrile productivity and the amount of unoxidizable V(IV) species, and between the N₂ productivity and the amount of V(V) species.

The model drawn from the obtained data consists of a monolayer or submonolayer of V(IV) oxide species, stabilized against oxidation through a strong chemical interaction with the support TiO₂. This species is the one able to activate the methyl group of the reactant, thereafter giving rise to the nitrile through ammonia insertion. The monolayer is partially covered by V(V) oxide species (not present as bulk V₂O₅), which is the active one in the combustion of ammonia to nitrogen, and by bulk V₂O₅. This latter species is inactive.

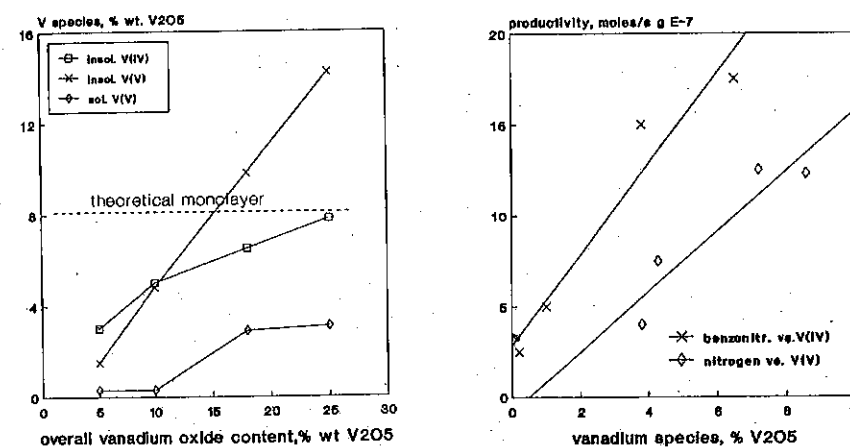


Figure 8. (a) Absolute amounts of the different vanadium oxide species as functions of the nominal overall content of vanadium oxide. (b) Correlation between the productivity of benzonitrile and the amount of unoxidizable V(IV), and between the productivity of nitrogen and the amount of insoluble V(V).

5. CONCLUSIONS

Figure 9a summarizes the general mechanism for the C₄ oxidation to maleic anhydride. The role of the different vanadium valence states is evidenced: the couple V(IV)/V(III) is the one responsible for the hydrocarbon activation and dehydrogenation step; the couple V(V)/V(IV) or V(V)/V(III) for the oxygen insertion (11,23).

Overreduced catalysts are less active, while overoxidized ones give rise to high levels of carbon oxides formation.

A similar picture can be drawn for the alkylaromatic ammoxidation (Figure 9b). The redox couple V(IV)/V(III) is the one operating in the hydrocarbon activation, through hydrogen abstrac-

tion. The formation of the nitrile then occurs via direct insertion of ammonia, with formation of the amine which finally dehydrogenates to the nitrile. The presence of oxidized vanadium species is detrimental, because gives rise to ammonia overoxidation to nitrogen. In the case of *o*-xylene oxidation to phthalic anhydride, on the contrary, the oxidized vanadium is necessary in order to give rise to oxygen insertion onto the activated hydrocarbon (23).

In both examined reactions the control of the surface redox properties of vanadium oxide is the way to control the activity and selectivity. The control of bulk properties can be achieved by stabilizing the vanadium ions through insertion in a suitable crystalline matrix, such as V(IV) inside the $(VO)_2P_2O_7$, V(III) in $VSbO_4$, and V(IV) or V(V) in solid solutions.

The stabilization of surface vanadium species can be achieved by:

- addition of promoters, such as excess of phosphorus in the case of the $(VO)_2P_2O_7$, excess of molybdenum in the case of V/Mo/O solid solutions, excess of antimony in the case of $VSbO_4$.
- chemical interaction with a support, as for the V/Ti/O system. In this case the control of the redox properties is obtained by the preparation of catalysts containing a suitable amount of vanadium oxide, necessary to have no more than the monolayer coverage of the support.

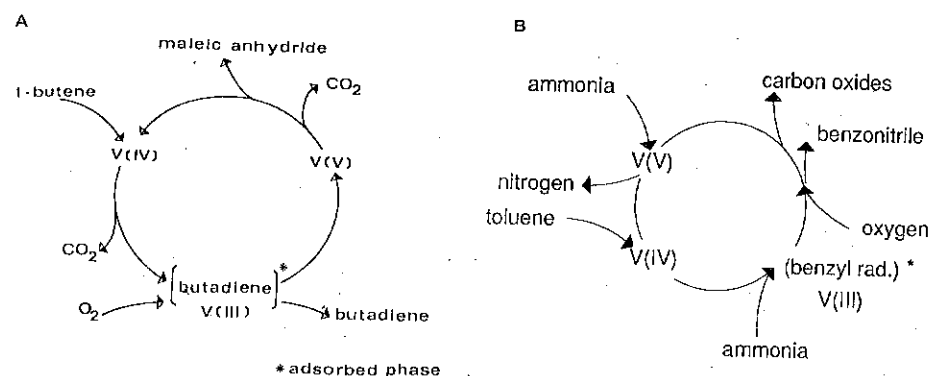


Figure 9. Mechanism of C4 selective oxidation (a) and of alkylaromatic ammoxidation (b) over vanadium oxide-based catalysts.

6. ACKNOWLEDGEMENTS

We thank the CNR, Progetto Finalizzato "Chimica Fine II" for the financial support.

7. REFERENCES

- CENTI, Gabriele et alii. n-Butane oxidation to maleic anhydride on vanadium-phosphorus oxides: kinetic analysis with a Tubular Flow Stacked-Pellet Reactor. *I&EC Product Research & Development*, 24:32-37, 1985.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Study of n-butane oxidation to maleic anhydride in a Tubular Flow

Stacked-Pellet Reactor. Influence of phosphorus on the selectivity. *Applied Catalysis*, 15: 151-160, 1985.

- CAVALLI, Patrizia et alii. Kinetic and mechanistic analysis of toluene ammoxidation to benzonitrile on vanadium-titanium oxides. *I&EC Research*, 26:804-810, 1987.
- BUSCA, Guido et alii. Nature and mechanism of formation of vanadyl pyrophosphate: active phase in n-butane selective oxidation. *Journal of Catalysis*, 99: 400-414, 1986.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Nature of active species in the ammoxidation of toluene over V_2O_5/TiO_2 catalysts prepared by flash-drying. *Journal of Catalysis*, 106: 251-262, 1987.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Structure sensitivity of the catalytic oxidation of n-butane to maleic anhydride. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1985:492-494.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Structure and reactivity of vanadium-phosphorus oxides. *Journal of Thermal Analysis*, 30: 1241-1251, 1985.
- CAVANI, Fabrizio et alii. The chemistry of catalysts based on vanadium-phosphorus oxides. Note IV: catalytic behavior of catalysts prepared in organic medium in the oxidation of C4 fraction. *Applied Catalysis*, 9: 191-202, 1984.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Oxidation of 1-butene and butadiene to maleic anhydride. 1. Role of oxygen partial pressure. *I&EC Product Research & Development*, 22: 565-570, 1983.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Oxidation of 1-butene and butadiene to maleic anhydride. 2. Kinetics and Mechanism. *I&EC Product Research & Developments*, 22: 570-577, 1983.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Catalytic conversion of C4 hydrocarbons on vanadium-phosphorus oxides: factors influencing the selectivity of 1-butene oxidation. *I&EC Product Research & Development*, 24: 221-226, 1985.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Comparison of 1-butene and n-butane oxidation on a high-surface area vanadium-phosphorus catalyst. In: 9° SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE CATALISE, Lisboa, 1984, *Actas*, p.973-982.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Surface chemistry and reactivity of vanadium-phosphorus oxides. In: *Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces* (M. Che & G.C. Bond Editors), Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 287-286.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Functionalization of paraffinic hydrocarbons by heterogeneous oxidation. 1. Control of selectivity in n-butane conversion to maleic anhydride. *Catalysis Today*, 1: 17-26, 1987.
- CAVALLI, Patrizia et alii. Ammoxidation of alkylaromatics over V_2O_5/TiO_2 catalysts. *Catalysis Today*, 1: 245-255, 1987.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Synthesis of aromatic nitriles by vapour phase catalytic ammoxidation. *Journal of Molecular Catalysis*, 43: 117-125, 1987.
- CAVANI, Fabrizio & Trifiro, Ferruccio. Ammoxidation of alkylaromatics to nitriles with V-Ti-O catalysts. *La Chimica e l'Industria, Milan*, 70(4):58-65, 1988.
- BUSCA, Guido et alii. Oxidation and ammoxidation of toluene over vanadium-titanium oxide catalysts: a Fourier Transform infrared and flow reactor study. *Journal of Catalysis*, 106: 471-482, 1987.
- CAVALLI, Patrizia et alii. Ammoxidation of toluene to benzonitrile on vanadium-titanium oxides catalysts prepared by precipitation. The role of catalyst composition. *I&EC Research*, 26: 639-647, 1987.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Preparation Chemistry of V-Ti-O mixed oxides. Comparison of coprecipitation, grafting and impregnation methods. In: *Preparation of Catalysts IV* (B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs & G. Poncelet Editors), Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 227-240.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Surface structure and reactivity of vanadium oxide supported on titanium dioxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, 84(1): 237-254, 1988.
- CAVANI, Fabrizio et alii. Role of the chemistry of solutions of titanium ions in determining the structure of V/Ti/O catalysts. *Applied Catalysis*, 38: 311-325, 1988.
- CAVANI, Fabrizio et alii. A dynamic approach to selectivity in heterogeneous partial oxidation. *Catalysis Today*, 3: 185-198, 1988.

6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALÍSE

SELETIVIDADE DE FORMA EM ZEOLITAS

Dilson Cardoso *

RESUMO

O uso de catalisadores sólidos possuidores de microporos de dimensões moleculares pode dar origem à chamada seletividade de forma, seja por impedir a entrada de reagentes, saída de produtos ou formação do estado de transição. Uma das seletividades de forma mais importantes do ponto de vista industrial é a formação de compostos aromáticos para-alkylados sobre catalisadores zeolíticos. Neste artigo são revistos alguns aspectos que podem influir na para-seletividade.

ABSTRACT

The use of solid catalysts having microporous with molecular dimensions can give the origin to the so called shape selectivity, hindering the entrance of reactants, the outer diffusion of products or the formation of the transition state. One of the more important shape selectivities from the industrial point of view is the formation of para-alkylated aromatic compounds over zeolitic catalysts. This review point out some aspects that influence the para-selectivity of the catalyst.

1. INTRODUÇÃO

Embora a composição de um sistema em equilíbrio químico esteja determinada pela energia livre de cada uma das reações que possam ocorrer com os seus componentes, nós

*Dilson Cardoso / Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de S.Carlos

sistemas não equilibrados a composição está determinada pela cinética de formação de cada um dos produtos. É sobre este último aspecto que reside a importância da ação catalítica: diminuindo a barreira (energia de ativação) de uma das possíveis reações químicas podemos favorecer a formação de produto desejado em detrimento de outros eventualmente mais favorecidos pela termodinâmica. A eficiência com que o catalisador dirige o sistema para o produto desejado é medida pela seletividade da reação.

Já há algum tempo são conhecidos, especialmente do ponto de vista qualitativo, alguns dos parâmetros que podem influenciar as propriedades químicas, e portanto a seletividade de um catalisador. Entre eles podemos destacar:

- a força ou atividade do sítio catalítico,
- a uniformidade ou não da atividade dos sítios
- a densidade ($/m^2$) ou concentração ($/volume$) dos sítios
- a densidade eletrônica no sítio catalítico.

Por outro lado, o emprego de catalisadores constituídos por sólidos porosos trouxe um novo aspecto que pode ter consequências para a seletividade: a influência de parâmetros físicos no processo reacional. Isso porque, nesses catalisadores, a maior parte dos sítios ativos se encontra no interior do sistema poroso. Dependendo das dimensões das aberturas dos poros, canais e cavidades do sólido e das dimensões e geometria das moléculas envolvidas na reação, o andamento desta pode sofrer pronunciadas alterações se comparado com um sistema sem essas limitações. Neste caso a reação ocorre em um sistema confinado e a influência do catalisador nos produtos é chamada de seletividade de forma, tendo em vista que se deve à relação existente entre a forma das moléculas e do sistema poroso do catalisador.

3. A SELETIVIDADE DE FORMA EM ZEOLITAS

Um dos exemplos mais marcantes de catálise com seletividade de forma ocorre nas reações que empregam zeolitas.

As zeolitas são alumino-silicatos com estrutura tridimensional e uma alta porosidade. As características que conferem às zeolitas a seletividade de forma são:

um sistema poroso uniforme, decorrente da estrutura zeolítica e com dimensões próximas às dimensões das moléculas dos compostos orgânicos.

a existência de cargas positivas na sua superfície, conferindo-lhe as propriedades ácidas necessárias para a ação catalítica.

Weiz foi o primeiro (1), há 30 anos atrás, a reportar a catálise com seletividade de forma. Hoje está bem estabelecido que a seletividade de forma pode ser alcançada em virtude de efeitos de difusão interna à estrutura da zeolita, de impedimentos estéricos e mesmo da interação de campos elétricos com os reagentes. Desde a publicação do artigo desse autor mais de 500 contribuições já foram apresentadas na forma de artigos, patentes e revisões bibliográficas (2,3,4), envolvendo os mais diversos sistemas químicos.

Dependendo do sistema particular em estudo, a existência da seletividade de forma pode ser devida a três fatores (2):

a) a seletividade do reagente ocorre quando os reagentes tem limitações de acesso aos sítios catalíticos

existentes no interior das zeolitas, seja devido às dimensões da abertura dos seus poros ou canais.

A figura 1 mostra o acentuado efeito do diâmetro dos poros na difusividade das moléculas, especialmente quando estes atingem dimensões próximas às das moléculas. Neste caso a molécula praticamente tem que se adaptar às condições impostas pelo sistema poroso, caso contrário não tem acesso ao interior do sólido, sendo por isso denominada de difusão configuracional (5). Algumas aplicações típicas desse tipo de seletividade são encontradas nas reações de craqueamento, de hidrocrackeamento ou de "selectoforming".

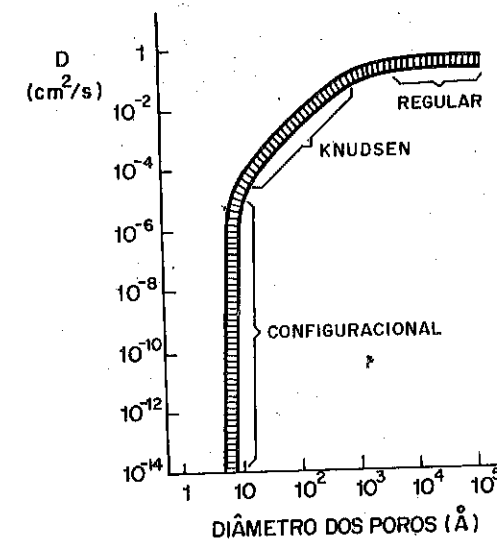


Figura 1 - Difusividade e tipos de difusão em função do diâmetro dos poros (5)

b) a seletividade do produto ocorre quando restrições similares ocorrem nos produtos formados no interior dos canais. Visto que os produtos não difundem com maior dificuldade para fora do sólido, a concentração no interior

do catalisador permanece em uma espécie de estado estacionário, próxima à concentração de equilíbrio. Permanentemente esses produtos transformam-se nos de menores dimensões, os quais difundem para o exterior do sólido.

Uma aplicação típica de seletividade de forma ocorre na formação de compostos aromáticos para-substituídos sobre a zeólita ZSM-5, como veremos com maiores detalhes a seguir.

c) a seletividade do estado de transição é observada quando os sítios cataliticamente ativos estão em locais com pouco espaço, limitando a formação do estado de transição durante a reação química. Este tipo de seletividade de forma ocorre principalmente em reações que envolvem rearranjo molecular, como as de craqueamento de parafinas e a reação de MTG (transformação do Metanol a Gasolina), ou em reações bimoleculares, como o desproporcionamento de aromáticos.

3. A PARA-SELETIVIDADE EM ZEOLITAS

Uma das zeólitas que se revelou muito importante por sua aplicação industrial em reações que envolvem seletividade de forma é a ZSM-5. Esta zeólita, sintetizada por primeira vez pela Mobil Oil em 1972, pertence à categoria das zeólitas de poro médio, com dimensões da ordem de 5,1 a 5,7 Ångstroms.

Sua importância se deve ao fato de que seus poros tem dimensões próximas a do benzeno, o qual possui diâmetro cinético de cerca de 6 Ångstroms. O benzeno nessa zeólita apresenta portanto um comportamento de difusão configuracional (figura 1) e a difusividade dos demais compostos aromáticos na ZSM-5 pode ser fortemente influenciada pela presença de substituintes, como é o caso do orto-meta e meta-xilenos.

De fato, observa-se que a difusividade do para-xileno na ZSM-5, cujas dimensões mínimas são iguais ao do benzeno, é cerca de 1.000 vezes maior que a dos outros dois isômeros. Graças a essa diferença a ZSM-5 pode ser utilizada na obtenção e separação de compostos para-dialquilados. Antes do descobrimento dessa zeólita a produção desses compostos era uma operação custosa, pois os isômeros eram obtidos em proporções próximas a do equilíbrio químico (Tabela 1) e a separação era muito difícil tendo em vista suas propriedades físicas muito semelhantes.

Tabela 1 - Composição dos aromáticos dialquilados, no equilíbrio termodinâmico a 350°C

Substituintes	% Orto	% Meta	% Para
Dimetil	23,5	53,0	23,5
Di- <i>tert</i> -butil	18,5	52,3	29,2
Metil-Etil	16,8	50,2	33,0

4. FATORES QUE INFLUEM NA PARA-SELETIVIDADE

Vários autores tem procurado verificar como as propriedades da zeólita ZSM-5 podem influir na para-seletividade de uma determinada reação. As variáveis mais estudadas até o momento se relacionam com o tamanho dos cristalitos da zeólita, a modificação da ZSM-5 com impregnação de diversos compostos, a composição química dos cristalitos (razão Si/Al), o número de sítios na superfície

externa dos cristalitos, o nível da conversão dos reagentes e a força dos sítios ácidos.

4.1 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DOS CRISTALITOS

As propriedades para-seletivas da zeolita ZSM-5 foram descobertas em 1979 por Kaeding e colaboradores da Mobil (6) empregando-a na alquilação do tolueno com metanol. Nessa publicação os autores informavam que havia um aumento da para-seletividade ao aumentar o tamanho dos cristalitos de 0,5 μm para 3,0 μm (Tabela 2) ou ao impregná-la com compostos de fósforo ou de magnésio.

O aumento da para-seletividade com o tamanho dos cristalitos foi explicada pelos autores pelo aumento do passo difusivo, ou seja do caminho a ser percorrido pelos isômeros para saírem do interior dos cristalitos da ZSM-5. Sendo a difusividade do para-xileno maior, devido ao seu menor diâmetro, o aumento do caminho favoreceria a sua saída, comparativamente aos demais isômeros. Assim sendo, a para-seletividade podia ser classificada como uma seletividade do produto. Outros autores, como Ratnasamy (8), confirmaram as observações de Kaeding (Tabela 2).

O aumento da para-seletividade com a impregnação dos compostos inorgânicos, por outro lado, foi explicado inicialmente pela diminuição da abertura dos poros, o que dificultaria ainda mais a saída dos isômeros mais volumosos, o orto e meta-xilenos. Posteriormente, Kaeding (7) propôs que, além desse efeito, a impregnação com compostos inorgânicos poderia também estar cobrindo os sítios ácidos existentes na superfície externa da zeolita. O aumento na para-seletividade seria então devido à diminuição da isomerização do para-xileno que difundisse para o exterior dos cristalitos.

Tabela 2 - Influência do tamanho dos cristalitos da ZSM-5 na para-seletividade. (Tamanho em microns.)

	1	2	3	Si/Al	Reação	Autor
Tamanho	0,2	1,5	-	35	Alquilação do	Kaeding
% Para	29,0	54,2	-		Etilbenzeno	(7)
Tamanho	8	12	16	25	Isomerização	Ratnasamy
p/o-	1,2	2,3	2,6		do m-Xileno	(8)
Tamanho	2,5	4,0	7,5	7,5	Dismutação	Beltrame
% Para	25	26	24		do Tolueno	(9)

4.2 Influência da razão Si/Al

A influência do tamanho dos cristalitos na formação do para-xileno foi reivindicada também por Ducarme (10) e Rieckert (11). Mas nestes dois casos o aumento do tamanho dos cristalitos foi obtido por diminuição do teor de alumínio no gel de síntese. Assim, embora os autores tenham dado importância somente ao tamanho dos cristalitos, não se poderia descartar a possibilidade de haver influência da diminuição do teor de alumínio da ZSM-5 na para-seletividade, tendo em vista que haveria diminuição no número de sítios ácidos e portanto da isomerização do para-xileno.

A influência do teor de alumínio da zeolita, fica evidente no trabalho de Beltrame (9) o qual, usando uma

zeolita com baixa razão Si/Al, não observou influência do tamanho dos cristalitos na para-seletividade, obtendo somente a composição de equilíbrio entre os xilenos (Tabela 2).

Resultados que concordam com essa possibilidade foram obtidos por Jahn (12), Nayak (13) e Bezouhanova (14).

No primeiro caso os autores estudaram a alquilação do tolueno com metanol, utilizando zeolita ZSM-5 com cristalitos de diferentes tamanhos e teores de alumínio obtendo-se uma boa relação da para-seletividade somente com este último parâmetro (Figura 2).

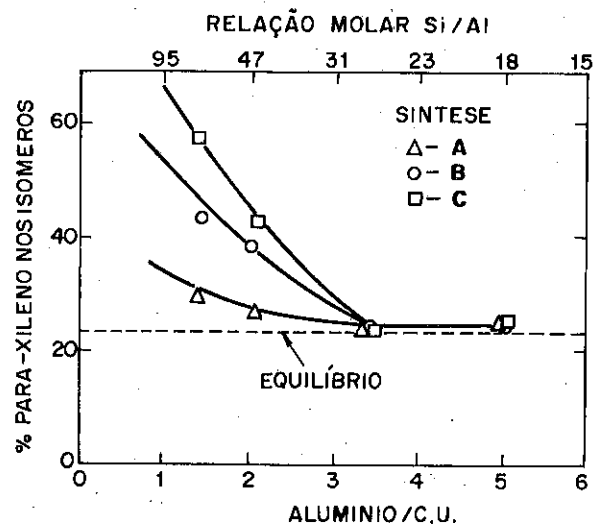


Figura 2 - Influência do teor de alumínio da ZSM-5 na formação de para-xileno (12)

Nos outros dois trabalhos os autores estudaram a formação do para-xileno sobre a ZSM-5 utilizando cristais de tamanho constante (cerca de 1 micron e 3 microns, respectivamente) e diferentes teores de alumínio. Ambos

autores observaram que a para-seletividade só é efetiva nas zeolitas com baixo teor de alumínio (Si/Al >30) e que ela aumenta com a diminuição do teor de alumínio.

4.3 Influência dos sítios externos

No nosso entender, os resultados de Bezouhanova (13) e Nayak (14), utilizando zeolitas com mesmo tamanho e diferentes composições, podem ser melhor explicados pela quantidade de sítios ativos presentes na superfície externa do catalisador. Supondo-se que a distribuição de alumínio nos cristais seja aproximadamente uniforme, as zeolitas com maior teor de alumínio devem possuir um maior número de sítios ativos na superfície externa e produzem menos para-xileno em decorrência da sua isomerização.

O mesmo efeito da superfície externa poderia explicar o aumento da para-seletividade observado nas zeolitas de composição constante e diferentes tamanhos: as zeolitas com cristalitos maiores possuem menor superfície externa e portanto isomerizam menos o composto para-alquilado.

Essa hipótese está apoiada nos resultados de Gomes (15), que estudou a reação de desproporcionamento do etilbenzeno sobre cristalitos da ZSM-5 com tamanhos na faixa de 4 a 18 microns e mesmo teor de alumínio. Segundo esse trabalho, empregando o método proposto por Le Page (16), conclui-se que o desproporcionamento do etilbenzeno ocorre nas primeiras camadas dos cristalitos (Figura 3). A porcentagem do para-dietilbenzeno entre seus isômeros mantém uma boa relação com a área externa dos cristais e com o número de sítios ácidos existentes na superfície externa (Figura 4).

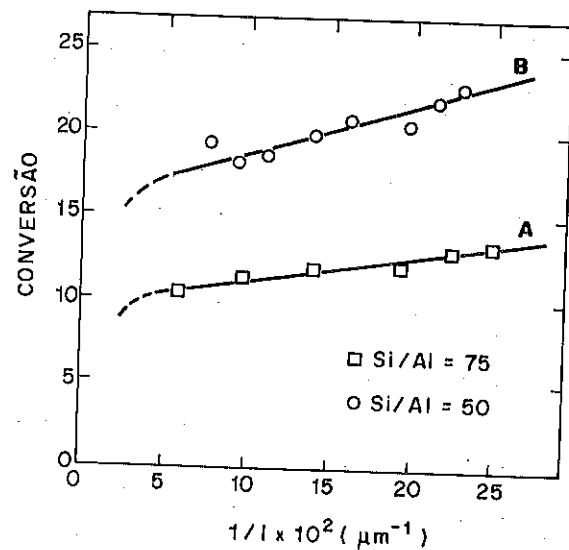


Figura 3 - Conversão do etilbenzeno em função do inverso do tamanho dos cristallitos (15;16)

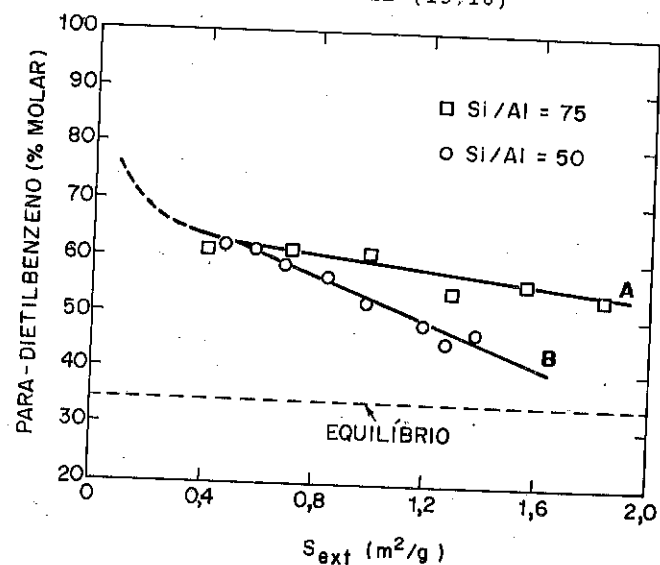


Figura 4 - Porcentagem de para-Dietilbenzeno entre os isômeros, no desproporcionamento do etil-benzeno, em função da área externa dos cristallitos da ZSM-5 (15).

Por último, Yashima recentemente realizou estudos sobre a alquilação do etilbenzeno com eteno (17), promovendo o envenenamento da superfície externa de zeolitas contendo diferentes elementos na estrutura da ZSM-5 (alumínio, boro, gálio, ferro e antimônio). Os resultados o levaram a concluir que a formação seletiva do para-dietilbenzeno se deve à força dos sítios ácidos internos, tratando-se portanto de uma seletividade do estado de transição e não de produto.

5. CONCLUSÕES

Tendo em vista as restrições físicas, impostas ao sistema reacional, os catalisadores sólidos formados por microporos, representam uma contribuição importante na formação de produtos desfavorecidos pela termodinâmica ou pela cinética de reações em sistemas não confinados. A para-seletividade da zeolita ZSM-5 é um exemplo típico da aplicação industrial desse tipo de seletividade. Embora as propriedades seletivas dessa zeolita tenham sido descobertas há mais de 10 anos, os parâmetros que determinam a para-seletividade do catalisador ainda são objeto de discussão até a presente data.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) P.W.Weiz, V.J.Frilette, J.Phys.Chem., 64, 382, (1984)
- (2) S.M.Csicsery, in ACS Monograph Nr.171, "Zeolite Chemistry and Catalysis", Ed.:J.A.Rabo, American Chemical Society, Washington, p.680, (1976)
- (3) E.G.Derouane, in "Catalysis by Zeolites", Ed.:B.Imelik, Elsevier, Amsterdam, p.5, (1980)
- (4) Chen, American Chemical Society, Washington, p.680, (1986)
- (5) P.B.Weiz, Chem.Technol., 3, 498, (1973)

- (6) N.Y.Chen, W.W.Kaeding, F.G.Dwyer, J. Am. Chem. Soc., 101, 6783-4, (1979)
- (7) W.W. Kaeding et alii, J. Catal., 67, 159, (1981)
- (8) P. Ratnasamy et alii, Zeolites, 6, 98-100, (1986)
- (9) P. Beltrame et alii, Acta Phys. Chem., 31, 349, (1985)
- (10) V. Ducarme, C. Védrine, Appl. Catal., 17, 175, (1985)
- (11) V.S. Nayak, L. Rieckert, Appl. Cata., 23, 403, (1986)
- (12) S.L. Jahn, D. Cardoso, Catalysis Today, 5, 515-21, (1989)
- (13) V.S. Nayak, V.R. Chandavar, Appl. Catal., 4, 333, (1982)
- (14) C. Bezouanova et alii, Appl. Catal., 21, 149, (1986)
- (15) E.L. Gomes, D. Cardoso, Atas do 12 Simpósio Iberoamericano de Catálise, 104-12, R. Janeiro, (1990)
- (16) J.F. Le Page, Catalyse de Contact, Ed. Technip, Paris, (1978)
- (17) J. Kim, S. Namba, T. Yashima, Zeolites, 11, 59, (1991)

ESTUDIO MECANISTICO DE LA AROMATIZACION DE PARAFINAS LIGERAS SOBRE CATALIZADORES ZEOLITICOS ACIDOS Y PROMOVIDOS CON GALIO.

MECHANISTIC STUDY OF THE AROMATIZATION OF LIGHT PARAFFINS OVER ACIDIC AND GALLIUM PROMOTED ZEOLITE CATALYSTS.

. Giuseppe Giannetto.

RESUMEN

Las actividades y las distribuciones de productos obtenidas de la transformación de propano en zeolitas ácidas y en zeolitas ácidas promovidas con galio muestran que estos últimos catalizadores son más activos y selectivos hacia la formación de aromáticos. Dichos incrementos son debidos a la actividad deshidrogenante de las especies de galio que catalizan las reacciones de deshidrogenación de *i*) propano (produciendo incrementos en la velocidad de reacción) y de *ii*) las especies alifáticas y nafténicas intermedias (favoreciendo su aromatización a expensas del craqueo). Las demás reacciones (oligomerización, craqueo y ciclización) necesarias para la formación de aromáticos se efectúan sobre los sitios ácidos del catalizador. La participación de las especies de galio en las reacciones de deshidrogenación de los intermediarios oligoméricos es responsable de la alta producción de H₂ formado durante la aromatización de parafinas sobre los catalizadores bifuncionales. En los catalizadores ácidos estas reacciones de deshidrogenación se efectúan por transferencias de hidruros. Reacciones efectuadas sobre galosilicatos ácidos y promovidos con galio muestran que las especies activas en deshidrogenación son extrarreticular.

ABSTRACT

The activities and product distributions obtained from the transformation of propane over

. Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela,

acidic and over acidic gallium promoted zeolites show that the latter are more active and selective toward aromatics. These increases are due to the dehydrogenation activity of gallium species which catalyze the reactions of dehydrogenation of *i*) propane (producing an increasing of the reaction rate) and of *ii*) aliphatic and naphthenic intermediate species (enhancing their aromatization at the expenses of cracking). The other reactions (oligomerization, cracking and cyclization) necessary for the formation of aromatics are carried out on the acidic sites of the catalysts. The participation of gallium species in the dehydrogenation of oligomeric intermediates is responsible of the high H₂ production during the aromatization of paraffines over bifunctional catalyst. On acidic catalysts these reactions are produced by hydride transfer. Reactions over acidic and over gallium promoted gallosilicates show that the active species in dehydrogenation are extraframework gallium species.

1. Introducción.

Los primeros estudios reportados sobre la aromatización de parafinas fueron los de Csicsery en 1970 bajo el nombre de deshidrociclodimerización de alcanos^[1-6]. El principal producto de la reacción provenía de la deshidrogenación y posterior ciclodimerización de la parafina. Así, los xilenos eran los productos principalmente formados a partir de los butanos. Los demás productos aromáticos eran producidos en cantidades mucho menores. Dichas transformaciones se efectuaban en ausencia de hidrógeno y empleando catalizadores bifuncionales presentando una función ácida (una alúmina) y una función deshidrogenante (Pt, Pd, óxidos de Cr, Mo, Mn, V y W). Sin embargo, el proceso requería de temperaturas elevadas (>550°C), producía grandes cantidades de metano y etano y presentaba una gran velocidad de coquificación que reducía los tiempos de reacción a tan solo 90 minutos. Esta rápida desactivación del catalizador traía como consecuencia que las etapas de deshidrociclodimerización, regeneración, purga y reducción debían efectuarse continuamente una tras otra. Todos estos hechos, unidos a la baja selectividad en productos aromáticos (20-30%), hacían que el proceso fuera muy poco rentable.

Con el descubrimiento de zeolitas de poro medio por investigadores de la Mobil, especialmente las del tipo MFI (ZSM-5), estos sólidos comenzaron a ser utilizados en el estudio de procesos que involucraban reacciones de aromatización de parafinas. Su empleo en estas reacciones es debido tanto al tamaño de sus poros como a su baja densidad de sitios ácidos, factores éstos que reducen de manera significativa la velocidad de desactivación de los catalizadores por formación de coque^[7].

Chen^[8] y Cattanch^[9], de la Mobil Oil Co., reportaron por primera vez la utilización de zeolitas ZSM-5 para la aromatización de parafinas líquidas y demostraron la importancia de la temperatura de reacción en dicha transformación. Además, en estos trabajos se hizo referencia al agregado de promotores (en este caso iones Zn⁺²) que conducen a transformaciones más selectivas. Más tarde, estos mismos catalizadores Zn/H-[Al]-ZSM-5 fueron empleados con éxito en la aromatización de parafinas ligeras^[10]. Posteriormente, Davis y Kolombos^[11] de la British Petroleum Co., encontraron que tanto la conversión como la selectividad podían incrementarse de manera significativa si la zeolita H-[Al]-ZSM-5 era intercambiada y/o impregnada con iones Ga⁺³.

Este hallazgo de BP acoplado a la tecnología CCR (Continuous Catalyst Regeneration) de la Universal Oil Products condujeron al proceso Cyclar de conversión de parafinas C₃-C₄ en productos aromáticos e hidrógeno^[12-15], cuya primera unidad a escala industrial entró en funcionamiento a finales de 1989 en la refinería de BP en Grangemouth, Escocia, la cual transforma 15000 barriles equivalentes diarios de propano y butano.

El proceso Cyclar es sumamente atractivo para el establecimiento de tecnologías de producción de aromáticos ya que emplea un producto de poco valor agregado como lo es el LPG, sin tratamiento previo, y lo transforma en productos aromáticos e hidrógeno que no necesitan ulterior purificación. La unidad consta básicamente de tres secciones (figura 1), una sección de reactores, una de regeneración y otra de recuperación de productos^[12-15]. La sección de reacción fue diseñada para producir aromáticos e hidrógeno a partir de gas licuado en forma continua. La sección de regeneración emplea condiciones cuidadosamente

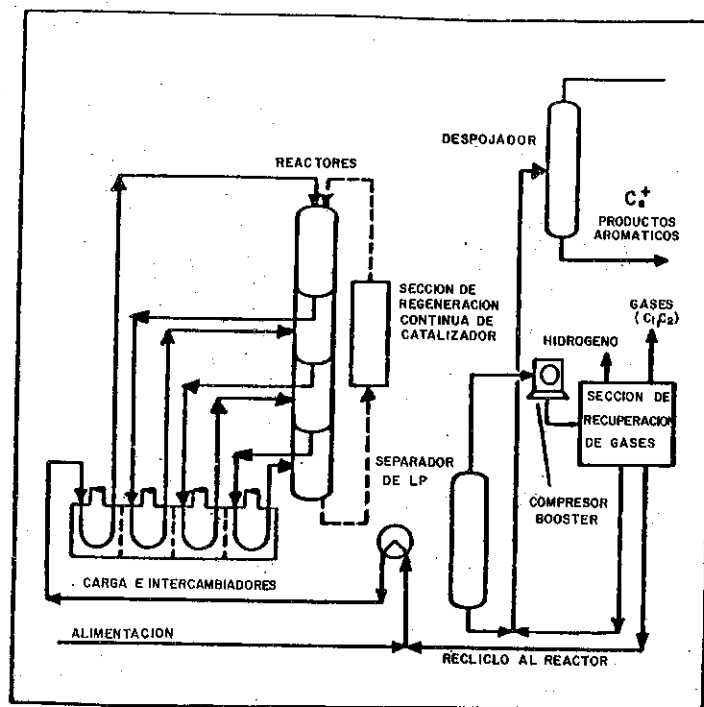


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso Cyclar para la aromatización del LPG^[14,15].

controladas para restaurar continuamente catalizador fresco. La alimentación consiste de LPG y reactivo no convertido recirculado. En la sección de recuperación de productos, los efluentes son comprimidos y separados en hidrógeno (95% de pureza), subproductos livianos (básicamente metano y etano), alimentación no convertida, a ser reciclada, y productos aromáticos.

El rendimiento en aromáticos e hidrógeno es prácticamente independiente de la alimentación^[14,15]. Para una carga con 100% de butano, el rendimiento en aromáticos e H₂ es respectivamente de 65.9 y 5.2% en peso respecto a la alimentación. Para una carga con 100% de propano, el rendimiento a aromáticos es de 63.1% en peso mientras que el de H₂

es de 5.9% en peso. En ambos casos, el subproducto gaseoso contiene un 75% en moles de metano y un 25% de moles de etano.

Los productos líquidos son casi exclusivamente aromáticos. Esta fracción contiene alrededor de un 95% de BTX (figura 2), lo cual hace que tenga un gran valor en la industria petroquímica para la producción de benceno, tolueno y para- y orto-xilenos. Alternativamente, la fracción aromática puede ser empleada como aditivo para incrementar el octanaje de gasolinas ya que, los productos líquidos provenientes del Cyclar presentan un RON entre 111-113, un MON entre 100-103, una densidad cercana a 0.89 y su presión de vapor Reid es relativamente baja (0.7-1.6 psia)^[14,15].

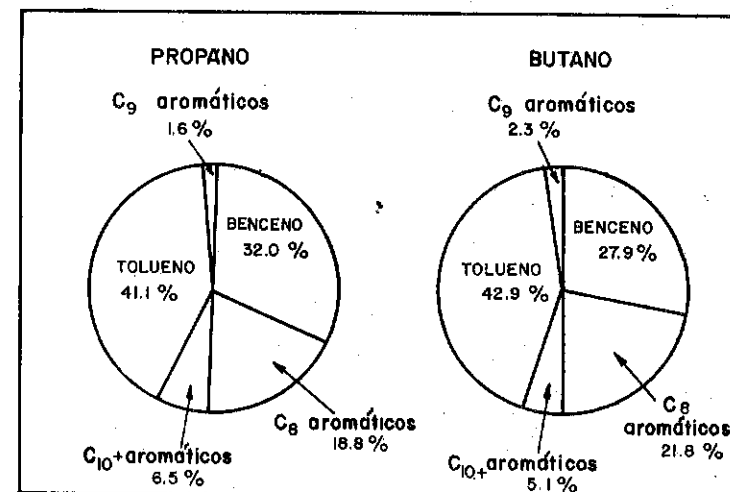


Figura 2. Distribución de productos aromáticos obtenida de la transformación de propano y butano^[14,15].

Una idea de la rentabilidad del proceso puede obtenerse a través de los siguientes datos. Si el costo de un barril de petróleo es de \$15-20, el precio del LPG será de aproximadamente \$110/t (110 dólares por tonelada métrica ó \$2.75/millón Btu), el de BTX

de \$200-300/t, el de hidrógeno de \$300-700/t y el de los subproductos livianos (metano y etano) de \$110/t. Los precios del BTX y del hidrógeno estarán regidos por el uso al cual se destinarán dichos productos. Un análisis de costos permite deducir que, una planta que procese 15000 barriles equivalentes diarios de gas licuado recuperará su inversión en un lapso comprendido entre 2 y 5 años^[15].

2. Estudio mecanístico de la transformación de propano en productos aromáticos sobre catalizadores ácidos y bifuncionales.

Las distribuciones de productos aromáticos obtenidas de las transformaciones de propano y butano sobre Ga/H-[Al]-ZSM-5 son básicamente las mismas, encontrándose como producto predominante el tolueno (figura 2). Ello indica que la reacción de aromatización en estos catalizadores no se produce por una simple deshidrociclodimerización como la invocada por Csicsery^[1-6].

Para determinar el esquema mecanístico a través del cual transcurre la reacción de aromatización de parafinas ligeras sobre catalizadores zeolíticos se comenzará analizando la evolución de los diversos productos de la reacción de aromatización de propano en función del tiempo de contacto (figura 3). Obsérvese que tanto sobre el catalizador ácido, H-[Al]-ZSM-5, como sobre el catalizador ácido impregnado y/o intercambiado con iones galio, Ga/H-[Al]-ZSM-5, esta evolución indica que:

- El metano, el etileno y el propileno son productos primarios (a bajas conversiones son fuertemente predominantes).
- Las olefinas ligeras (etileno y propileno) y los hidrocarburos con cuatro y cinco átomos de carbono, son productos de transición (son importantes inicialmente, pero luego disminuyen al incrementar la conversión).
- Los hidrocarburos aromáticos y el etano son productos secundarios (son prácticamente nulos a bajas conversiones y aumentan progresivamente con el incremento de la conversión).

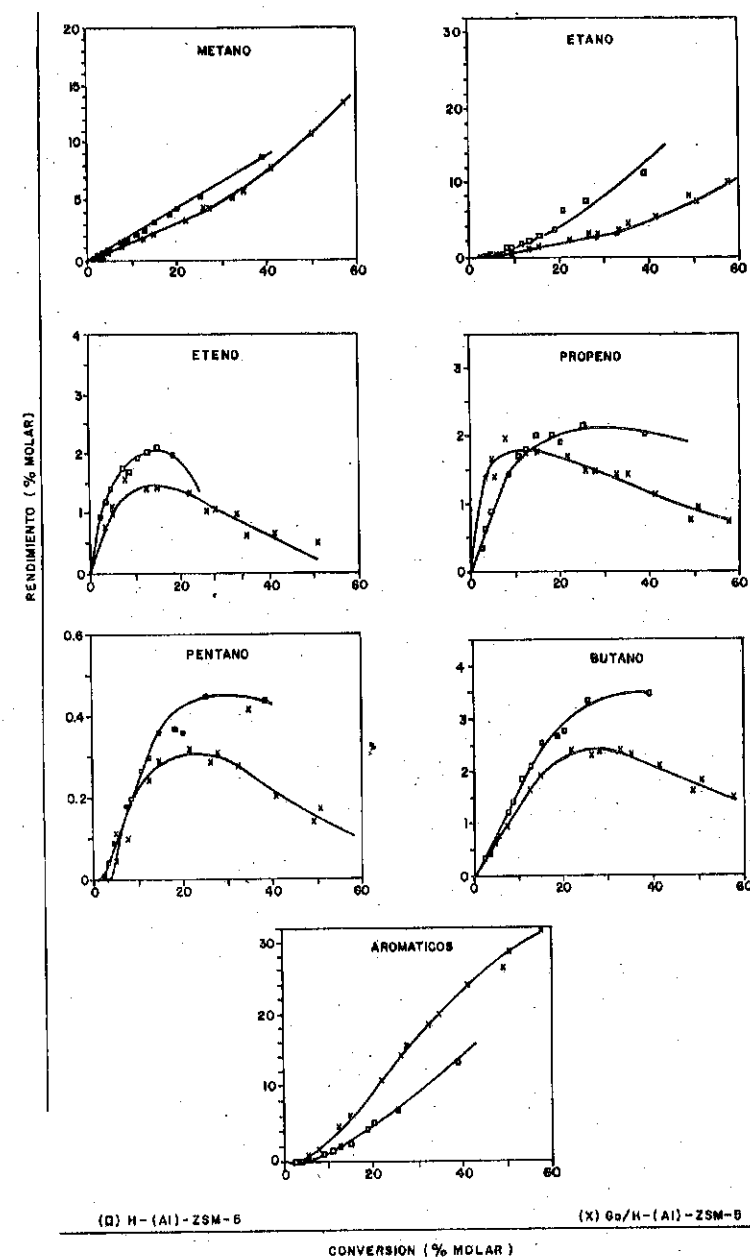


Figura 3. Evolución de los diferentes productos de la reacción de aromatización de propano en función de la conversión obtenida por variación del tiempo de contacto a 530°C^[16].

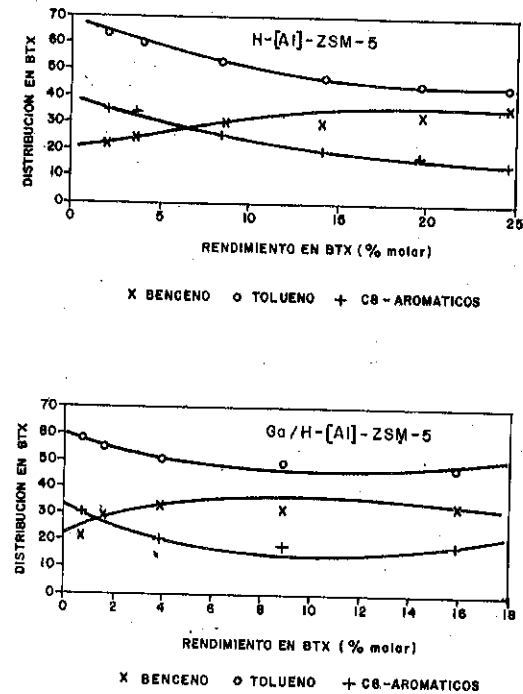


Figura 4. Evolución de las distribuciones molares de productos aromáticos en función del rendimiento en BTX obtenidas a 530°C por variación del tiempo de contacto^[16].

Además, un análisis de las distribuciones molares de los productos aromáticos indica que las velocidades de formación de los C₈ aromáticos y, sobre todo, del tolueno son mayores que la velocidad de formación del benceno (figura 4), producto éste que debería formarse prioritariamente en caso de que la reacción de aromatización de propano transcurriera a través de una deshidrociclodimerización.

Estas evidencias indican que el esquema de reacción para la aromatización de propano, se realiza a través de las siguientes etapas (Figura 5):

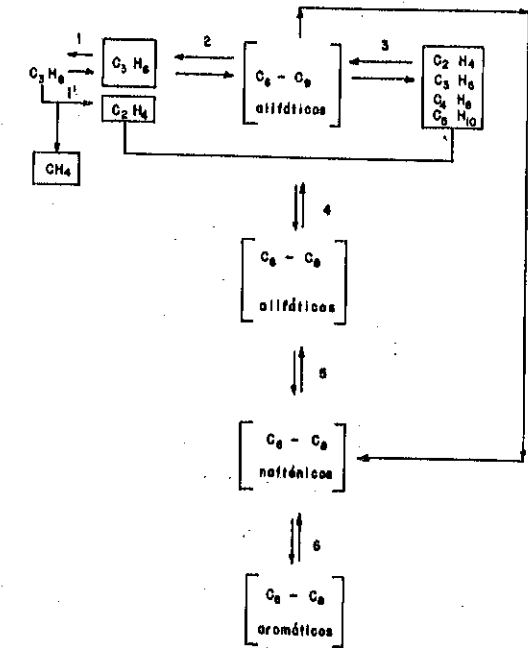


Figura 5. Esquema de reacción para la aromatización del propano.

- Formación de olefinas, ya sea por deshidrogenación a propileno y/o por craqueo a metano y etileno (etapa 1 y 1')
- Oligomerización de olefinas y posterior craqueo (interconversión de olefinas) (etapas 2 y 3)
- Formación de nuevos oligómeros por alquilación de olefinas (etapa 4)
- Ciclización (etapa 5 y 5')
- Aromatización (etapa 6).

Este tipo de esquema de reacción hace que dicha transformación sea mejor definida como una deshidrociclooligomerización^[17]. Las etapas de craqueo de oligómeros (etapa 3) y posterior reoligomerización (etapa 4) son absolutamente necesarias para explicar la

distribución molar de productos aromáticos y la independencia de ésta de la alimentación empleada^[14,15].

Si bien el agregado de galio a una zeolita H-[Al]-ZSM-5 prácticamente no afecta la distribución molar de productos aromáticos (figura 4), el catalizador Ga/H-[Al]-ZSM-5 es mucho más selectivo hacia productos aromáticos (figura 3). Este incremento en BTX es acompañado de una disminución en las fracciones C₁ y C₂. Además, este catalizador es más activo que el catalizador ácido (Tabla 1)^[18].

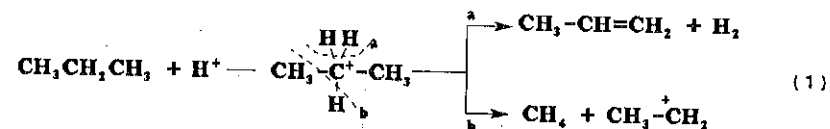
TABLA 1. Aromatización de propano sobre catalizadores H-[Al]-ZSM-5 y Ga/H-[Al]-ZSM-5^[18].
(530°C; p = 1 bar; N₂/propano = 4; WWH = 2h⁻¹)

Catalizador	H-[Al]-ZSM-5	Ga/H-[Al]-ZSM-5
Conversión*(%)	12	85

* Conversión molar inicial extrapolada a t = 0.

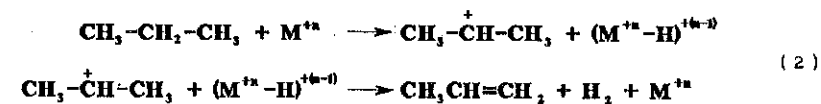
2.1. Variación de actividad.

Las diferencias de velocidad observadas entre H-[Al]-ZSM-5 y Ga/H-[Al]-ZSM-5 pueden asignarse a diferencias en el mecanismo de activación del propano. En el catalizador ácido esta activación se realiza, muy probablemente, por protonación del propano^[19]:



Para la zeolita modificada con iones metálicos se plantean dos hipótesis:

- la de Mole y col.^[20], quienes indican que las especies metálicas catalizan la reacción de activación, actuando como aceptores de hidruros:



- la propuesta por Ono y col.^[21], quienes sugieren que las etapas de activación y de formación de oligómeros intermediarios se efectúan, al igual que en H-[Al]-ZSM-5, sobre los sitios protónicos de la zeolita, mientras que las especies metálicas intervienen catalizando las reacciones de aromatización de los oligómeros olefínicos a través de un efecto deshidrogenante similar al esquematizado en la reacción 2. Según estos autores, el incremento de velocidad observado es sólo aparente y es debido a un aumento en la velocidad de aromatización de los intermediarios olefínicos, lo cual disminuye la velocidad de craqueo de los mismos. Siendo el propano uno de los productos predominantes en el craqueo de oligómeros (él puede formarse por transferencia de un hidruro desde un intermediario olefínico a un C₃H₇⁺ adsorbido), la modificación de la zeolita con estos iones metálicos (Ga⁺³ o Zn⁺²) disminuye la velocidad de regeneración del mismo.

Sin embargo, la mayor velocidad de formación de propeno sobre Ga/H-[Al]-ZSM-5 (figura 3) apoya la primera hipótesis. Por otra parte, diversas experiencias empleando mezclas mecánicas de Ga₂O₃ y H-[Al]-ZSM-5^[22,23], y catalizadores Ga/Y (altamente desaluminada) y Ga/H-Beta^[18,24] permiten descartar la suposición de Ono y col.^[21]. Nótese en la figura 5 como la velocidad inicial en la transformación de propano incrementa con el porcentaje de Ga₂O₃ en la mezcla mecánica. Esta evolución de la actividad con el porcentaje de óxido de galio en el catalizador indica que la etapa limitante de la reacción, la deshidrogenación de propano, está siendo catalizada por dichas especies. Esta activación del propano, por parte de las especies de galio, se evidencia claramente al observar la distribución molar de los productos de la reacción del propano sobre un catalizador Ga/Y formado por una zeolita Y altamente desaluminada (a₀ = 24.185Å), impregnada con iones Ga⁺³ (Tabla 2)^[18]. Nótese como el producto fuertemente mayoritario es el propeno aún a conversiones cercanas al 7%. Además, en ningún momento se produce la formación de productos alifáticos superiores a

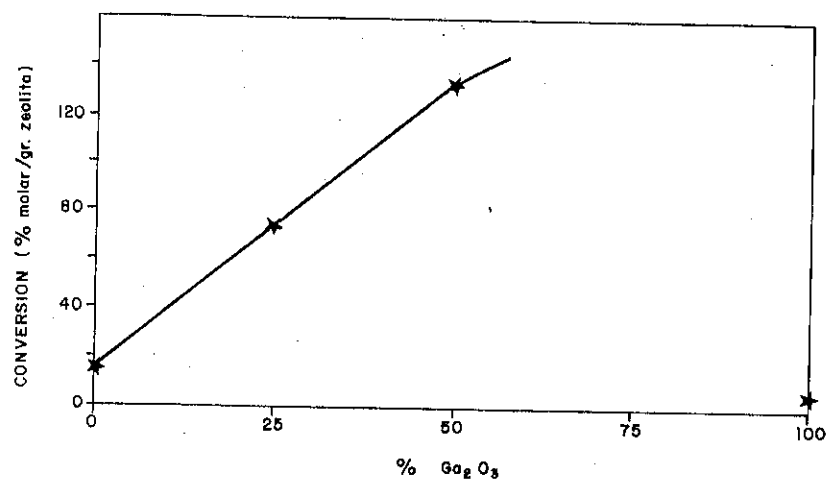


Figura 6. Evolución del % molar de conversión por gramo de zeolita en función del porcentaje de Ga_2O_3 en la mezcla mecánica.

TABLA 2. Distribuciones molares de los productos de reacción obtenidas por variación del tiempo de contacto a $530^\circ C^{[18]}$.

CONVERSION	Si/Al > 50			Si/Al = 10			Si/Al = 44		
	Ga/Y			Ga/H-Beta			Ga/H-ZSM-5		
	7.3	4.3	3.0	7.5	5.0	3.6	7.6	5.1	3.4
C_1	6.4	0	0	1.2	0.9	0.8	14.3	15.1	12.0
C_2	0	0	0	1.1	1.0	1.1	5.5	5.1	3.7
$C_2^=$	6.4	0	0	2.3	1.6	1.3	20.7	19.8	22.6
$C_3^=$	87.2	100.0	100.0	78.5	84.0	84.5	25.8	27.4	42.0
$C_4 + C_5$	0	0	0	7.2	8.0	10.0	13.5	17.1	13.4
BTX	0	0	0	9.5	4.7	2.4	20.1	15.1	6.4

C_3 ni de productos aromáticos. Todo ello indica que las especies de galio intervienen catalizando la reacción de deshidrogenación de propano; sin embargo, estas especies no son capaces de catalizar las reacciones de oligomerización de las olefinas formadas. Obsérvese como, a un mismo porcentaje de conversión, el catalizador convencional produce fracciones relativamente importantes de alifáticos C_4 - C_5 y de BTX. Este efecto deshidrogenante de las especies de galio puede también deducirse al analizar la evolución de la distribución molar de los productos de la reacción de aromatización de propano, sobre un catalizador Ga/H-Beta, durante su fuerte desactivación (figura 6). Nótese como esta desactivación viene acompañada por variaciones importantes en las fracciones de propeno y aromáticos. Mientras que BTX disminuyen fuertemente, el propeno aumenta en una proporción similar. Ello indica que si bien la función deshidrogenante sigue produciendo propeno, los sitios ácidos del soporte no son capaces de aromatizarlo puesto que la gran mayoría de los mismos han sido desactivados por la formación de coque. Este resultado es sumamente importante ya que nos indica que las especies deshidrogenantes de galio son mucho menos

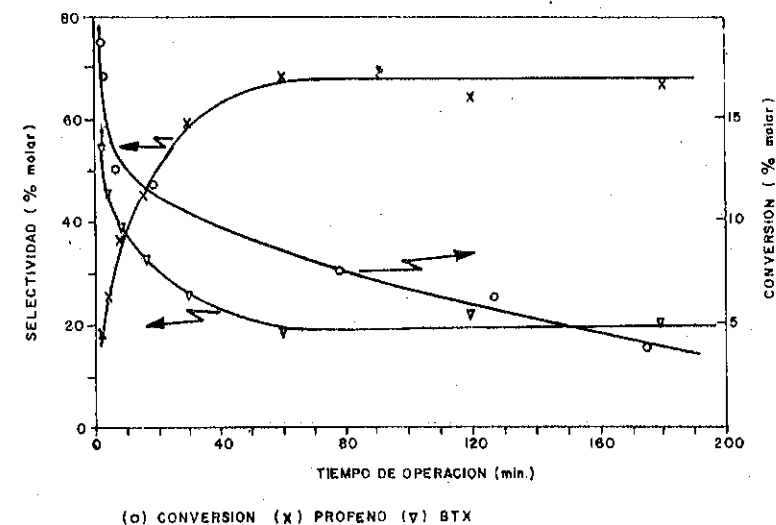


Figura 7. Evolución de la conversión y de los porcentajes molares de propeno y BTX en función del tiempo de operación para la transformación de propano sobre Ga/H-Beta^[24].

susceptibles al envenenamiento por coque que los sitios ácidos de la zeolita. La fuerte desactivación de estos sitios ácidos es la responsable de que, a isoconversión, Ga/H-Beta, a pesar de formar mucho más propeno, produzca mucho menos aromáticos que Ga/H-[Al]-ZSM-5 (Tabla 2).

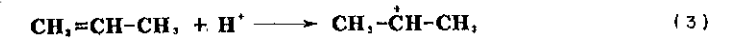
La imposibilidad de las especies de galio de oligomerizar olefinas indica claramente que en los catalizadores Ga/H-[Al]-ZSM-5 existe un efecto sinérgico entre dichas especies y los sitios ácidos de la zeolita. Ahora bien, puesto que los porcentajes en peso de galio en estos catalizadores son por lo general iguales o superiores a la cantidad necesaria para intercambiar todos los sitios ácidos de la zeolita y puesto que los sitios ácidos son necesarios, para estabilizar las reacciones de oligomerización, craqueo y muy probablemente de ciclización, todas o una gran parte de estas especies deshidrogenantes, no ocupan posiciones de intercambio sino que deben encontrarse muy probablemente bajo la forma de Ga₂O₃ y/o GaO(OH). Esto último es apoyado por los incrementos de actividad observados al agregar Ga₂O₃ a una zeolita H-[Al]-ZSM-5 (figura 5). Además, estudios recientes reportados por Kazansky^[25] y Yakerson^[26] indican que la concentración de grupos -OH no es afectada por el agregado de iones galio al soporte. Esto apoya lo dicho anteriormente sobre la naturaleza de las especies de galio.

2.2. Variación de selectividad.

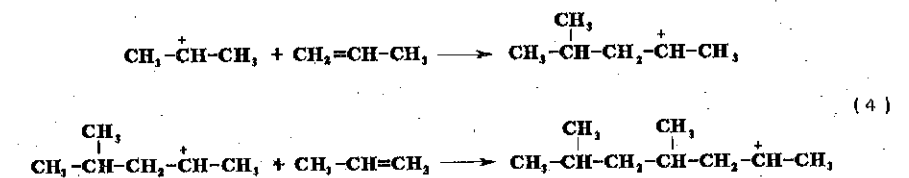
La introducción de galio en la zeolita ácida produce un incremento en la selectividad hacia productos aromáticos la cual es acompañada de una disminución en las fracciones C₁ y C₂ (figura 3). Ello también es observado en el caso de mezclas mecánicas^[22,23,27]. Esto indica que el galio debe participar en otras reacciones adicionales a la activación.

Para una reacción dada, los cambios de selectividad observados sobre diversos catalizadores dependen de las velocidades relativas de las diferentes etapas que conducen a los productos finales de reacción. Es por ello que la comprensión de dichas diferencias involucran el conocimiento del esquema de reacción.

Como se dijo anteriormente, el primer paso para la aromatización de alcanos ligeros es su deshidrogenación (etapas 1 y 1' de la figura 5). Las olefinas formadas se protonarán sobre los sitios ácidos Bronsted^[28]:

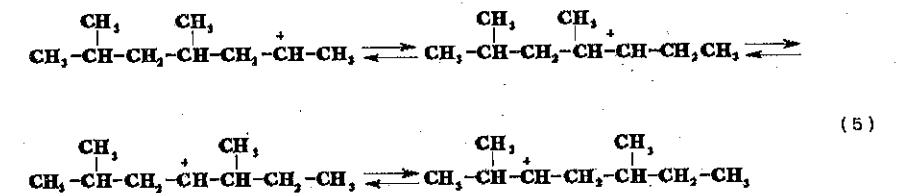


y posteriormente por reacciones de alquilación de olefinas se producirán oligómeros^[28-30].
Ejemplo:



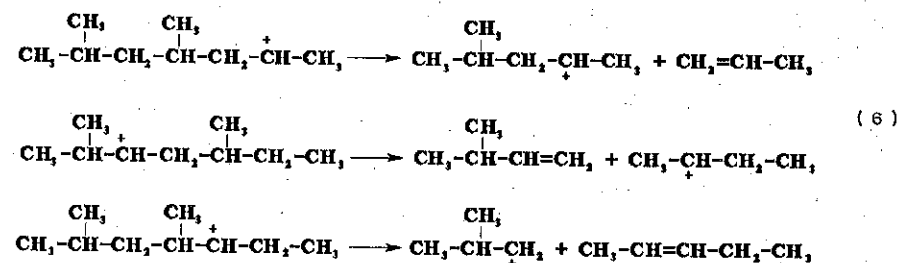
los cuales, una vez formados, pueden rápidamente isomerizarse entre sí a través de reacciones de transferencia de hidruros y de alquilos^[29,30].

Ejemplo:



Siendo la oligomerización reversible, el craqueo de estos oligómeros producirá productos livianos:

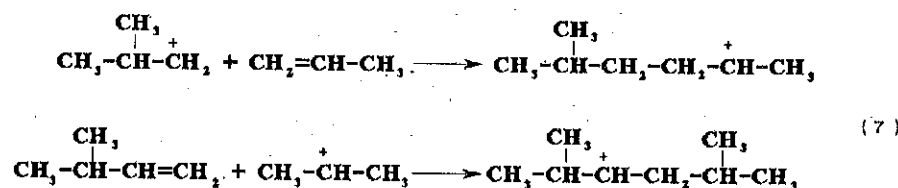
Ejemplos:



Esta rápida interconversión de olefinas ha sido puesta en evidencia por diversos autores^[29].

Los nuevos productos originarán, a su vez, nuevos oligómeros, por reacciones entre sí y con moléculas de propileno y etileno en fase gas o adsorbidos:

Ejemplos:



La deshidrogenación y/o posterior ciclización de los oligómeros provenientes de la reacción 7, seguida por reacciones de deshidrogenación conducirán a la mezcla de aromáticos^[28,31].

Sobre catalizadores ácidos, la aromatización se realiza por reacciones de transferencia de hidruros entre los oligómeros alifáticos y/o cíclicos y los carbocationes presentes en el medio reaccional, lo cual conduce a la formación de una cantidad importante de parafinas, entre ellas etano y propano^[16,28,31]. Como ejemplo, la figura 8 muestra el mecanismo de formación del tolueno sobre estos catalizadores.

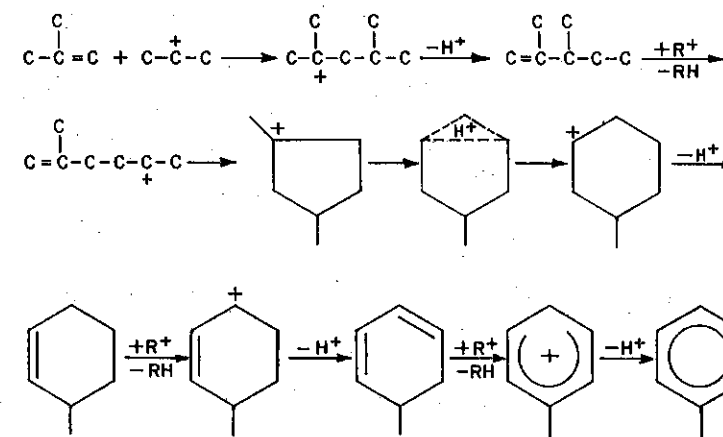


Figura 8. Mecanismo de formación del tolueno sobre catalizadores ácidos^[16].

A diferencia de la mayoría de los productos livianos de dos a cinco átomos de carbono, los cuales son productos de transición para la formación de aromáticos, el etano evoluciona en forma similar a los productos aromáticos (son productos secundarios que incrementan continuamente con el aumento de la conversión) (figura 3). Aunque Ono y col.^[21] sugieren que esta similitud indica que ambos productos provienen de las mismas especies intermediarias, no puede descartarse el hecho de que una gran parte del etano provenga de reacciones de transferencia de hidruros desde especies oligoméricas intermediarias hacia carbocationes C₂H₅⁺. Esta especie proveniente del craqueo del propano (reacción 1) es cinéticamente muy reactiva, por lo cual debe intervenir, preferencialmente, en las reacciones de transferencia de hidruros. El hecho de que el metano (la otra especie formada junto al etileno durante el craqueo del propano) incremente continuamente con la conversión (figura 3), apoya lo dicho anteriormente.

Si bien, los productos de reacción son básicamente los mismos (figura 3), hemos visto que la introducción de galio en una zeolita ácida incrementa considerablemente la producción

de aromáticos. El efecto de las especies de galio sobre la selectividad de la reacción está relacionada con su actividad deshidrogenante, la cual interviene no solamente en la deshidrogenación de propano sino también en la deshidrogenación de los intermediarios oligoméricos. Ello incrementa de manera considerable la velocidad de aromatización disminuyendo así las reacciones de craqueo de oligómeros.

Los resultados reportados por Meriaudeau y Naccache^[32] muestran que las especies de galio intervienen:

- en reacciones de deshidrogenación para formar di- y triolefinas a partir de especies oligoméricas olefinicas intermediarias, pudiendo ser los trienos rápidamente ciclizados a través de reacciones no catalíticas en fase gaseosa
- en reacciones de aromatización de intermediarios nafténicos.

Sin embargo, Gnep y col.^[22] encuentran que el Ga_2O_3 sólo es capaz de deshidrogenar naftenos. Según estos autores, la deshidrogenación de los intermediarios oligoméricos alifáticos se efectuará sobre los sitios ácidos del catalizador, a través de reacciones de transferencia de hidruros.

Nuestros resultados tienden a confirmar lo encontrado por Meriaudeau y Naccache^[32]. La Tabla 3 muestra que las distribuciones molares de productos aromáticos del propano (C_3), del n-hexano ($n-C_6$) y del ciclohexano (CC_6) sobre H-[Al]-ZSM-5 son muy similares. Lo mismo ocurre en el caso del n-heptano ($n-C_7$) y del metilciclohexano (MCC_6) sobre H-[Al]-ZSM-5. Sin embargo, mientras que la distribución de BTX de C_3 sobre Ga/H-[Al]-ZSM-5 es prácticamente la misma que sobre H-[Al]-ZSM-5, ella varía en el caso de los hidrocarburos líquidos. En efecto, la Tabla 3 muestra que la fracción del isómero aromático del hidrocarburo transformado es siempre superior en el catalizador bifuncional. La diferencia, pequeña en el caso de los hidrocarburos parafínicos, es muy importante para los naftenos. Nótese como la transformación de CC_6 y MCC_6 sobre Ga/H-[Al]-ZSM-5 favorece fuertemente la formación de benceno y tolueno respectivamente. Esto, acompañado con

TABLA 3. Distribución molar de productos aromáticos obtenida de la transformación de diversos hidrocarburos sobre catalizadores ácidos y bifuncionales. (T = 530°C; N_2 /hidrocarburo = 4; p = 1 bar; WWH = 2 h⁻¹). B: benceno; T: tolueno; X: C_8 aromáticos.

Reactivo	Rendimiento en BTX (% molar)	Distribución en H-[Al]-ZSM-5			Distribución en Ga/H-[Al]-ZSM-5		
		B	T	X	B	T	X
Propano	10	32	43	25	35	40	25
	18	35	42	23	37	40	23
n-Hexano	10	20	45	35	30	40	30
	35	28	45	27	40	38	22
Ciclohexano	10	28	45	27	74	19	7
	35	25	45	30	73	20	7
n-Heptano	10	14	45	41	14	52	34
	35	16	44	40	18	50	34
metilCiclohexano	10	17	45	38	28	62	12
	35	16	44	40	28	62	12

una muy baja producción de livianos^[33] indica que, durante la transformación de parafinas ligeras sobre Ga/H-[Al]-ZSM-5, una vez formados estos intermediarios nafténicos, estos son rápidamente transformados, por deshidrogenación, en sus respectivos isómeros aromáticos. Este hecho incrementa significativamente la fracción de BTX en detrimento de los productos livianos provenientes del craqueo de dichos intermediarios nafténicos, reacción ésta competitiva que se manifiesta de manera muy importante cuando la transformación se efectúa sobre catalizadores ácidos^[33]. La similitud en la distribución molar de productos aromáticos de C_3 , $n-C_6$ y CC_6 y de $n-C_7$ y MCC_6 obtenida sobre H-[Al]-ZSM-5 indica claramente que la aromatización directa de dichos hidrocarburos líquidos no se lleva a cabo sobre catalizadores ácidos sino que, la misma transcurre a través de un esquema reaccional que implica un craqueo previo antes de dar lugar a las reacciones de oligomerización, craqueo, reoligomerización, ciclización y deshidrogenación (figura 9)^[33].

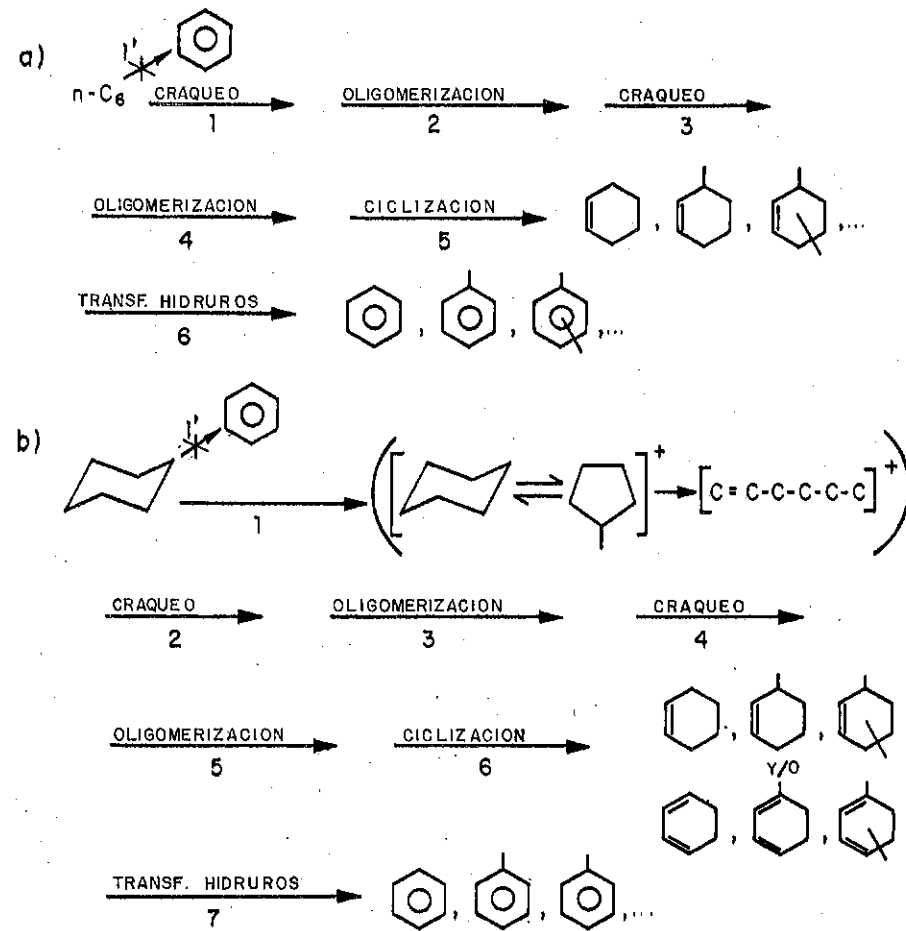


Figura 9. Esquemas de reacción de la transformación de n-hexano y ciclohexano sobre catalizadores H-ZSM-5^[39].

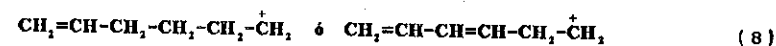
Finalmente debe señalarse que si bien el metano y el etileno continúan siendo productos primarios de reacción sobre Ga/H-[Al]-ZSM-5, ellos se forman en cantidades mucho menores que en el catalizador ácido. Ello no significa que la velocidad intrínseca del craqueo del propano sobre los sitios ácidos sea alterada. Lo que ocurre es, simplemente, que la velocidad de deshidrogenación del propano ha incrementado por el efecto catalítico de las especies de galio.

En base a lo anterior podemos concluir que, las especies de galio intervienen en todas las reacciones de deshidrogenación involucradas en el proceso de aromatización. Ello es responsable de la gran producción de H₂ y de los incrementos de actividad y selectividad en BTX. Los sitios ácidos, por su parte, catalizan las reacciones de oligomerización, craqueo y, muy probablemente, ciclización de los intermediarios olefínicos. La baja producción de H₂ en los catalizadores ácidos es debida a que las reacciones de deshidrogenación se efectúan por transferencia de hidruros. Esto último trae como consecuencia un incremento en la fracción de fragmentos parafínicos livianos.

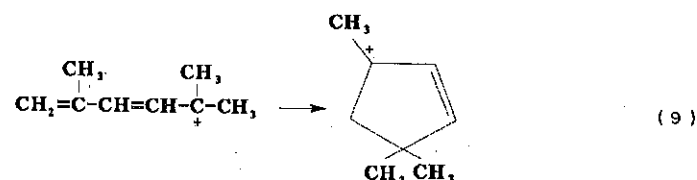
En relación con los productos aromáticos C₆-C₈, se observa, especialmente a bajas conversiones, que la velocidad de formación del tolueno es mucho mayor que la del benceno y la de los xilenos (figura 4). Como se dijo anteriormente, ello indica que el esquema de reacción no envuelve una simple dimerización de olefinas seguida de ciclización, ya que ello conduciría a una formación preferencial de benceno. La mayor producción de tolueno sugiere la existencia de una rápida interconversión de olefinas seguida de la formación de nuevos oligómeros, los cuales posteriormente, al ciclizarse y deshidrogenarse, darán lugar a la formación de la mezcla de aromáticos. Esta mayor velocidad de formación de tolueno muestra claramente que las etapas 3, 4 y 5 del esquema 1, son mucho más rápidas que la etapa 5'. Además, la formación de tolueno y xilenos en cantidades importantes, indica que las concentraciones de butenos y pentenos en el medio reaccionante deben ser relativamente importantes. Ello estaría de acuerdo con la existencia de intermediarios oligoméricos C₉, producto de la reacción de oligomerización de propano, los cuales se craquearían preferencialmente dando lugar a la formación de fragmentos C₄ y C₅^[30]. Como es de

esperarse, las reacciones de especies de cuatro y cinco átomos de carbono con propileno, conducirán a la formación de tolueno y xilenos. El hecho de que los aromáticos C_8 se formen más lentamente que el tolueno, puede asignarse a un craqueo secundario de las especies C_7 formadas. Otros factores pudieran explicar la mayor velocidad de formación de tolueno y xilenos con respecto al benceno^[34]:

- la ciclización directa a tolueno y xilenos de una cadena de seis miembros. Esto es poco probable para el benceno, ya que este requiere la formación de iones carbonios primarios:



- el mayor número de posibilidades que tienen los oligómeros C_7 y C_8 para ciclizar y la mayor estabilidad de los carbocationes involucrados en estas ciclizaciones. Por ejemplo, la formación de un anillo de cinco miembros puede efectuarse a partir de un ión carbonio terciario C_5 diolefínico:



mientras que el ión carbonio debe ser primario en el caso del benceno.

3. Naturaleza de las especies de galio catalíticamente activas en deshidrogenación.

Todas las evidencias presentadas anteriormente indican que en los catalizadores Ga/H-[Al]-ZSM-5 (preparados por intercambio y/o impregnación de una zeolita H-[Al]-ZSM-5) las

especies de galio catalíticamente activas en deshidrogenación son extraestructurales, muy probablemente del tipo Ga_2O_3 y/o $GaO(OH)$. Es decir, que él no se encuentra ni como Ga^{+3} (neutralizando cargas negativas netas de la estructura zeolítica), ni como galio tetraédrico estructural (producto de una galificación del soporte zeolítico aluminosilícico). Esto último ha sido recientemente corroborado a través de RMN de ^{71}Ga ^[35] y por las propiedades catalíticas de catalizadores H-(Ga)-ZSM-5 (en donde el galio ocupa posiciones tetraédricas estructurales)^[36] y Ga/H-(Ga)-ZSM-5 (preparado por intercambio y/o impregnación de H-(Ga)-ZSM-5 con Ga^{+3}). El galosilicato ácido, si bien presenta una actividad ligeramente inferior a su homólogo aluminosilícico (Tabla 4), muestra una selectividad muy similar (figura 10). Sin embargo, la introducción de galio extraestructural al galosilicato ácido produce fuertes incrementos en la actividad inicial que son muy similares a los aumentos observados al agregar galio a una zeolita H-[Al]-ZSM-5 (Tabla 4). Esto último confirma que las especies de galio catalíticamente activas en deshidrogenación son extraestructurales.

TABLA 4. Conversiones molares iniciales obtenidas de la transformación de propano sobre catalizadores ácidos y bifuncionales^[18].
($T = 530^\circ C$; $N_2/\text{propano} = 4$; $p = 1$ bar; $WWH = 2$ h⁻¹)

Catalizador	Conversión (% molar)
H-(Ga)-ZSM-5(30)	7
H-(Al)-ZSM-5(23)	12
Ga/H-(Ga)ZSM-5(30)	40
Ga/H-(Al)ZSM-5(23)	85

Las menores actividades de los galosilicatos ácido y bifuncional, respecto a sus homólogos aluminosilícicos son debidas a la menor acidez de los primeros^[34].

Aún cuando el catalizador bifuncional Ga/H-(Ga)-ZSM-5 es inicialmente más activo y selectivo en BTX, luego de su desactivación es menos selectivo que el catalizador ácido, H-(Ga)-ZSM-5^[18]. La menor selectividad a BTX de Ga/H(Ga)-ZSM-5 es debido a su fuerte

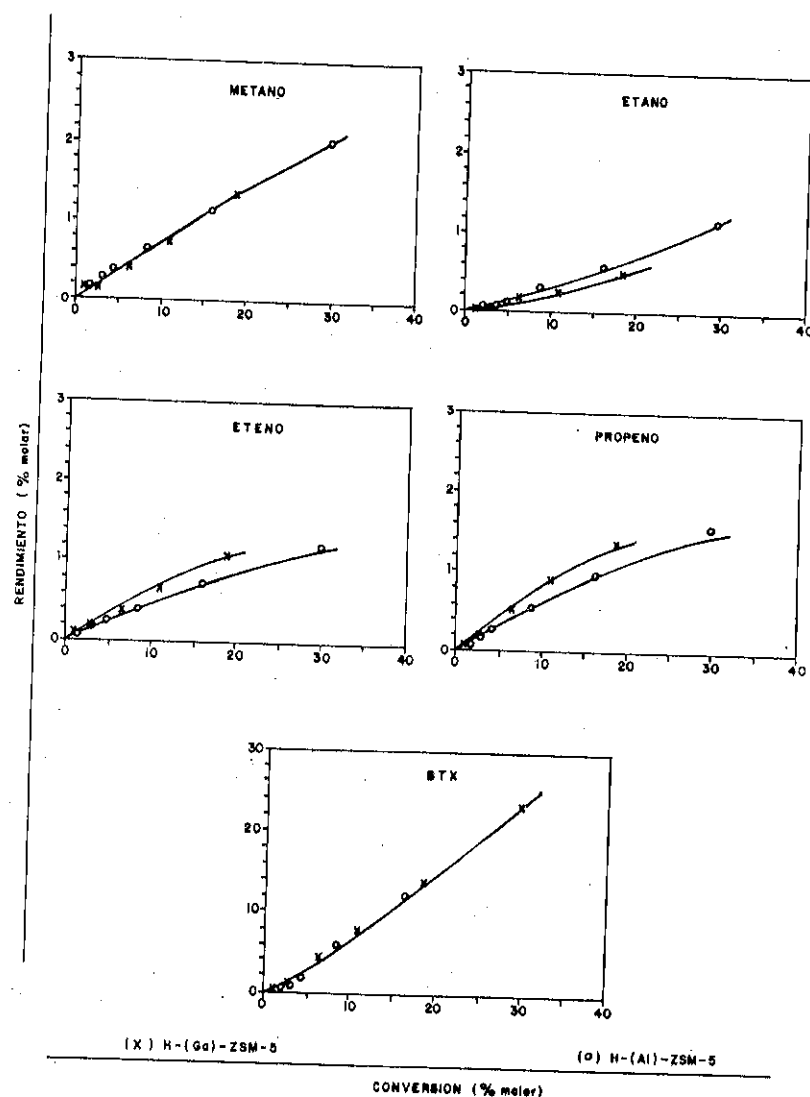


Figura 10. Evolución de los diversos productos de la transformación de propano sobre catalizadores H-[Ga]-ZSM-5 y H-[Al]-ZSM-5^[28].

desactivación por formación de coque sobre los sitios ácidos del catalizador^[18], lo cual disminuye de manera importante el número de sitios ácidos activos capaces de catalizar las reacciones de oligomerización de un número importante de intermediarios olefinicos formados por deshidrogenación sobre las especies activas de galio. Esto es confirmado por la existencia de una fracción de propileno relativamente importante presente en los productos de reacción, luego de la desactivación de Ga/H-(Ga)-ZSM-5^[18].

5. Referencias Bibliográficas.

- [1] S.M.SCICSERY, J. Catal., 17 (1970) 209-215.
- [2] S.M.SCICSERY, J. Catal., 17 (1970) 216-218.
- [3] S.M.SCICSERY, J. Catal., 17 (1970) 315-322.
- [4] S.M.SCICSERY, J. Catal., 17 (1970) 323-328.
- [5] S.M.SCICSERY, J. Catal., 18 (1970) 30-35.
- [6] S.M.SCICSERY, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18 (2) (1979) 191-196.
- [7] G.GIANNETTO, Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Ed. Innovación Tecnológica, Fac. Ingeniería UCV (1990).
- [8] N.Y.CHEN, U.S. Patent 27563 (1970).
- [9] J.CATTANACH, U.S. Patent 253942 (1971).
- [10] J.CATTANACH, U.S. Patent 3756942 (1972).
- [11] E.E.DAVIS y A.J.KOLOMBOS, Br. Patent 1561590 (1976).
- [12] J.A.JOHNSON, J.A.WEISZMANN, G.K.HILDER y A.H.P.HALL, NPRA Annual Meeting, San Antonio-Texas, 25-27 Marzo 1984. Paper AM-84-85.
- [13] J.R.MOWRY, D.C.MARTINDALE y A.H.P.HALL, Arab. J. Sci. Eng., 10 (1985) 367.
- [14] D.C.MARTINDALE, P.J.KUCHAR y R.K.OLSON, AICE Summer National Meeting, Denver-Colorado, 21-24 Marzo 1988.
- [15] P.C.DOOLAN y P.R.PUJADO, DeWitt Petrochemical Review Meeting, Houston-Texas, 29-30 Marzo 1989.
- [16] G.GIANNETTO, R.SCIAMANNA, J.PAPA y R.MONQUE, Informe Técnico INTEVEP, INT-02006,88 (1988).

- [17] O.V.BRAGGIN, A.V.PREOBRAZHENSKII y A.L.LIBERMAN, *Izv. Akad. Nank. SSSR; Ser. Khim.* (1974) 1670.
- [18] N.MORA y M.VILLAMIZAR, Trabajo Especial de Grado, Esc. de Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, 1989.
- [19] W.O.HAAG y R.M.DESSAU, en *Proceeding of the 8th International Congress of Catalysis*, Berlin, Dechema, 2 (1984) 305-316.
- [20] T.MOLE, J.R.ANDERSON y G.CREER, *Applied Catalysis*, 17 (1985) 141.
- [21] H.KITAGAWA, Y.SENDODA y Y.ONO, *J. Catal.*, 101 (1986) 12-18.
- [22] N.S.GNEP, J.Y.DOYEMET y M.GUISNET, en *Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders*, H.G.Karge and J.Weitkamp Eds., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam (1989) p. 153.
- [23] H.PINTO, N.MORA, M.VILLAMIZAR, R.SCIAMANNA, L.GARCIA, G.GIANNETTO y R.MONQUE, Informe Técnico INTEVEP (por publicarse).
- [24] M.RAUSSELL, R.SCIAMANNA, J.PAPA, L.GARCIA, G.GIANNETTO y R.MONQUE, Informe Técnico Intevep INT-02266,90 (1990).
- [25] V.B.KAZANSKY, L.M.KUSTOV y A.Yu.KHODAKOV, *Zeolites: Facts, Figures, Future*, P.A.Jacobs and R.A.Van Santen Eds., *Studies in Surface Science and Catalysis* 49, Elsevier, Amsterdam, 1989 parte B p. 1173.
- [26] V.I.YAKERSON, T.V.VASINA, L.I.LAFER, V.P.SYTNYK, G.L.DYKH, A.V.MARHOV, O.V.BRAGIN y Kh.M.MINACHEV, *Catalysis Letters* 3 (1989) 339.
- [27] V.KANAZIREV, G.L.PRICE y K.M.DOOLEY, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1990) 712.
- [28] M.L.POUTSMA, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, J.A.Rabo Ed., ACS Monograph 171, Am. Chem. Soc. Washington D.C., p. 437 (1976).
- [29] W.E.GARWOOD, *Intrazeolite Chemistry*, G.D.Sutcky y F.G.Dwyer Eds., ACS Symposium Series 218, Am. Chem. Soc., Washington D.C., (1983) p. 383-396.
- [30] S.BESSELL y D.SEDDON, *J. Catal.*, 105 (1987) 270-275.
- [31] N.S.GNEP, J.Y.DOYENET, A.M.SECO, F.R.RIBEIRO y M.GUISNET, *Applied Catalysis*, 35 (1987) 93.
- [32] P.MERIAUDEAU y C.NACCACHE, *J. Mol. Cat.*, 50 (1987) L-7.

- [33] G.GIANNETTO, J.A.PEREZ, R.SCIAMANNA, L.GARCIA, R.GALIASO y R.MONQUE, aceptado para su presentación en el XX Meeting ACS, Agosto 1991.
- [34] T.MOLE, J.R.ANDERSON y G.CREER, *Appl. Catal.*, 17 (1985) 141-154.
- [35] Z.GABELICA, R.MONQUE, R.GALIASO y G.GIANNETTO, a ser publicado.
- [36] G.GIANNETTO, L.GARCIA, J.PAPA, J.PEREZ, R.SCIAMANNA y R.MONQUE, *Actas de XII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Río de Janeiro, Vol. 1 p. 8 (1990).
- [37] C.T.W.CHU y C.D.CHANG, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 1569.



6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

ÍNDICE DE AUTORES

AUTOR	PÁG.
. ABOZEID, Abdulaziz I.	540
. AFONSO, Júlio C.	390
. ALDELA, Wagner	186
. ALMEIDA, Lucette	281
. ÁLVARO, Luiz F.	038
. ANDRADE, Heloysa M. C.	452
. ANTUNES, Augusto C.	379
. ARANDA, Donato A. G.	196
. ARAÚJO, Antônio S.	050, 109
. ARROYO, Pedro A.	009
. BALDANZA, Maria A. S.	400
. BARBIERI, Roberto S.	288
. BARBOZA, Marcelo S.	038
. BARTL, Peter E.	081
. BERRY, Ian G.	540
. BITTAR, Aziz	557
. BOAVENTURA, Jaime S.	359
. BONNEVIOT, Laurent	557
. BREYSSE, Michele	434
. BRITTO, Jalides M.	017
. BUENO, Amauri	338
. BUENO, José M. C.	338, 348
. BUFON, Regina	160
. BURCH, Robert	313
. CAMORIM, Vera L. D.	090, 119
. CARDOSO, Dilson	131, 582
. CARDOSO, Jari N.	390
. CARDOSO, Mauri J. B.	038, 081, 119
. CARMO, Lucia M. P.	371
. CARVALHO, Wagner A.	260
. CASTRO NETO, Edilberto A.	241
. CATTENOT, Martine	434
. CAVANI, Fabrizio	568
. CHAMBERLAIN, Oscar	038
. CIPRIANO, Cecília	001
. COLLINS, Carol H.	260
. CORREA, Anilza A. L.	498
. COSTA, Claudia L.	510
. COSTA, Stella R. R.	060
. COUTINHO, Fernanda M. B.	472, 482, 492

. COUTTO Fo., Odyr	472, 482
. CRUZ, Gilberto M.	169, 179
. CUNHA, David S.	169, 179
. DAMIANI, Daniel E.	462
. DIEGUEZ, Lidia C.	217, 230
. DUARTE, Maria A. I.	081, 119
. EON, Jean G.	323, 331
. FAHMY, Solange L.	186
. FALCÃO, Carlos O. B.	169, 179
. FARO JR., Arnaldo C.	424
. FERNANDES JR., Vaiter J.	050
. FERREIRA, José M. M.	038
. FIGUEIREDO, Renan T.	452
. FOLGUERAS-DOMÍNGUEZ, Servulo	379
. FONG, Chang L.	027
. FRANCO, Douglas W.	305
. FRANCO JR., Willibaldo A.	241
. FRETY, Roger	160, 196, 400, 412
. GANGEMI, Gian C.	207
. GIANNETTO, Giuseppe	595
. GOES, Evelyn F.	331
. GOMES, Walter A.	186
. GONZALEZ, Wilma A.	160, 371
. GÜENIN, Michele	371
. GUERRA, Sonia R.	001
. GUIMARÃES, Paulo R. B.	152
. GUSMÃO, Jorge	038, 081
. HENRIQUES, Cristiane A.	070
. HOFFMANN, Maria T.	305
. HORI, Carla E.	217
. JORDÃO, Elizabete	152, 445
. JUAN, Alfredo	462
. KALIAGUINE, Serge	557
. KINOSHITA, Sussumo	445
. KRAHEMBUHL, Carlos E. Z.	260
. LACHTER, Elizabeth R.	510
. LAM, Yiu Lau	038, 160, 371
. MACEDO, José C. D.	519
. MAGALHÃES, Denise S. N. T.	472, 482
. MARTINS, Maria R.	305
. MARTINS, Ruth L.	090, 119
. MENDES, Mario J.	152, 207, 445
. MERIAUDEAU, Paul	060
. MONTEIRO, Adriano L.	281
. MONTEIRO, José L. F.	009, 060, 070, 081
. MONTEIRO, Robson S.	230
. MORO, Celso C.	462
. MOTA, Claudio J. A.	027
. MOURA, Luiz F.	379
. MOURÉ, Gustavo T.	498

. MENEZES, Sonia M. C.	119
. NACCACHE, Claude	060
. NASCENTE, Pedro A. P.	141
. NASCIMENTO, Sonia C.	296
. NEIVA, Sonia M. C.	305
. NORONHA, Fabio B.	230
. OLIVEIRA, Paulo G. P.	323
. ON, Trong Do	557
. PASSOS, Fabio B.	196
. PAZINI, Aldacir	379
. POÇO, João G. R.	186
. PORTEFAIX, Jean L.	434
. REIS, Rubem C.	348
. RODARTE, Carla V.	288
. RODRIGUES, Maria T. M.	207
. ROSA, Ieda L. V.	099
. ROSA, Ricardo G.	269
. SAKAMOTO, Renata G.	186
. SAN GIL, Rosane A. S.	510
. SANTA MARIA, Luiz C.	492
. SANTOS, Eduardo N.	296
. SAYARI, Abdelhamid	557
. SCHMAL, Martin	060, 196, 217, 230, 390, 400, 412, 424
. SCHUCHARDT, Ulf F.	249, 260, 296
. SEREFIN, Marcus	281
. SERRA, Osvaldo A.	099
. SILVA, Maria I. P.	017
. SILVA, Maria S. M.	510
. SILVA, Victor L. S. T.	412
. SOARES NETO, Turibio G.	179
. SOMORJAI, Gabor A.	141
. SOUZA-AGUIAR, Eduardo F.	001, 009, 038, 099
. SOUZA, Guilherme L. M.	424
. SOUZA, Michele O.	269, 281
. SOUZA, Roberto F.	269, 281
. SPINACÉ, Estevam V.	249
. STUMBO, Alexandre M.	424
. SWARNAKAR, Ramdayal	313
. TAIT, Peter J. T.	540
. TRIFIRÒ, Ferruccio	568
. URQUIETA, Ernesto A.	131
. VAN HOVE, Michel A.	141
. VANNICE, M. A.	529
. VICENTINI, Geraldo	109
. VOLTA, Jean C.	323
. ZINNER, Klaus	109
. ZINNER, Léa B.	109
. ZOTIN, José L.	434



GRAFICA VITORIA LTDA.
RUA DA RELAÇÃO, 31 - CENTRO
TEL.: 221-2126
CEP 20231 - RIO DE JANEIRO-RJ



Instituto Brasileiro de Petróleo

Av. Rio Branco, 156 - 10º andar - Grupo 1035
20043 - Rio de Janeiro - RJ
Tel.: (021) 532-1610 - Telex: 2123184 TERR BR - Telefax: (021) 220-1596
