



7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

29 de setembro a 1º de outubro de 1993

Gramado - RS

VOLUME 1

CATÁLISE EM ZEÓLITAS
CATÁLISE EM ARGILAS
CATÁLISE EM METAIS
CATÁLISE POR ÓXIDOS

VOLUME 2

CATÁLISE HOMOGÊNEA/ORGANOMETÁLICOS SUPORTADOS
OUTROS
SESSÃO DE PAINÉIS
CATÁLISE EM ZEÓLITAS
CATÁLISE EM ARGILAS
CATÁLISE EM METAIS
CATÁLISE POR ÓXIDOS
CATÁLISE HOMOGÊNEA/ORGANOMETÁLICOS SUPORTADOS
OUTROS
CONFERÊNCIA PLENÁRIA



7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE
29 de setembro a 1º de outubro de 1993
Gramado - RS

ENTIDADES COLABORADORAS

O Instituto Brasileiro de Petróleo registra um agradecimento especial as empresas e entidades, abaixo relacionadas, que colaboraram para a realização deste evento.

- CNPq - CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO
- DEGUSSA/NEWTECHNOS
- FÁBRICA CARIOCA DE CATALISADORES - FCC
- FAPERGS - FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL
- FINEP - FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS
- FUNDAPET - FUNDAÇÃO DE APOIO À CIÊNCIA E TECNOLOGIA PETROQUÍMICA
- MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA - PROGRAMA RHAIE
- NITRIFLEX S/A
- PETROBRÁS - PETRÓLEO BRASILEIRO S/A
- PETROQUÍMICA TRIUNFO S/A
- PPH - COMPANHIA INDUSTRIAL DE POLIPROPILENO
- UFRGS - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

SEMINÁRIO Brasileiro de Catálise, 7. Gramado, 1993.

Anais. Rio de Janeiro, IBP/CAT, 1993.

2 v. ilust.

Conteúdo. - v.1. Catálise em zeólitas. - Catálise em argilas. - Catálise em metais. - Catálise por óxidos. - v.2. Catálise homogênea/organometálicos suportados. - Outros. - Sessão de painéis. - Catálise em zeólitas. Catálise em argilas. Catálise em metais. Catálise por óxidos. Catálise homogênea/Organometálicos suportados. - Outros. - Conferência Plenária.

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

C.D.D. 541.395



7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

VOLUME 2 TRABALHOS CIENTÍFICOS

CATÁLISE HOMOGÊNEA/ORGANOMETÁLICOS SUPORTADOS

	Pág.
TC-005 Estudo Cinético da Reação de Hidroformilação do Octeno-1, a Baixa Pressão, Catalisada pelo Complexo Binuclear de Ródio, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-t-Bu})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em Fase Homogênea E. Leandro de Oliveira, Ph. Kalck, R. Queau e J. Molinier	001
TC-006 Hidroformilação do Octeno-1 Catalisado por Complexo Binuclear de Ródio $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-t-Bu})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, em Fase Homogênea. Atividade e Seletividade E. Leandro de Oliveira, Ph. Kalck, R. Queau e J. Molinier	013
TC-106 Metátese da 10-Undecenonitrila Utilizando WCl_6 -PMHS como Sistema Catalítico Ione Maluf Baibich, Carla Kern e Henri Rudler	023
TC-012 $\text{WO}(\text{ONp})\text{Np}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$: Um Modelo de Sítio Ativo em Catalisadores Heterogêneos de Metátese de Olefinas Regina Buffon, Michel Leconte, Agnès Choplin e Jean-Marie Basset	031
TC-091 Cinética da Hidrólise da Sacarose pela Enzima Invertase Solúvel Rosângela Bergamasco, Gisela Maria Zanin e Flávio Faria de Moraes	042
TC-149 Optimización de la Actividad Esterificante de una Lipasa para la Obtención de Monoacilglicérols Gabriel Amaral e Maria Antonia Grompone	052
TC-049 Funcionalização de Monoterpenos Catalisada por Sistemas $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ - Brometo Maria de Fátima T. Gomes, Octavio A. C. Antunes, Tânia da Silva Ribeiro e Marcos Vinícius G. Pereira	065
TC-014 Influência Iônica do Catalisador no Cálculo dos Coeficientes de Atividade do Metanol: Eterificação de Isoamilenos em Resina Sulfônica Ricardo Luís Piccoli e Humberto R. Lovisi	073

TC-001	Estudo Comparativo de Catalisadores Ziegler-Natta com Suportes Obtidos a Partir de Adutos de $MgCl_2$	083
	Odyr do Coutto Filho, Roberto Barcala Haag, Noemi Tatzawa e Jaime Correia da Silva	
TC-002	Catalisadores Ziegler-Natta Suportados em Misturas Alumina/Cloreto de Magnésio para Síntese de Polietilenos Especiais	094
	Dellyo R. dos Santos Alvares, Jaime Correia da Silva, Noemi Tatzawa, Odyr do Coutto Filho e Roberto Barcala Haag	
TC-122	Uso de um Reator Contínuo a Pressão Atmosférica na Avaliação do Comportamento Catalítico do Sistema $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/Amberlyst-15/AlEt_3$ em Dimerização do Eteno	106
	Michèle Oberson de Souza, Roberto Fernando de Souza, Rafael Ughini Villarreal e Lucette Almeida	
TC-007	Síntese e Emprego do $[Pd(dmba)(PPh_3)_3]$ em Processos Catalíticos Envolvendo a N-Carbonilação Redutiva de Nitroarênos a Carbamatos e a Síntese de Derivados da Uréia	115
	Antonio Carlos Fávero Caires e Antonio Eduardo Mauro	
TC-127	Estudo dos Derivados da 1,1'-BIS(Difenilfosfina) Ferroceno em Reações de Transformação do Butadieno	124
	Annelise Engel Gerbase, Roberto Fernando de Souza, Luciana Detoni e Eduardo Joaquim de Souza Vichi	
TC-054	Oxidação Biomimética de Cicloexano com Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Sais de Cobre (II)	135
	Ricardo Pereira e Ulf Schuchardt	
TC-077	Estudo da Atividade Catalítica de Metaloporfirinas Halogenadas Ancoradas em Sílica Gel Funcionalizada	144
	Cynthia M. C. Prado, Hérica C. Sacco, Kátia J. Ciuffi e Yassuko Iamamoto	
TC-131	Oxidação do Álcool Benzílico com H_2O_2 Catalisada por Complexos de Níbio	154
	Célia Maria de Souza Batista e Elizabeth Roditi Lachter	
TC-115	Síntese e Caracterização de Aminas de Rutênio (II) com o Ligante 4,4'-Ditiodipiridina Ocluídas na Zeólita NaY	163
	Clélia Mara de Paula Marques, Douglas Wagner Franco e Rosemary Sanches	
TTC-123	Estudo da Reação de Dimerização de Eteno Catalisada pelo Complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$: Processo em Meio Homogêneo e com Catalisador Imobilizado sobre Resina Amberlyst-15	172
	Michèle Oberson de Souza, Roberto Fernando de Souza, Lucette Almeida e Marcus Seferin	

TC-125	Estudo do Efeito de Co-Catalisadores Tipo Alquilalumínio na Oligomerização do Propeno Induzida por Complexos Dicatiônico de Nível	180
	Roberto Fernando de Souza, Michèle Oberson de Souza, Sandra Einloft e Claudia do N. Wyrvalski	

OUTROS

TC-100	Reações de Etanol sobre Catalisador de Óxido de Ferro-Molibdênio Usando Baixa Razão Molar Oxigênio/Etanol	191
	João Guilherme Rocha Poço e Cláudio A. O. Nascimento	
TC-096	Gasificación Catalítica de Biomassa	202
	W. Diano, J. Bussi, J. Castiglioni, G. Lorenzo, A. Ono, A. Spósito e R. Rubino	
TC-022	Influência da Matéria Mineral na Reatividade de Coques Catarinenses	211
	Regina de F. P. M. Moreira e Eduardo Humeres	

SESSÃO DE PAINÉIS

CATÁLISE EM ZEÓLITAS

P-060	Estudo da Nucleação de Zeólita Y por Propriedades Texturais	223
	José Marcos Moreira Ferreira, Jorge Gusmão da Silva, Luiz Fernando de Souza Álvaro, Maria Gabriela S. S. Afonso, Felipe Schlemm e André Telles Ribeiro	
P-037	Rotas Reacionais na Reação de Condensação Aldólica da Acetona sobre Zeólitas Básicas	229
	Cláudia de Oliveira Veloso, José Luiz Fontes Monteiro, Júlio Carlos Afonso e Eduardo Falabella Souza-Aguiar	
P-120	Influência dos Ânions na Síntese da Zeólita ZSM-5	236
	Celeste C. Carvalho, Marcelo A. P. Silva, Mauri J. B. Cardoso e Dilson Cardoso	

CATÁLISE EM ARGILAS

P-019	Desempenho de Catalisadores de Craqueamento Contendo Hidróxido de Alumínio Precipitado sobre Metacaulim Desaluminizado	247
	José Carlos Duarte Macedo	

P-026	Estudo da Pilarização de Bentonitas com Al	254
	Sidnei Quezada M. Leite, Lídia C. Dieguez e Rosane A. S. San Gil	

CATÁLISE EM METAIS

P-021	Existência do Efeito SMSI em Catalisadores de Pd e Ru Suportados em MoO ₃ Empregados na Reação de CO/H ₂	262
	Celso Camilo Moro e Daniel Eduardo Damiani	
P-028	Interação Metal-Suporte Forte em Catalisadores de Pd Suportados em TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ e CeO ₂	274
	Marcelo Maciel Pereira, Fábio Bellot Noronha, Robson de Souza Monteiro, Lídia Chaloub Dieguez e Martin Schmal	
P-031	Influência da Preparação e da Concentração de CeO ₂ em Catalisadores de Pd/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	282
	Robson de Souza Monteiro, Fábio Bellot Noronha, Lídia Chaloub Dieguez, Martin Schmal e Sandra G. C. de Castro	
P-038	Efeito do In sobre as Propriedades do Catalisador Pt/Al ₂ O ₃	290
	Fábio B. Passos, Donato A. Aranda e Martin Schmal	
P-040	Interação Metal-Suporte Forte em Catalisadores de Platina Suportados em Nb ₂ O ₅ . Efeito na Desidrogenação do Ciclo-Hexano e na Hidrogenólise do Metilciclopentano	299
	Donato Alexandre Gomes Aranda, Martin Schmal, Fábio Barbosa Passos e Fábio Bellot Noronha	
P-045	O Efeito do SMSI na Reação de Hidrogenação do 1,3 - Butadieno em Catalisadores Bimetálicos Pd-Cu Suportados em TiO ₂	308
	M. M. Pereira, F. B. Noronha e Martin Schmal	
P-046	Influência da Taxa de Aquecimento, do Tempo e da Temperatura na Regeneração do Catalisador Pt-Sn	319
	Júlio C. Afonso, Martin Schmal e Roger Frety	
P-089	Comparação de Catalisadores Ir-Ru/Al ₂ O ₃ Preparados por Impregnações Sucessivas e por Coimpregnação	329
	Turibio Gomes Soares Neto, Aloisio Magela de Aguiar Cruz, Gerald Djegá-Mariadassou e Gilberto Marques da Cruz	
P-137	Preparação de Catalisadores Ni/SiO ₂ Usando o Método de Deposição-Precipitação. Correlação entre Propriedades Físico-Químicas e Atividade Catalítica	341
	Vera M. Martins Salim, Deborah Vargas Cesar, Martin Schmal e Roger Frety	

P-140	Forte Interação Metal-Suporte (SMSI) em Co/Nb ₂ O ₅ : Caracterização e Influência na Síntese de Fischer-Tropsch	349
	Rosenir R. C. M. Silva, Roger Frety e Martin Schmal	

P-086	Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores à Base de Rutênio: Influência do Solvente e do Suporte	361
	Francis Mertzweiler, Paulo Marcos Donate, Antonio José Gomez Cobo e Mário de Jesus Mendes	

CATÁLISE POR ÓXIDOS

P-050	Oxidação Desidrogenante do Propano. II - Estudos de Catalisadores VOx Suportados em MgO e Mg(OH) ₂	372
	Vanderléa de Souza, Paulo Gustavo Pries de Oliveira e Jean-Guillaume Eon	
P-053	Oxidação Desidrogenante do Propano. I) Caracterização por UV (DRS) e TPR de Polivanadatos de Magnésio	382
	Vanderléa de Souza, Paulo Gustavo Pries de Oliveira e Jean-Guillaume Eon	
P-087	Obtenção de Olefinas a Partir do Metano sobre Bário/Óxido de Lantânio	391
	José Geraldo A. Pacheco Filho, Ademir José Zattera, Jean-Guillaume Eon e Martin Schmal	
P-034	Cinética da Reação de Desidrogenação de Etilbenzeno	398
	Marcelo Cavaliere, Ayr Portilho Bentes Jr., José Luiz Fontes Monteiro e Marcos Wandir Nery Lobão	
P-101	Avaliação de Catalisadores de HTS Dopados com Alumínio ou Cromo	408
	Joséina Moutinho Tavares de Souza e Maria do Carmo Rangei	
P-108	Planejamento Seqüencial de Experimentos para a Discriminação de Modelos Cinéticos	418
	Javier Eduardo Meza Robayo, Everaldo Cesar da Costa Araújo e José Maria Corrêa Bueno	
P-136	Estudio de Conversión de Etanol en Dimetil Cetona Catalisada por Óxidos de Hierro	430
	Gerardo Iglésias, Rubén Sánchez, Carlos Diaz, Alberto Suzarte, Vera Maria Martins Salim e Katia Moniz da Silva	
P-143	Propriedades do Nb ₂ O ₅ Preparado por Precipitação via Complexação	438
	Wilma de Araújo Gonzalez, Lucia Maria Pires do Carmo e Yiu Lau Lam	

CATÁLISE HOMOGÊNEA/ORGANOMETÁLICOS SUPORTADOS

P-025	Síntese de Biotransformadores para Sacarificação e Fermentação Simultânea do Amido de Mandioca para Alcool	450
	Pagandai V. PannirSelvam	
P-055	Estudo da Viabilidade da Oxidação de p-Xileno a Ácido Tereftálico a Baixas Temperaturas	460
	Regiane L. Ambrósio, Dalmo Mandelli, Carol H. Collins e Ulf Schuchardt	
P-124	Estudo da Influência das Fosfinas na Reação de Dimerização do Propeno Catalisada pelo Complexo $[Ni(MeCN)_6](BF_4)_2$	470
	Roberto Fernando de Souza, Michèle Oberson de Souza e Katia da Silva Bernardo	
P-126	Polimerização do Fenilacetileno em Presença de $[Ni(MeCN)_6](BF_4)_2/AlEt_2Cl$: Estudo da Cinética da Reação e Propriedades do Produto	481
	Michèle Oberson de Souza, Roberto Fernando de Souza e Adriane Sambaqui Gruber	

OUTROS

P-035	Efeito da Diluição do Leito sobre a Estimativa de Parâmetros Cinéticos em Reatores de Leito Fixo	490
	Lindoal Domiciano Fernandes, José Carlos Pinto e José Luiz Fontes Monteiro	

CONFERÊNCIA PLENÁRIA

Zeólitas de Pequeno Tamanho de Cristalito: Síntese, Caracterização e Reatividade no Craqueamento Catalítico	499
Eduardo Falabella Sousa-Agular	

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO DO OCTENO-1, A BAIXA PRESSÃO, CATALISADA PELO COMPLEXO BINUCLEAR DE RÓDIO, $[Rh_2(\mu-S-t-Bu)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ EM FASE HOMOGÊNEA.

- E. LEANDRO DE OLIVEIRA¹
- Ph. KALCK, R. QUEAU e J. MOLINIER²

RESUMO

O estudo cinético da reação de hidroformilação do octeno-1, à baixa pressão, catalisada pelo complexo $[Rh_2(\mu-S-t-Bu)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ permitiu mostrar que as curvas de velocidade da reação em função do grau de avanço são extremamente sensíveis na sua forma complexa à composição da mistura gasosa H_2/CO , à concentração inicial do alceno e à concentração do precursor de ródio.

Um modelo empírico adaptado do modelo proposto por Chaudhari⁽¹⁾, para o complexo $[HRh(CO)(PPh_3)_3]$ assim como o mecanismo reacional, permitiu obter uma equação de velocidade levando em consideração experiências realizadas no laboratório.

ABSTRACT

The kinetic study of the low pressure hydroformylation reaction of oct-1-ene, catalyzed by the precursor $[Rh_2(\mu-S-t-Bu)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ has shown that plotting the rates versus conversions, curves of complex profiles were obtained. These profiles are very sensitive to the H_2/CO ratio and to the initial concentrations in alkene or in rhodium complex as well.

A rate law was written in an empirical approach adapted from that proposed by Chaudhari for $[HRh(CO)(PPh_3)_3]$. Similarly, a mechanism of the reactions which are rate-determining steps gave rise to a good correlation between the calculated and experimental curves.

1. INTRODUÇÃO

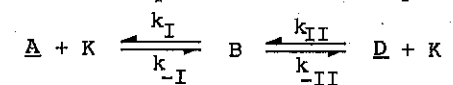
O objetivo principal do trabalho é estudar a cinética da reação de hidroformilação do octeno-1 catalisada pelo complexo binuclear de ródio, à baixa pressão e temperatura com vantagem do ponto de vista termodinâmico devido ao fato da reação ser fortemente exotérmica.

Nos processos catalíticos, os catalisadores são geralmente usados em pequenas quantidades, os complexos derivados ficarão também em concentrações fracas com relação aos reativos e aos produtos. Essas concentrações poderão ser muito importantes com relação ao precursor catalítico cuja a concentração ou a quantidade livre, constitui também um parâmetro desconhecido no mecanismo reacional.

¹ Universidade Federal do R. G. do Norte - Dep. Eng. Química - UFRN - Natal RN.

² INP-ENSCT-Laboratoire de Chimie des Procédés Equipe Catalyse
Chimie Fine - TOULOUSE - France.

Seja um reativo A que, sob a ação de um catalisador K , se transforma pelo intermediário do complexo B num único produto D .



Este esquema corresponde à isomerização catalítica.

Na hipótese de regime estacionário, a velocidade de formação do complexo é igual à velocidade de decomposição:

$$k_I C_A X_K + k_{-II} C_D X_K = (k_{-I} + k_{II}) X_B \quad (1-1)$$

Onde C_i é a concentração do reativo ou do produto formado.

A velocidade global é a velocidade resultante dos processos antagonistas numa etapa qualquer:

$$v = k_I C_A X_K - k_{-I} X_B = k_{II} X_B - k_{-II} C_D X_K \quad (1-2)$$

transformando para obter a concentração do intermediário, tem-se que:

$$X_B = X_K (k_I C_A + k_{-II} C_D) / (k_{-I} + k_{II}) \quad (1-3)$$

Substituindo (1-3) na equação (1-2), obtém-se:

$$v = X_K (k_I k_{II} C_A - k_{-I} k_{-II} C_D) / (k_{-I} + k_{II}) \quad (1-4)$$

De maneira que a concentração livre X_K é igual à concentração total menos a quantidade comprometida no complexo:

$$C_K - X_B = X_K$$

onde, a partir da relação (1-3),

$$X_K = C_K \frac{k_{-I} + k_{II}}{k_{-I} + k_{II} + k_I C_A + k_{-II} C_D}$$

que obtém-se,

$$v = C_K \frac{k_I k_{II} C_A - k_{-I} k_{-II} C_D}{k_{-I} + k_{II} + k_I C_A + k_{-II} C_D} \quad (1-5)$$

Esta expressão de velocidade difere da forma precedente (1-4) pela presença de dois termos suplementares no denominador, traduzindo-se o efeito que parte do catalisador se encontra sob forma de complexo com o reativo ou com o produto da reação⁽²⁾.

A expressão da velocidade de uma reação catalítica homogênea ou heterogênea, a primeira hipótese seria admitir que a velocidade de reação, é dada pelo produto das concentrações:

$$v = K C_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma \quad (1-6)$$

ou mais convenientemente, para as espécies no estado gasoso,

$$v = K_p P_A^\alpha P_B^\beta P_C^\gamma \quad (1-7)$$

onde, K e K_p são as constantes de velocidades definidas em termos de

concentrações C_j e de pressões parciais P_j , respectivamente, e α , β e γ são as ordens de reação em relação a espécie j . Ajustando-se os resultados experimentais à equação (1-7), obtém-se ordens de reação fracionadas cujos valores são dependentes da temperatura e das pressões parciais⁽³⁾. Embora útil para especulação sobre efeito das variáveis experimentais, a expressão (1-7) pode ser aplicada apenas dentro das condições experimentais próximas das que estão na base dos resultados analíticos.

Nas análises cinéticas dos fenômenos químicos, é a velocidade de reação que constitui a grandeza significativa. Ela se define, no caso mais geral, como a variação do número de moléculas de uma espécie química qualquer em função do tempo, disparição do reagente ou aparição do produto.

$$v = - dN/dt \quad (1-8)$$

onde N é o número de moles, da espécie, apresentada no instante t (o sinal negativo traduz a escolha do reativo como a espécie medida). Mas é mais indicada a velocidade específica (v) ou seja o número de moléculas do reativo transformado por unidade de tempo e por unidade de volume. A velocidade exprime então, a variação da concentração em função do tempo.

$$v = - dC/dt \quad (1-9)$$

Onde, a concentração instantânea é a relação de N e de volume v . Em caso geral, pode-se escrever:

$$v = - \frac{dC}{dt} = - \frac{1}{v} \cdot \frac{dN}{dt} + \frac{N}{v^2} \cdot \frac{dv}{dt} \quad (1-10)$$

O termo $(N/v^2 \cdot dv/dt)$ traduz a influência da variação do volume durante a reação. Em caso particular a transformação é realizada em fase gasosa à volume constante ou em solução diluída, este termo pode ser desprezado e a velocidade é definida por:

$$v = - [(1/v) \cdot dN/dt] \quad (1-11)$$

A descrição da evolução de um sistema químico necessita o conhecimento de uma das relações existentes entre a velocidade de transformação, o tempo de reação e a composição da mistura reacional [$v=f(t)$, $v=f(C)$, $C=f(t)$]. No caso de modelagem de uma reação química sob forma de equações matemática, a expressão da velocidade experimental é a seguinte:

$$v = f(C_A, C_B, \dots) \quad (1-12)$$

onde C_A e C_B são as concentrações de cada componente do meio reacional. A partir de todos os valores experimentais desta função, a

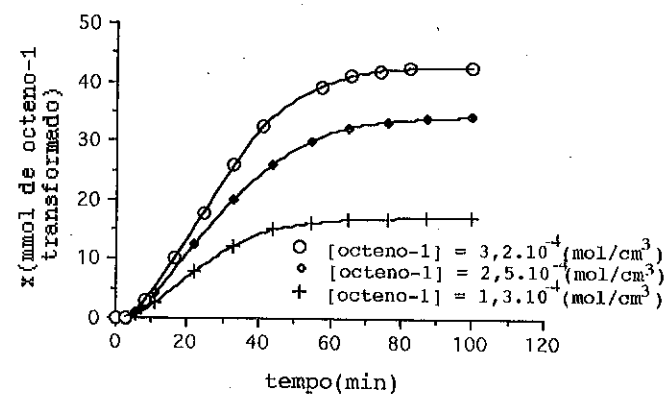


Figura 2-1. Influência da concentração inicial do octeno-1 sobre sua consumação em função do tempo.

Condições dos ensaios: [cat.] = $6,56 \cdot 10^{-7}$ mol/cm³; T = 80°C; P_{tot.} = 5 bar P/RH = 10; H₂/CO = 1; V_{liq.} = 160 cm³; tolueno = 150 cm³.

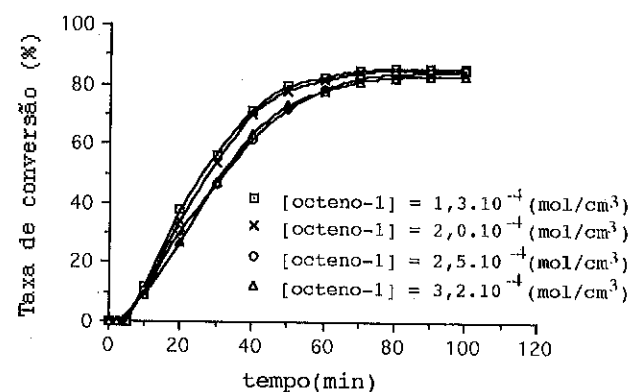


Figura 2-2. Influência da concentração do octeno-1 sobre a taxa de conversão em função do tempo.

Estas curvas, figuras 2-1, 2-2 e 2-3, tem na realidade a forma esperada caracterizando globalmente a influência positiva sobre o funcionamento do sistema catalítico.

A figura 2-4 mostra que a velocidade de reação diminui consideravelmente quando a temperatura passa de 80°C à 30°C. Sobre todas as curvas um período de indução se manifesta antes da reação atingir o regime estacionário. A alta temperatura, após este período de indução, a velocidade de reação não é constante, o que é característico da reação de hidroformilação.

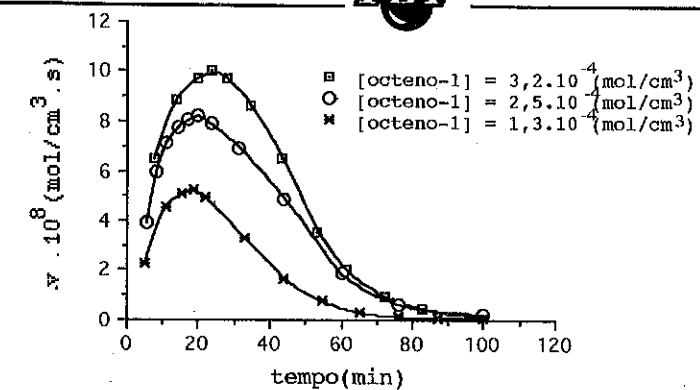


Figura 2-3. Influência da concentração inicial do octeno-1 sobre a velocidade de reação em função do tempo.

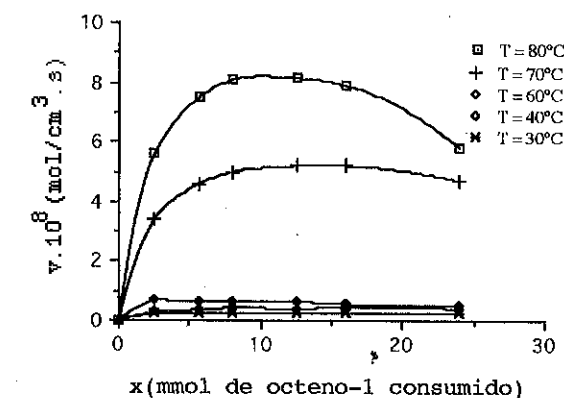


Figura 2-4. Influência da temperatura sobre a velocidade de reação em função da quantidade do octeno consumido.

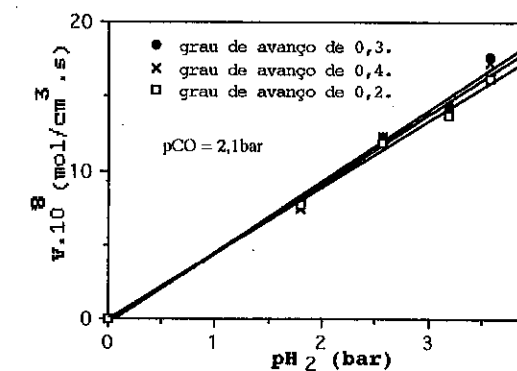
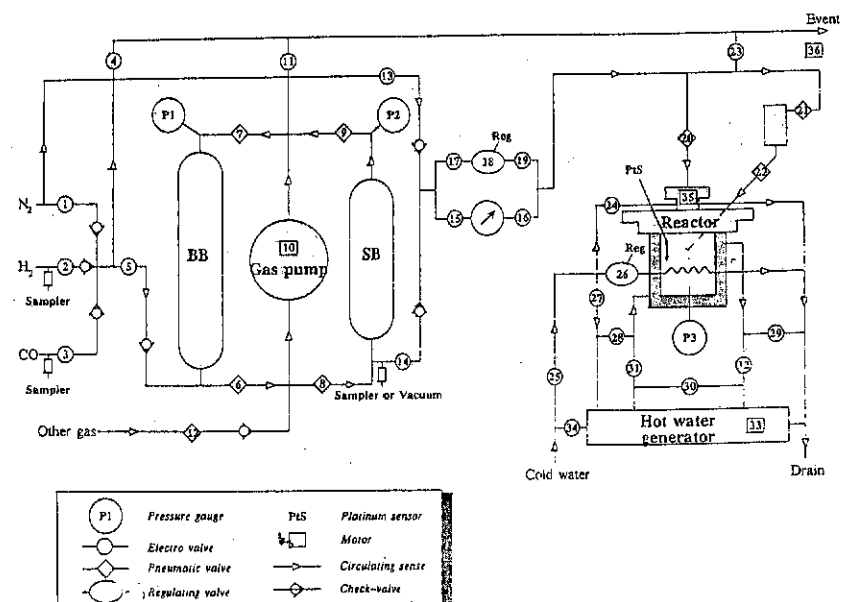


Figura 2-5. Influência de p_{H_2} em função da velocidade de reação.

utilização de um programa informático adaptado, permite estabelecer os parâmetros da equação matemática correspondente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A instalação experimental, esquema 2-1, é descrita nas referências (4), (5) e (9).



Esquema 2-1.

O catalisador foi preparado segundo a técnica citada no trabalho que será apresentado no 7º Seminário-IBP-Ref.TL'006 e referência (5).

Os ensaios catalíticos com o complexo binuclear de ródio, $[Rh_2(\mu-S-t-Bu)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$, foram realizados em função dos diferentes parâmetros: concentração inicial do octeno-1, concentração do complexo de partida, pressão total, variação da relação H_2/CO e temperatura.

Tomando como base trabalhos anteriores^(6,7,8), foram estudados os efeitos da concentração do catalisador e do octeno-1, assim como as influências das pressões parciais de hidrogênio e de monóxido de carbono às temperaturas de 30° à 80°C. As figuras (2-1), (2-2) e (2-3) mostram respectivamente, a influência da concentração inicial do octeno-1 sobre sua consumação, sobre a taxa de conversão e sobre a velocidade de reação em função do tempo.

As figuras 2-5, 2-6 e 2-7, mostram os efeitos das pressões parciais de H_2 e de CO sobre a velocidade de reação. Observam-se que o monóxido de carbono, assim como, o hidrogênio à alta pressão tem um efeito inibidor sobre a reação.

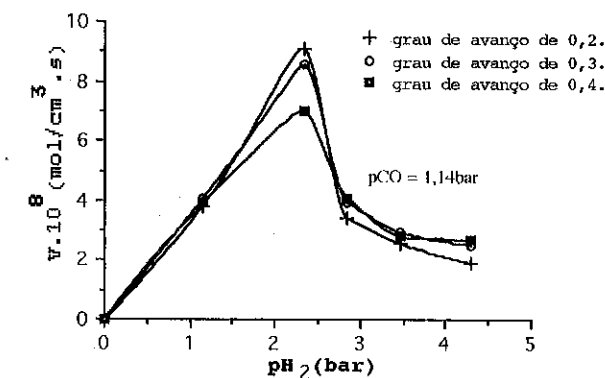


Figura 2-6. Influência da pressão parcial de hidrogênio em função da velocidade de reação..

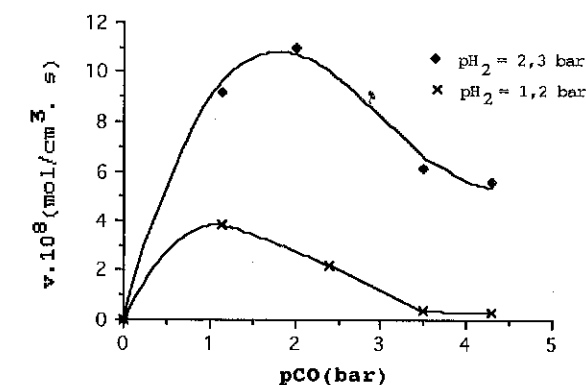


Figura 2-7. Influência de pH_2 sobre a velocidade de reação em função de pCO .

A partir destes resultados, foram determinadas as ordens de reação em relação ao octeno em função do tempo, a concentração inicial do catalisador, as pressões parciais de hidrogênio e de monóxido de carbono e as constantes de velocidade aparentes. Utilizando para estes cálculos, método de isolamento de Ostwald⁽⁵⁾. E a energia de ativação foi calculada a partir da expressão de

Arrhenius, $K = K_0 e^{-E/RT}$. Onde "E" representa a energia de ativação, K_0 é designado por constante de ativação à temperatura infinita ($1/T = 0$). Os resultados destes parâmetros cinéticos são mostrados na tabela 2-1.

Ordem de reação em relação a			
octeno	H ₂	CO	[Rh ₂ (μ-S-tBu) ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂]
1	1	1 à -1 0,5 à -1	1
constante de velocidade aparente em relação a			
octeno-1	H ₂	CO	[Rh ₂ (μ-S-tBu) ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂]
4,47 . 10 ⁸ (s ⁻¹)	1,53 . 10 ⁸ (s ⁻¹)	1,60 . 10 ⁸ (s ⁻¹)	0,1 . 10 ⁸ (s ⁻¹)
Energia de ativação			
15 kcal/mol			

Tabela 2-1.

3. ESTUDO CINÉTICOS E DISCUSSÃO

Foram determinados os parâmetros cinéticos utilizando-se o método da caixa preta. Neste caso, a única informação utilizada é a relação entre os dados de entrada e saída da caixa preta da qual se desenvolve a reação. O modelo cinético escolhido foi uma equação de velocidade análoga à equação de Chaudhari⁽¹⁾.

$$v = \frac{K[H]_2[CO][cat][octeno]}{(1 + K_B [CO])^a (1 + K_D [octeno])^b} \quad (3-1)$$

Onde as concentrações de hidrogênio, [H₂], e monóxido de carbono, [CO] foram determinadas a partir da lei de Henry:

$$K_A = P_A/x_A \quad (3-2)$$

onde K_A = constante de Henry

P_A = pressão parcial do componente A

x_A = fração molar do componente A em solução.

No tratamento de dados o método dos mínimos quadrados foi utilizado. Os resultados de velocidades experimentais determinadas

para um grau de avanço de 0,2 e as velocidades calculadas pela equação 3-1, são mostrados na tabela 3-1.

Ensaio	pH ₂ (bar)	pCO (bar)	[octeno-1] x 10 ⁴ (mol/cm ³)	[Cat.] x 10 ⁷ (mol/cm ³)	V _{exp.} x 10 ⁸ (mol/cm ³ .s)	V _{cal.} x 10 ⁸ (mol/cm ³ .s)
1	1,85	1,85	2,5	6,56	8,25	8,21
2	1,85	1,85	1,25	6,56	4,8	4,78
3	1,85	1,85	2,0	6,56	7,0	6,96
4	1,85	1,85	3,2	6,56	9,6	9,76
5	1,85	1,85	2,5	1,61	1,8	2,05
6	1,85	1,85	2,5	0,82	0,81	1,03
7	3,58	2,1	2,5	6,56	16,25	16,08
8	3,2	2,1	2,5	6,56	13,7	14,37
9	1,85	2,1	2,5	6,56	8,2	8,31
10	2,3	2	2,5	6,56	11	10,29
11	2,3	1,15	2,5	6,56	9,2	9,2
12	2,56	2,1	2,5	6,56	11,7	11,5

Tabela 3-1.

Parâmetros: $a=1,8$; $b=0,8$; $k=1,4807 \cdot 10^{13}$ [(cm³.mol⁻¹)³]; $K_B=5.565 \cdot 10^4$ (cm³/mol); $K_D=2,12 \cdot 10^3$ (cm³/mol); $\phi_{min}=1,17 \cdot 10^{-16}$; soma da diferença ao quadrado.

Os resultados teóricos e experimentais em função dos diferentes parâmetros são mostrados nas figuras (3-1), (3-2) e (3-3):

Da figura 3-1, constata-se que os dois modelos, teórico e experimental, correspondem entre si. Nestas condições a velocidade aumenta com a concentração do octeno-1 de maneira não linear, ou seja, a velocidade de reação é inibida. Esta inibição é provavelmente devida a formação de um complexo menos ativo na hidroformilação.

A velocidade de reação, figura 3-2, aumenta com a pressão parcial de hidrogênio até um certo valor, a partir deste valor ela diminui. Para definir o modelo cinético, consideramos os resultados experimentais mostrados na figura 2-5, que representa a velocidade em função da pressão parcial de hidrogênio para um grau de avanço de 0,2

e comparamos com o modelo calculado. De modo que, as duas retas são superpostas.

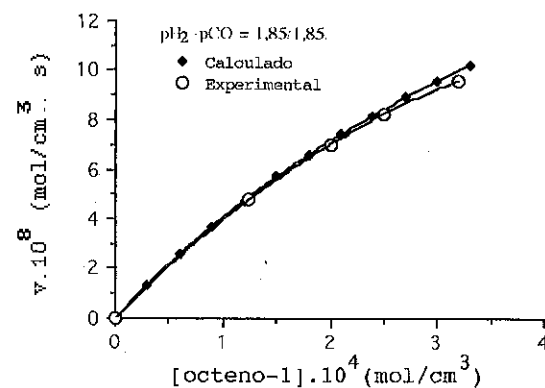


Figura 3-1. Variação da velocidade e reação em função da concentração inicial do octeno-1.

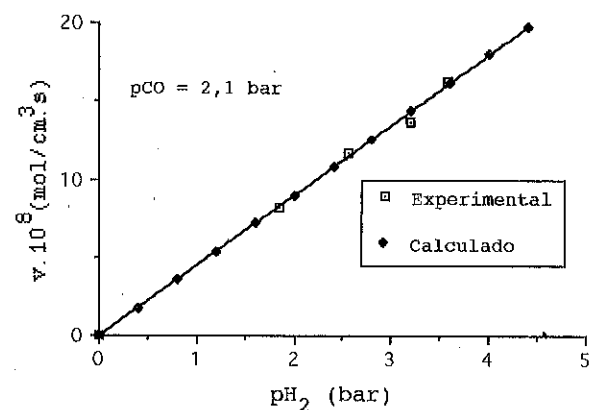


Figura 3-2. Variação das velocidades experimentais e calculadas em função da pressão parcial de hidrogênio.

Analisando as curvas da figura 3-3, remarcamos que o nosso modelo cinético é válido até a relação $pCO/pH_2=1$. Depois desta relação, o modelo não obedece os valores experimentais.

Para explicar a inibição devido ao monóxido de carbono, propomos o esquema 3-1, a formação da espécie D_0 inativa.

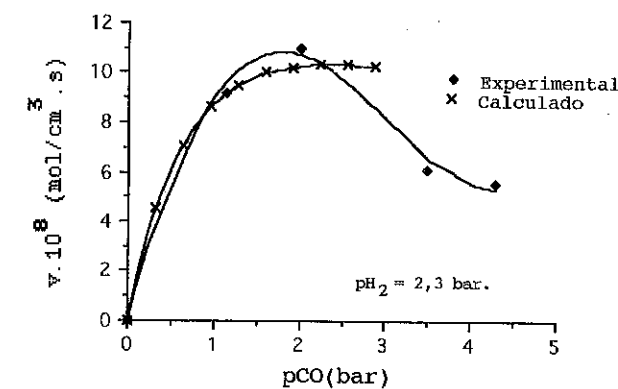
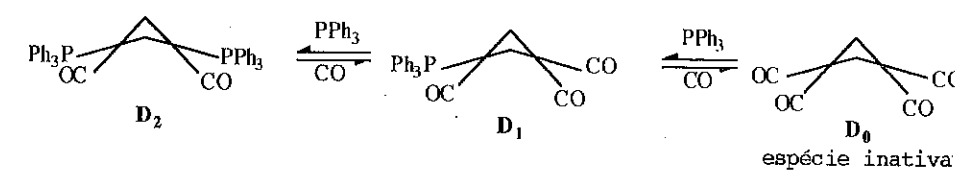


Figura 3-3. Variação das velocidades experimentais e calculadas em função da pressão parcial de monóxido de carbono.



$$K_1 = \frac{[D_1] [PPh_3]}{[D_2] [CO]}$$

$$K_2 = \frac{[D_0] [PPh_3]}{[D_1] [CO]} = \frac{[D_0] [PPh_3]^2}{K_1 [D_2] [CO]^2}$$

$$[D_0] = K_1 K_2 [D_2] \frac{[CO]^2}{[PPh_3]^2}$$

Esquema 3-1.

4. CONCLUSÃO

O estudo cinético de hidroformilação do octeno-1 catalisado pelo complexo $[Rh_2(\mu-S-t-Bu)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ utilizando o método da caixa preta, permitiu concluir que o modelo teórico descreve corretamente a experiência em relação ao octeno-1 e ao hidrogênio. Em relação ao monóxido de carbono, o modelo é válido até um valor de $CO/H_2=1$. Portanto, podemos concluir que o modelo está de acordo, dentro das condições limites.

5. NOMENCLATURA

[cat.]	: catalisador
D ₀	: [Rh ₂ (μSR) ₂ (CO) ₄]
D ₁	: [Rh ₂ (μSR) ₂ (CO) ₃ (PPh ₃)]
D ₂	: [Rh ₂ (μSR) ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂]
*FR	: Frequência de rotação
PPh ₃	: trifenilfosfina
pH ₂	: pressão parcial de hidrogênio
pCO	: pressão parcial de monóxido de carbono
RR	: rendimento relativo
tBu	: terciobutil
TT	: taxa total

6. REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

- 1). DESHPANDE, R.M. and CHAUDHARI, R.V., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 1996 (1988).
- 2). BENSON, D., Introduction aux mécanismes des réactions inorganiques en solutions, Masson et Cie., Ed. Paris, (1972).
- 3). PERRY, R.H., CHILTON, C.H., KIRKPATRIK, S.D., Chemical - Engineer's Handbook, McGraw Hill Book Company, 5^a ed. (1973).
- 4). GAYE, M.L., KALCK, Ph., QUEAU, R., SEREIN-SPIRAU, F., "Realisation d'une Unité Automatisée d'Hydroformylation". Laboratoire de Catalyse et Chimie Fine. ENSCT (1987). Compte rendu de contrat à l'Innovation de l'ANVAR, 26-02-1985.
- 5). OLIVEIRA, Edson Leandro, Tese de Doutorado, INP - Toulouse França.
- 6). FRANCES, J.M., Thèse de Docteur Ingenieur, INP-Toulouse (1983).
- 7). ESCAFFRE, P., Thèse de Doctorat INP-Toulouse France (1986).
- 8). GAYE, M.L., Thèse de Doctorat INP-Toulouse France (1987).
- 9). OLIVEIRA, E.L., KALCK, Ph., QUEAU, R., MOLINIER, J., Hidroformilação do octeno-1 à baixa pressão, trabalho que será apresentado no 7º Seminário Brasileiro de Petróleo - Gramado R.G. do SUL.
- 10). HORAK, J. and PASEK, J. Desing of Industrial Chemical reactors from laboratory, Heyden, (1978).
- 11). BENSON, S.W., "The Foundations of Chemical Kinetics", McGraw - Hill Book Company Inc., N. York, (1960).

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

HIDROFORMILAÇÃO DO OCTENO-1 CATALISADO POR COMPLEXO BINUCLEAR DE RÓDIO [Rh₂(μ-S-t-Bu)₂(CO)₂(PPh₃)₂], EM FASE HOMOGENEA. ATIVIDADE E SELETIVIDADE.

. E. LEANDRO DE OLIVEIRA¹
 . Ph. KALCK, R. QUEAU e J. MOLINIER²

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar a atividade catalítica e a seletividade dos produtos da reação de hidroformilação de octeno-1 catalisada pelo complexo binuclear de ródio [Rh₂(μ-S-t-Bu)₂(CO)₂(PPh₃)₂], em fase homogênea. Estes resultados são comparados a outros obtidos com o complexo mononuclear de ródio [Rh(CO)(PPh₃)₃]⁽¹⁾. Constatou-se que o complexo binuclear é consideravelmente mais ativo do que o complexo mononuclear na hidroformilação de alcenos à baixa pressão. Por outro lado o complexo binuclear retarda a reação no seu início (período de indução), o que não acontece quando a mesma é processada com o complexo mononuclear.

ABSTRACT

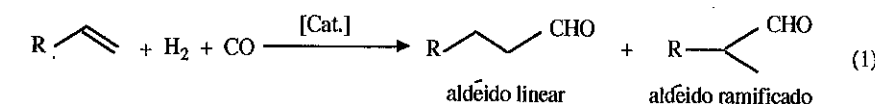
In this work we have studied the catalytic activity and the selectivity of the products from the hydroformylation reaction of octeno-1 catalyzed by the dinuclear rhodium complex [Rh₂(μ-S-t-Bu)₂(CO)₂(PPh₃)₂] in the homogeneous phase.

We have compared our with others results that were obtained using the mononuclear complex of rhodium [Rh(CO)(PPh₃)₃] and it was observed that the dinuclear complex is considerably more active than mononuclear complex at low pressures.

When this reaction takes place the dinuclear complex have shown an induction period indicating slow reaction in the initial period.

1. INTRODUÇÃO

A reação de hidroformilação, descoberta em 1938 por ROELEN⁽²⁾ permite transformar alcenos em aldeídos na presença de hidrogênio e monóxido de carbono e de um catalisador, segundo a equação (1):



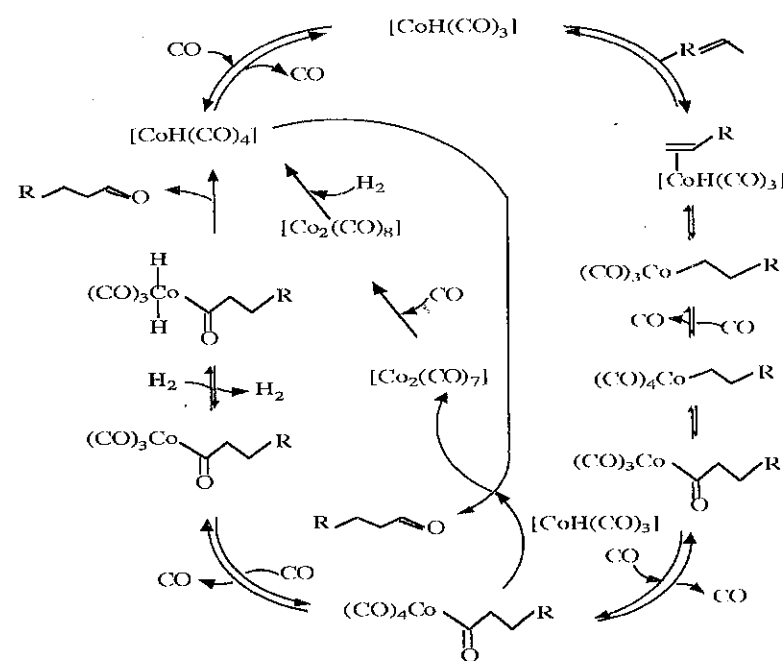
¹ Universidade Federal do R. G. do Norte - Dep. Eng. Química - UFRN - Natal RN.

² INP-ENSCT-Laboratoire de Chimie des Procédés Equipe Catalyse Chimie Fine - TOULOUSE - France.

A reação é fortemente exotérmica e libera cerca de 28 kcal/mol⁽¹⁾, utilizando o complexo mononuclear de ródio $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, e cerca de 15 kcal/mol quando o catalisador da reação é o complexo binuclear de ródio, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-t-Bu})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Vários metais de transição catalisam a reação de hidroformilação, como por exemplo o cobalto, o ródio, a platina, o rutênio, o paládio, etc. Mas somente os complexos à base de cobalto e de ródio são usados industrialmente.

Em 1960, HECK E BRESLOW⁽³⁾, propuseram um ciclo catalítico onde o mecanismo reacional foi deduzido das observações feitas sobre o complexo à base de cobalto, (esquema 1-1).



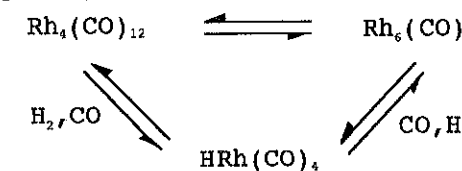
Esquema 1-1.

As diferentes etapas deste mecanismo foram estabelecidas tomando como base uma série de modelos reacionais. Os autores consideram os estudos cinéticos e os resultados obtidos em espectrometria infra-vermelha nas condições de pressão e temperatura de trabalho. Os resultados cinéticos da hidroformilação com o complexo $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ e com o complexo $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ estão resumidos na tabela 1-1.

Resultados	Complexos	
	$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$
ordem de reação em relação ao alceno	1	0 - 1
ordem de reação em relação ao alceno H_2	1	0,5 - 1
ordem de reação em relação ao metal	0,5 ($P_{\text{CO}} = 10 - 15 \text{ atm}$) 1 ($P_{\text{CO}} = 100 \text{ atm.}$)	0,25 - 1
ordem de reação em relação ao CO	> 0 ($P_{\text{CO}} < 10 \text{ atm}$) - 1 ($P_{\text{CO}} > 10 \text{ atm}$)	> 0 ($P_{\text{CO}} < 40 \text{ atm}$) - 1 ($P_{\text{CO}} > 40 \text{ atm}$)
energia de ativação aparente	24 - 35 kcal/mol	27 kcal/mol

Tabela 1-1. Parâmetros cinéticos da reação de hidroformilação de alcenos com o cobalto e com o ródio carbonila⁽⁴⁾.

OSBORN⁽⁵⁾, SLAUGH e MULLINEAUX⁽⁶⁾ mostraram que os complexos simples de ródio carbonila são ativos à altas pressões e altas temperaturas. Este fato é provavelmente devido a formação de espécies inativas termodinamicamente estável, quando a reação se processa. O mecanismo proposto por VIDAL e WALKER⁽⁷⁾ é o seguinte :



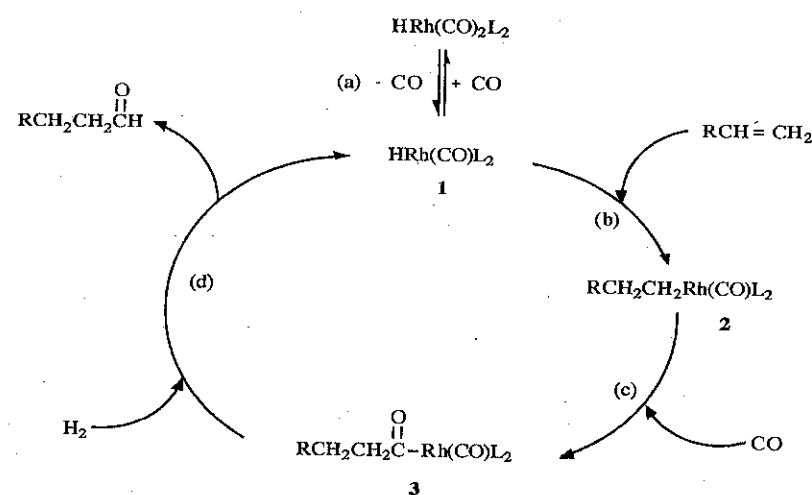
O complexo $[\text{HRh}(\text{CO})_4]$ conduz à hidrogenação dos produtos e à isomerização de olefinas, de modo que diminui a seletividade em aldeídos lineares em relação ao complexo dicobalto octacarbonila, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. Para evitar este problema, EVANS OSBORN e WILKINSON⁽⁸⁾ estudaram os complexos de ródio estabilizados por outros ligantes

como por exemplo as fosfinas. A tabela 1-2 apresenta a taxa de conversão em aldeídos na hidroformilação de diversos alcenos, catalisadas por $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.

Alceno	Conversão (%)	Aldeído normal/ramificado
Propeno	100	1,8
Buteno-1	100	2,7
Penteno-1	100	2,8
Hexeno-1	100	2,8
Cis/trans-penteno-2	100	ramificado (total)
Ciclohexeno	43	ciclohexil-metanal

Tabela 1-2. Quantidade de catalisador : $7,2 \times 10^{-5}$ mol ; benzeno : 4,0 ml ; alceno : 0,027 mol ; temperatura : 80°C ; pressão total : 100 atm. ; $\text{H}_2/\text{CO}=1/1$ e tempo de reação : 17 h.

Wilkinson e outros⁽⁸⁾ mostraram que o complexo $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ realiza rapidamente hidroformilação de alcenos mesmo à $25^\circ\text{C}/1$ atm. Este complexo introduzido comercialmente pela Union Carbide em 1976^(9,10) é ainda hoje o catalisador mais usado industrialmente. Wilkinson e sua equipe^(11,12) propuseram um ciclo catalítico mostrado no esquema 1-2.



Esquema 1-2.

A primeira etapa (a) implica na formação do intermediário 1 com a criação de um sítio de coordenação livre que é necessário à inserição da olefina na etapa (b), conduzindo assim à espécie 2. Esta etapa de adição determina a regioseletividade da reação⁽¹¹⁾.

A etapa (c) forma a espécie acila (3) que é irreversivelmente hidrogenada em aldeído na etapa (d). Esta última nos parece ser a etapa determinante da reação, mas em muitos casos seus mecanismos restam incertos.

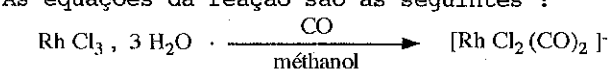
O complexo $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ é ainda hoje o catalisador de referência na hidroformilação de alcenos⁽¹³⁾. Mas quando o mesmo é usado na hidroformilação de alcenos mais pesados do que propeno, a velocidade de reação diminui ocorrendo importantes taxas de hidrogenação e isomerização da dupla ligação. Para evitar este problema, o complexo binuclear de ródio $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-t-Bu})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ foi utilizado na hidroformilação do octeno-1.

2. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

2-1. SÍNTESE DO COMPLEXO DE PARTIDA, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-t-Bu})_2(\text{CO})_4]$ ⁽¹⁴⁾.

A partir de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (síntese "One-pot").

As equações da reação são as seguintes :



Uma quantidade estequiométrica de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é colocada no reator de 250 cm^3 . Esta quantidade é dissolvida em 70 cm^3 de metanol desaerado. Neste estado, a solução é vermelha fosca. Sob barbotagem de monóxido de carbono (cerca de uma gota por segundo), a mistura é posta a um refluxo (80°C) durante aproximadamente 20 horas. Verifica-se por infra-vermelho (IR) a ausência da banda ν_{CO} à 2105 cm^{-1} caracterizando $[\text{RhCl}_4(\text{CO})(\text{MeOH})]^-$ e a presença das bandas, $\nu_{\text{CO}} = 2075 \text{ cm}^{-1}$ e 1994 cm^{-1} específicas do composto $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$. A solução é resfriada à temperatura ambiente inserindo-se uma corrente de nitrogênio durante 15 minutos. Nestas condições, adiciona-se uma quantidade estequiométrica de terciobutil-mercaptan. Em seguida, agita-se a solução por alguns minutos para que se forme um precipitado vermelho. Após a concentração da solução é possível isolar o complexo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-t-Bu})_2(\text{CO})_4]$ sob forma de um pó vermelho ou amarelo. O rendimento é quase quantitativo.

IR (em solução), $\nu_{CO} = 2068 \text{ cm}^{-1}$, 2050 cm^{-1} e 2000 cm^{-1}
 IR (em KBr)
 $\nu_{CO} = 2060 \text{ cm}^{-1}$, 2044 cm^{-1} e 2003 cm^{-1} , 1990 cm^{-1} e 1983 cm^{-1} .

2-2. SÍNTESE DO COMPLEXO ATIVO NA HIDROFORMILAÇÃO DE ALCENOS⁽¹⁴⁾.

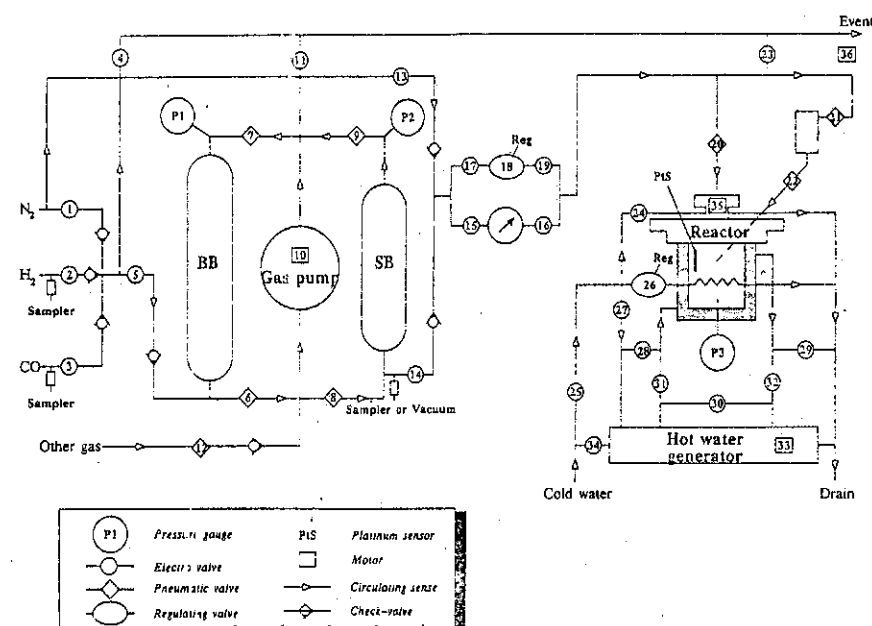
Substituem-se dois ligantes de CO por dois de PPh₃, segundo o esquema reacional :



Uma quantidade de 450 mg do complexo de partida, mais 500 mg de trifenilfosfina (PPh₃) é adicionada em 5,0 cm³ de hexano e deixa-se reagir por aproximadamente 1 hora. Quando se observa um precipitado amarelo característico do complexo formado, filtra-se a fase líquida e o sólido é secado sob pressão reduzida. O rendimento é da ordem de 95 %. IR (em KBr), $\nu_{CO} = 1964 \text{ cm}^{-1}$ e 1948 cm^{-1} .

3. PARTE EXPERIMENTAL

A instalação, apresentada no esquema 3-1, utilizada nos ensaios catalíticos conduziu de maneira automática as reações de hidroformilação à pressão e temperatura constante⁽¹⁵⁾. Essa instalação é dividida em 3 partes :



Esquema 3-1.

a) preparação da mistura gasosa (H₂ + CO)⁽¹⁴⁾ é fabricada através de um programa que tem como objetivo carregar os dois recipientes (BB) e (SB) na composição da mistura gasosa desejada e também a homogeneização após a ramplissagem (enchimento) dos recipientes. As três linhas de gases (N₂, H₂ e CO) convergem num só circuito que permite à alimentação do recipiente (BB) onde se pode estocar a mistura gasosa para vários ensaios catalíticos. Em seguida o recipiente (SB) é carregado a partir do recipiente (BB). Os reativos gasosos usados na reação é servido do recipiente (SB).

b) Alimentação do reator (autoclave). Antes de se introduzir os reativos no reator, introduz-se uma corrente de N₂ em todo sistema e em seguida colocamos o catalisador em solução com o solvente da reação, o alceno é colocado num recipiente acima e a direita do reator que por sua vez é acionado automaticamente quando a reação tem início.

c) Tratamento de dados. Logo que a reação se inicia, todos os dados cinéticos são registrados e armazenados, de modo que após o término da reação o operador pede ao programa que seja traçadas as curvas cinéticas da reação. A primeira manipulação dos dados conduz em todos os casos, traçar a curva de variação da pressão do recipiente (SB) em função do tempo. Em seguida, pode-se traçar a curva de variação da pressão no reator em função do tempo, variação da temperatura em função do tempo, taxa de conversão de alceno em função do tempo, etc.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4-1 ATIVIDADE E SELETIVIDADE DO COMPLEXO.

Os resultados experimentais (concentração de olefinas, velocidade de formação de aldeído, taxa máxima de conversão, atividade e seletividade) obtidos na reação de hidroformilação do octeno-1 catalisada pelo complexo [Rh₂(μ-S-t-Bu)₂(CO)₂(PPh₃)₂], em função de diferentes parâmetros :

- concentração inicial do octeno-1
- pressão total
- temperatura
- concentração inicial do complexo
- variação da relação H₂/CO.

São mostrados nas tabelas 4-1, 4-2 e 4-3.

4-2 DISCUSSÃO.

Podemos verificar, tabela 4-1, que a atividade catalítica aumenta com a relação entre hidrogênio e monóxido de carbono até $H_2/CO = 1,7$. A partir deste valor máximo, a frequência de rotação diminui quando a relação H_2/CO aumenta. Constatou-se que o aumento de H_2/CO favorece a formação de isômeros (octeno-2). E também quando se trabalha com excesso de hidrogênio observa-se a formação de alcoois (octanol). Por outro lado, a seletividade em aldeídos linear (n/n+i) permanece constante até $H_2/CO = 1,7$, a partir deste valor a seletividade aumenta assim como a formação de isômeros.

p_{H_2} (bar)	p_{CO} (bar)	H_2/CO	*FR(min^{-1})	TT (%)	RR (%)	n/n+i (%)	octenos internos (%)	alcoois (%)
1,20	4,30	0,28	0,30	14	14	77	—	—
1,20	3,50	0,35	0,36	20	18	77	2,0	—
1,20	2,40	0,50	2,00	87	83	76	4,0	—
2,30	4,30	0,53	5,12	89	84	76	5,0	—
2,30	3,50	0,66	5,60	95	92	76	3,0	—
1,85	1,85	1,00	7,10	95	92	77	3,0	—
1,20	1,14	1,05	3,50	95	92	77	3,0	—
2,30	2,00	1,15	10,20	95	92	77	3,0	—
2,56	2,10	1,20	11,00	95	92	77	2,0	1,0
3,20	2,10	1,50	12,60	96	92	76	3,0	1,0
3,58	2,09	1,70	15,00	97	94	77	2,0	1,0
2,30	1,14	2,00	8,30	90	81	82	7,0	2,0
2,85	1,14	2,50	3,10	88	79	87	6,3	2,7
3,50	1,14	3,00	2,30	86	77	90	6,0	3,0

Tabela 4-1. Condições dos ensaios de hidroformilação: $T=80^\circ C$; $P/Rh=10$; $[cat.] = 6,56 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$; $[octeno] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$; $V_{liq} = 160 \text{ cm}^3$; tolueno = 150 cm^3 ; tempo de reação = 3 h; *FR = $v/[cat.]$. A velocidade de reação (v) é determinada à um grau de avanço de 0,2.

Da tabela 4-2, observa-se que a atividade catalítica aumenta com a temperatura, mas a seletividade (n/n+i) é praticamente constante. E a tabela 4-3 mostra que a atividade do complexo aumenta com a concentração do octeno-1 e a seletividade permanece constante.

Tempo (h)	T ($^\circ C$)	*FR (min^{-1})	TT (%)	RR (%)	n/n+i (%)	octenos internos (%)
3	80	7,1	95	92	77	3
3	70	4,6	93	90	79	3
3	60	0,63	37	35	80	2
17	40	0,41	89	86	78	3
20	30	0,04	52	49	78	3

Tabela 4-2. Condições dos ensaios de hidroformilação: $P_{tot.} = 5 \text{ bar}$; $[cat.] = 6,56 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/cm}^3)$; $P/Rh=10$; $[octeno-1] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/cm}^3)$; $V_{liq} = 160 \text{ cm}^3$; $H_2/CO=1/1$; tolueno = 150 cm^3 ; *FR = $v/[cat.]$. A velocidade de reação é determinada à um grau de avanço de 0,2.

$[octeno-1] \cdot 10^4$ (mol/cm^3)	*FR (min^{-1})	TT (%)	RR (%)	n/n+i (%)	octenos internos (%)
1,3	4,4	93	90	77	3,0
2,0	6,9	95	92	77	3,0
2,5	7,1	95	92	77	3,0
3,2	8,8	96	92	77	4,0

Tabela 4-3. Condições dos ensaios de hidroformilação: $P_{tot.} = 5 \text{ bar}$; $P/Rh=10$; $H_2/CO = 1/1$; $[cat.] = 6,56 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/cm}^3)$; $T=80^\circ C$; tolueno = 150 cm^3 ; $V_{liq} = 160 \text{ cm}^3$; *FR = $v/[cat.]$. A velocidade de reação é determinada à um grau de avanço de 0,2.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos permitem concluir que o complexo binuclear é mais ativo do que o mononuclear na hidroformilação dos alcenos à baixa pressão.

A atividade catalítica, é para este complexo binuclear de ródio com dois ligantes fosfina, o resultado de um compromisso entre uma importante densidade eletrônica sobre um centro metálico para favorecer a adição oxidante do hidrogênio e um ligeiro déficit eletrônico sobre o outro centro permitindo a ativação do alceno.

6. NOMENCLATURA

[cat.]	: catalisador
*FR	: Frequência de rotação
n/n+i	: seletividade linear
PPh ₃	: trifenilfosfina
pH ₂	: pressão parcial de hidrogênio
pCO	: pressão parcial de monóxido de carbono
RR	: rendimento relativo
tBu	: terciobutil
TT	: taxa total

7. REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

- 1). DESHPANDE, R.M. and CHAUDHARI, R.V., Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1996 (1988).
- 2). ROELEN, O. Patent 849 548 - Ruhrchemie A.G. (1938)
- 3). HECK, R.F. and BRESLOW, D.S., J. Am. Chem. Soc., 83, 4023 (1961).
- 4). PINO, P., J. Organomet. Chem., 200, 223 (1980).
- 5). OSBORN, J.A., WILKINSON, G. and YOUNG, J.F., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 17 (1965).
- 6). SLAUGH, L.H. and MULLINEAUX, R.D., U.S. Patents 3,239 569 and 3,239,570 (1966).
- 7). VIDAL, J.L. and WALKER, E.W., Inorg. Chem., 20, 249 (1981).
- 8). EVANS, D., OSBORN, J.A. and WILKINSON, G., J. Chem. Soc. (A), 313 (1968).
- 9). FOWLER, R., CONNOR, H. and BACHL, R.A., Chemtech., 772 (1976).
- 10). PRUETT, R.L. and SMITH, J.A., J. Org. Chem., 34, 327 (1969).
- 11). WILKINSON, G. et alii., J. Chem. Soc. (a), 1392 (1970).
- 12). PRUETT, R.L., Adv. Organomet. Chem., 17, 1 (1979).
- 13). JARDINE, F.H., Polyhedron, 1, 569 (1983).
- 14). OLIVEIRA, Edson Leandro, Tese de Doutorado, INP - Toulouse França.
- 15). GAYE, M.L., KALCK, Ph., QUEAU, R., SEREIN-SPIRAU, F., "Realisation d'une Unité Automatisée d'Hydroformylation". Laboratoire de Catalyse et Chimie Fine. ENSCT (1987). Compte rendu de contrat à l'Innovation de l'ANVAR, 26-02-1985.

As figuras 2-5, 2-6 e 2-7, mostram os efeitos das pressões parciais de H₂ e de CO sobre a velocidade de reação. Observam-se que o monóxido de carbono, assim como, o hidrogênio à alta pressão tem um efeito inibidor sobre a reação.

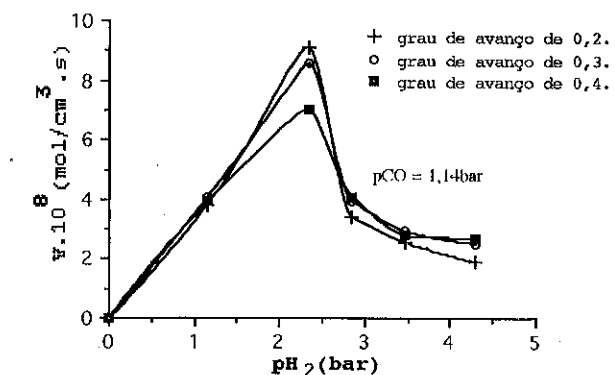


Figura 2-6. Influência da pressão parcial de hidrogênio em função da velocidade de reação..

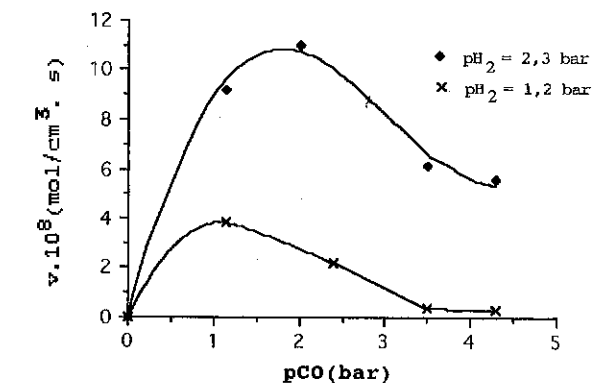


Figura 2-7. Influência de pH₂ sobre a velocidade de reação em função de pCO.

A partir destes resultados, foram determinadas as ordens de reação em relação ao octeno em função do tempo, a concentração inicial do catalisador, as pressões parciais de hidrogênio e de monóxido de carbono e as constantes de velocidade aparentes. Utilizando para estes cálculos, método de isolamento de Ostwald⁽⁵⁾. E a energia de ativação foi calculada a partir da expressão de

Arrhenius, $K = K_0 e^{-E/RT}$. Onde "E" representa a energia de ativação, K_0 é designado por constante de ativação à temperatura infinita ($1/T = 0$). Os resultados destes parâmetros cinéticos são mostrados na tabela 2-1.

Ordem de reação em relação a			
octeno	H ₂	CO	[Rh ₂ (μ-S-tBu) ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂]
1	1	1 à -1 0,5 à -1	1
constante de velocidade aparente em relação a			
octeno-1	H ₂	CO	[Rh ₂ (μ-S-tBu) ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂]
4,47 · 10 ⁻⁸ (s ⁻¹)	1,53 · 10 ⁻⁸ (s ⁻¹)	1,60 · 10 ⁻⁸ (s ⁻¹)	0,1 · 10 ⁻⁸ (s ⁻¹)
Energia de ativação			
15 kcal/mol			

Tabela 2-1.

3. ESTUDO CINÉTICOS E DISCUSSÃO

Foram determinados os parâmetros cinéticos utilizando-se o método da caixa preta. Neste caso, a única informação utilizada é a relação entre os dados de entrada e saída da caixa preta da qual se desenvolve a reação. O modelo cinético escolhido foi uma equação de velocidade análoga à equação de Chaudhari⁽¹⁾.

$$v = \frac{K[H_2][CO][cat][octeno]}{(1 + K_B[CO])^a (1 + K_D[octeno])^b} \quad (3-1)$$

Onde as concentrações de hidrogênio, [H₂], e monóxido de carbono, [CO] foram determinadas a partir da lei de Henry:

$$K_A = P_A/x_A \quad (3-2)$$

onde K_A = constante de Henry

P_A = pressão parcial do componente A

x_A = fração molar do componente A em solução.

No tratamento de dados o método dos mínimos quadrados foi utilizado. Os resultados de velocidades experimentais determinadas

para um grau de avanço de 0,2 e as velocidades calculadas pela equação 3-1, são mostrados na tabela 3-1.

Ensaio	pH ₂ (bar)	pCO (bar)	[octeno-1] x 10 ⁴ (mol/cm ³)	[Cat.] x 10 ⁷ (mol/cm ³)	V _{exp.} x 10 ⁸ (mol/cm ³ .s)	V _{cal.} x 10 ⁸ (mol/cm ³ .s)
1	1,85	1,85	2,5	6,56	8,25	8,21
2	1,85	1,85	1,25	6,56	4,8	4,78
3	1,85	1,85	2,0	6,56	7,0	6,96
4	1,85	1,85	3,2	6,56	9,6	9,76
5	1,85	1,85	2,5	1,61	1,8	2,05
6	1,85	1,85	2,5	0,82	0,81	1,03
7	3,58	2,1	2,5	6,56	16,25	16,08
8	3,2	2,1	2,5	6,56	13,7	14,37
9	1,85	2,1	2,5	6,56	8,2	8,31
10	2,3	2	2,5	6,56	11	10,29
11	2,3	1,15	2,5	6,56	9,2	9,2
12	2,56	2,1	2,5	6,56	11,7	11,5

Tabela 3-1.

Parâmetros: $a=1,8$; $b=0,8$; $k=1,4807 \cdot 10^{13}$ [(cm³.mol⁻¹)³]; $K_B=5.565 \cdot 10^4$ (cm³/mol); $K_D=2,12 \cdot 10^3$ (cm³/mol); $\phi_{\min.}=1,17 \cdot 10^{-16}$: soma da diferença ao quadrado.

Os resultados teóricos e experimentais em função dos diferentes parâmetros são mostrados nas figuras (3-1), (3-2) e (3-3): Da figura 3-1, constata-se que os dois modelos, teórico e experimental, correspondem entre si. Nestas condições a velocidade aumenta com a concentração do octeno-1 de maneira não linear, ou seja, a velocidade de reação é inibida. Esta inibição é provavelmente devida a formação de um complexo menos ativo na hidroformilação.

A velocidade de reação, figura 3-2, aumenta com a pressão parcial de hidrogênio até um certo valor, a partir deste valor ela diminui. Para definir o modelo cinético, consideramos os resultados experimentais mostrados na figura 2-5, que representa a velocidade em função da pressão parcial de hidrogênio para um grau de avanço de 0,2

e comparamos com o modelo calculado. De modo que, as duas retas são superpostas.

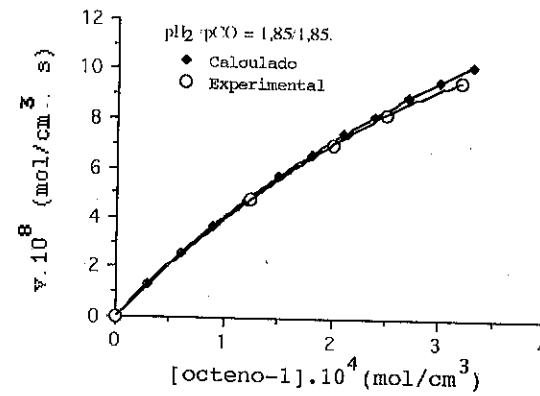


Figura 3-1. Variação da velocidade e reação em função da concentração inicial do octeno-1.

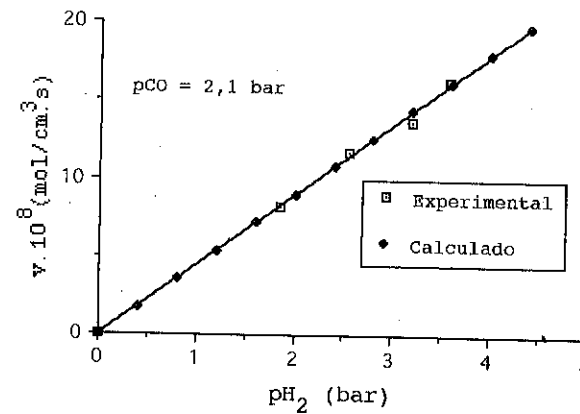


Figura 3-2. Variação das velocidades experimentais e calculadas em função da pressão parcial de hidrogênio.

Analisando as curvas da figura 3-3, remarcamos que o nosso modelo cinético é válido até a relação $pCO/pH_2=1$. Depois desta relação, o modelo não obedece os valores experimentais.

Para explicar a inibição devido ao monóxido de carbono, propomos o esquema 3-1, a formação da espécie D_0 inativa.

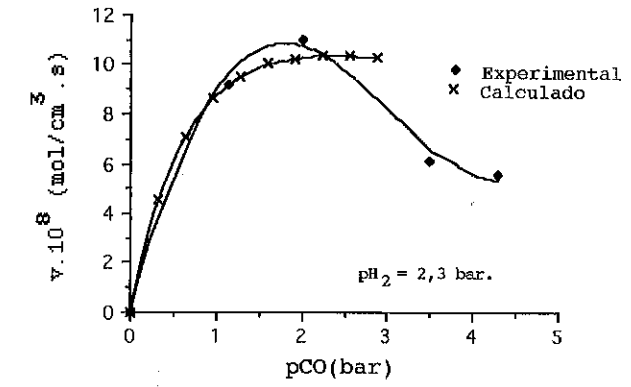
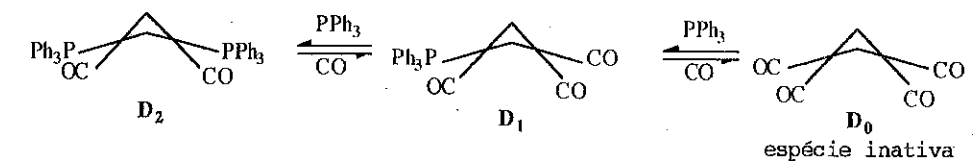


Figura 3-3. Variação das velocidades experimentais e calculadas em função da pressão parcial de monóxido de carbono.



$$K_1 = \frac{[D_1] [PPh_3]}{[D_2] [CO]}$$

$$K_2 = \frac{[D_0] [PPh_3]}{[D_1] [CO]} = \frac{[D_0] [PPh_3]^2}{K_1 [D_2] [CO]^2}$$

$$[D_0] = K_1 K_2 [D_2] \frac{[CO]^2}{[PPh_3]^2}$$

Esquema 3-1.

4. CONCLUSÃO

O estudo cinético de hidroformilação do octeno-1 catalisado pelo complexo $[Rh_2(\mu-S-t-Bu)_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ utilizando o método da caixa preta, permitiu concluir que o modelo teórico descreve corretamente a experiência em relação ao octeno-1 e ao hidrogênio. Em relação ao monóxido de carbono, o modelo é válido até um valor de $CO/H_2=1$. Portanto, podemos concluir que o modelo está de acordo, dentro das condições limites.

5. NOMENCLATURA

[cat.]	: catalisador
D ₀	: [Rh ₂ (μSR) ₂ (CO) ₄]
D ₁	: [Rh ₂ (μSR) ₂ (CO) ₃ (PPh ₃)]
D ₂	: [Rh ₂ (μSR) ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂]
*FR	: Frequência de rotação
PPh ₃	: trifenilfosfina
pH ₂	: pressão parcial de hidrogênio
pCO	: pressão parcial de monóxido de carbono
RR	: rendimento relativo
tBu	: terciobutil
TT	: taxa total

6. REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

- 1). DESHPANDE, R.M. and CHAUDHARI, R.V., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 1996 (1988).
- 2). BENSON, D., Introduction aux mécanismes des réactions inorganiques en solutions, Masson et Cie., Ed. Paris, (1972).
- 3). PERRY, R.H., CHILTON, C.H., KIRKPATRICK, S.D., Chemical - Engineer's Handbook, McGraw Hill Book Company, 5ª ed. (1973).
- 4). GAYE, M.L., KALCK, Ph., QUEAU, R., SEREIN-SPIRAU, F., "Realisation d'une Unité Automatisée d'Hydroformylation". Laboratoire de Catalyse et Chimie Fine. ENSCT (1987). Compte rendu de contrat à l'Innovation de l'ANVAR, 26-02-1985.
- 5). OLIVEIRA, Edson Leandro, Tese de Doutorado, INP - Toulouse França.
- 6). FRANCES, J.M., Thèse de Docteur Ingenieur, INP-Toulouse (1983).
- 7). ESCAFFRE, P., Thèse de Doctorat INP-Toulouse France (1986).
- 8). GAYE, M.L., Thèse de Doctorat INP-Toulouse France (1987).
- 9). OLIVEIRA, E.L., KALCK, Ph., QUEAU, R., MOLINIER, J., Hidroformilação do octeno-1 à baixa pressão, trabalho que será apresentado no 7º Seminário Brasileiro de Petróleo - Gramado R.G. do SUL.
- 10). HORAK, J. and PASEK, J. Desing of Industrial Chemical reactors from laboratory, Heyden, (1978).
- 11). BENSON, S.W., "The Foundations of Chemical Kinetics", McGraw - Hill Book Company Inc., N. York, (1960).

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

HIDROFORMILAÇÃO DO OCTENO-1 CATALISADO POR COMPLEXO BINUCLEAR DE RÓDIO [Rh₂(μ-S-t-Bu)₂(CO)₂(PPh₃)₂], EM FASE HOMOGENEA. ATIVIDADE E SELETIVIDADE.

. E. LEANDRO DE OLIVEIRA¹

. Ph. KALCK, R. QUEAU e J. MOLINIER²

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar a atividade catalítica e a seletividade dos produtos da reação de hidroformilação de octeno-1 catalisada pelo complexo binuclear de ródio [Rh₂(μ-S-t-Bu)₂(CO)₂(PPh₃)₂], em fase homogênea. Estes resultados são comparados a outros obtidos com o complexo mononuclear de ródio [HRh(CO)(PPh₃)₃]⁽¹⁾. Constatou-se que o complexo binuclear é consideravelmente mais ativo do que o complexo mononuclear na hidroformilação de alcenos à baixa pressão. Por outro lado o complexo binuclear retarda a reação no seu início (período de indução), o que não acontece quando a mesma é processada com o complexo mononuclear.

ABSTRACT

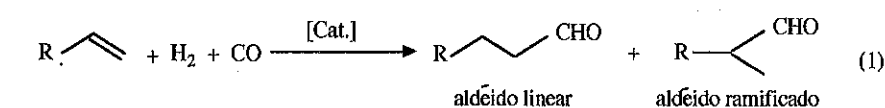
In this work we have studied the catalytic activity and the selectivity of the products from the hydroformylation reaction of octeno-1 catalyzed by the dinuclear rhodium complex [Rh₂(μ-S-t-Bu)₂(CO)₂(PPh₃)₂] in the homogeneous phase.

We have compared our with others results that were obtained using the mononuclear complex of rhodium [HRh(CO)(PPh₃)₃] and it was observed that the dinuclear complex is considerably more active than mononuclear complex at low pressures.

When this reaction takes place the dinuclear complex have shown an induction period indicating slow reaction in the initial period.

1. INTRODUÇÃO

A reação de hidroformilação, descoberta em 1938 por ROELEN⁽²⁾ permite transformar alcenos em aldeídos na presença de hidrogênio e monóxido de carbono e de um catalisador, segundo a equação (1):



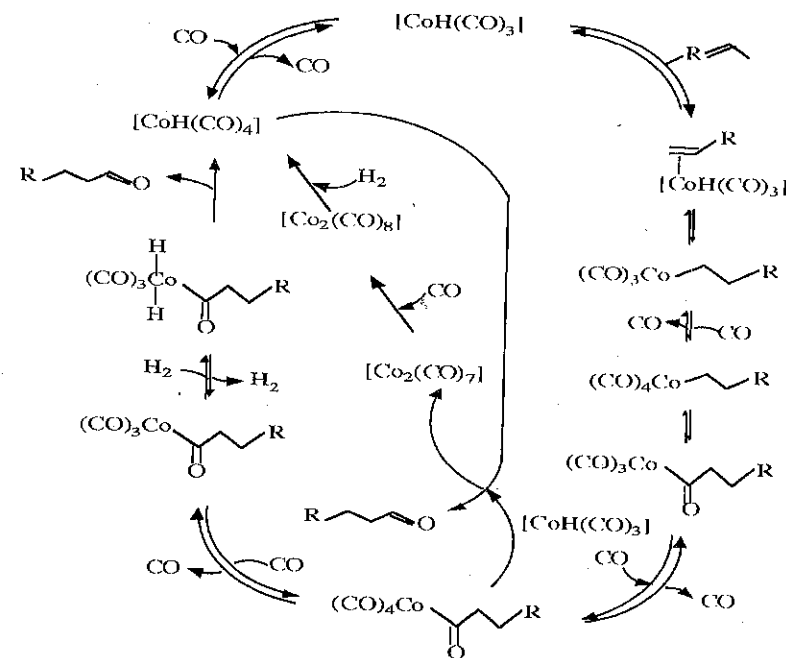
¹ Universidade Federal do R. G. do Norte - Dep. Eng. Química - UFRN - Natal RN.

² INP-ENSCT-Laboratoire de Chimie des Procédés Equipe Catalyse Chimie Fine - TOULOUSE - France.

A reação é fortemente exotérmica e libera cerca de 28 kcal/mol⁽¹⁾, utilizando o complexo mononuclear de ródio [HRh(CO)(PPh₃)₃], e cerca de 15 kcal/mol quando o catalisador da reação é o complexo binuclear de ródio, [Rh₂(μ-S-t-Bu)₂(CO)₂(PPh₃)₂].

Vários metais de transição catalisam a reação de hidroformilação, como por exemplo o cobalto, o ródio, a platina, o rutênio, o paládio, etc. Mas somente os complexos à base de cobalto e de ródio são usados industrialmente.

Em 1960, HECK E BRESLOW⁽³⁾, propuseram um ciclo catalítico onde o mecanismo reacional foi deduzido das observações feitas sobre o complexo à base de cobalto, (esquema 1-1).



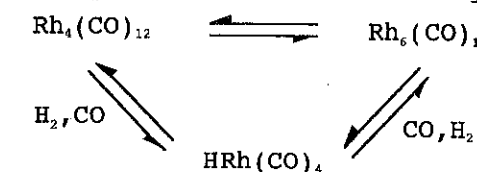
Esquema 1-1.

As diferentes etapas deste mecanismo foram estabelecidas tomando como base uma série de modelos reacionais. Os autores consideram os estudos cinéticos e os resultados obtidos em espectrometria infra-vermelho nas condições de pressão e temperatura de trabalho. Os resultados cinéticos da hidroformilação com o complexo [Co₂(CO)₈] e com o complexo [Rh₄(CO)₁₂] estão resumidos na tabela 1-1.

Resultados	Complexos	
	[Co ₂ (CO) ₈]	[Rh ₄ (CO) ₁₂]
ordem de reação em relação ao alceno	1	0 - 1
ordem de reação em relação ao alceno H ₂	1	0,5 - 1
ordem de reação em relação ao metal	0,5 (P _{CO} = 10 - 15 atm) 1 (P _{CO} = 100 atm.)	0,25 - 1
ordem de reação em relação ao CO	> 0 (P _{CO} < 10 atm) - 1 (P _{CO} > 10 atm)	> 0 (P _{CO} < 40 atm) - 1 (P _{CO} > 40 atm)
energia de ativação aparente	24 - 35 kcal/mol	27 kcal/mol

Tabela 1-1. Parâmetros cinéticos da reação de hidroformilação de alcenos com o cobalto e com o ródio carbonila⁽⁴⁾.

OSBORN⁽⁵⁾, SLAUGH e MULLINEAUX⁽⁶⁾ mostraram que os complexos simples de ródio carbonila são ativos à altas pressões e altas temperaturas. Este fato é provavelmente devida a formação de espécies inativas termodinamicamente estável, quando a reação se processa. O mecanismo proposto por VIDAL e WALKER⁽⁷⁾ é o seguinte :



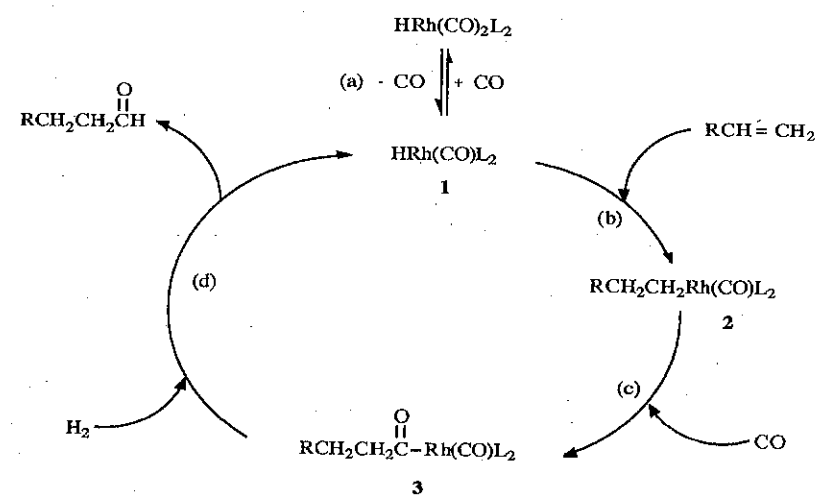
O complexo [HRh(CO)₄] conduz à hidrogenação dos produtos e à isomerização de olefinas, de modo que diminua a seletividade em aldeídos lineares em relação ao complexo dicobalto octacarbonila, [Co₂(CO)₈]. Para evitar este problema, EVANS OSBORN e WILKINSON⁽⁸⁾ estudaram os complexos de ródio estabilizados por outros ligantes

como por exemplo as fosfinas. A tabela 1-2 apresenta a taxa de conversão em aldeídos na hidroformilação de diversos alcenos, catalisadas por $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.

Alceno	Conversão (%)	Aldeído normal/ramificado
Propeno	100	1,8
Buteno-1	100	2,7
Penteno-1	100	2,8
Hexeno-1	100	2,8
Cis/trans-penteno-2	100	ramificado (total)
Ciclohexeno	43	ciclohexil-metanal

Tabela 1-2. Quantidade de catalisador : $7,2 \times 10^{-5}$ mol ; benzeno : 4,0 ml ; alceno : 0,027 mol ; temperatura : 80°C ; pressão total : 100 atm. ; $\text{H}_2/\text{CO}=1/1$ e tempo de reação : 17 h.

Wilkinson e outros⁽⁸⁾ mostraram que o complexo $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ realiza rapidamente hidroformilação de alcenos mesmo à $25^\circ\text{C}/1$ atm. Este complexo introduzido comercialmente pela Union Carbide em 1976^(9,10) é ainda hoje o catalisador mais usado industrialmente. Wilkinson e sua equipe^(11,12) propuseram um ciclo catalítico mostrado no esquema 1-2.



Esquema 1-2.

A primeira etapa (a) implica na formação do intermediário 1 com a criação de um sítio de coordenação livre que é necessário à inserição da olefina na etapa (b), conduzindo assim à espécie 2. Esta etapa de adição determina a regioseletividade da reação⁽¹¹⁾.

A etapa (c) forma a espécie acila (3) que é irreversivelmente hidrogenada em aldeído na etapa (d). Esta última nos parece ser a etapa determinante da reação, mas em muitos casos seus mecanismos restam incertos.

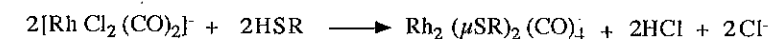
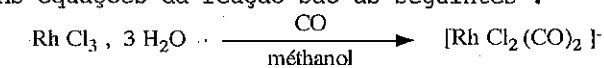
O complexo $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ é ainda hoje o catalisador de referência na hidroformilação de alcenos⁽¹³⁾. Mas quando o mesmo é usado na hidroformilação de alcenos mais pesados do que propeno, a velocidade de reação diminui ocorrendo importantes taxas de hidrogenação e isomerização da dupla ligação. Para evitar este problema, o complexo binuclear de ródio $[\text{Rh}_2(\mu\text{-}i\text{-Bu})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ foi utilizado na hidroformilação do octeno-1.

2. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

2-1. SÍNTESE DO COMPLEXO DE PARTIDA, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-}i\text{-Bu})_2(\text{CO})_4]$ ⁽¹⁴⁾.

A partir de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (síntese "One-pot").

As equações da reação são as seguintes :



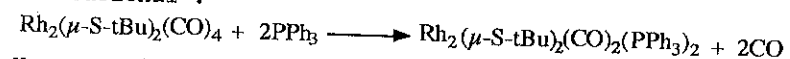
Uma quantidade estequiométrica de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ é colocada no reator de 250 cm^3 . Esta quantidade é dissolvida em 70 cm^3 de metanol desaerado. Neste estado, a solução é vermelha fosca. Sob barbotagem de monóxido de carbono (cerca de uma gota por segundo), a mistura é posta a um refluxo (80°C) durante aproximadamente 20 horas. Verifica-se por infra-vermelho (IR) a ausência da banda ν_{CO} à 2105 cm^{-1} caracterizando $[\text{RhCl}_4(\text{CO})(\text{MeOH})]^-$ e a presença das bandas, $\nu_{\text{CO}} = 2075 \text{ cm}^{-1}$ e 1994 cm^{-1} específicas do composto $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$. A solução é resfriada à temperatura ambiente inserindo-se uma corrente de nitrogênio durante 15 minutos. Nestas condições, adiciona-se uma quantidade estequiométrica de terciobutil-mercaptan. Em seguida, agita-se a solução por alguns minutos para que se forme um precipitado vermelho. Após a concentração da solução é possível isolar o complexo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-}i\text{-Bu})_2(\text{CO})_4]$ sob forma de um pó vermelho ou amarelo. O rendimento é quase quantitativo.

IR (em solução), $\nu_{CO} = 2068 \text{ cm}^{-1}$, 2050 cm^{-1} e 2000 cm^{-1}
 IR (em KBr)

$\nu_{CO} = 2060 \text{ cm}^{-1}$, 2044 cm^{-1} e 2003 cm^{-1} , 1990 cm^{-1} e 1983 cm^{-1} .

2-2. SÍNTESE DO COMPLEXO ATIVO NA HIDROFORMILAÇÃO DE ALCENOS⁽¹⁴⁾.

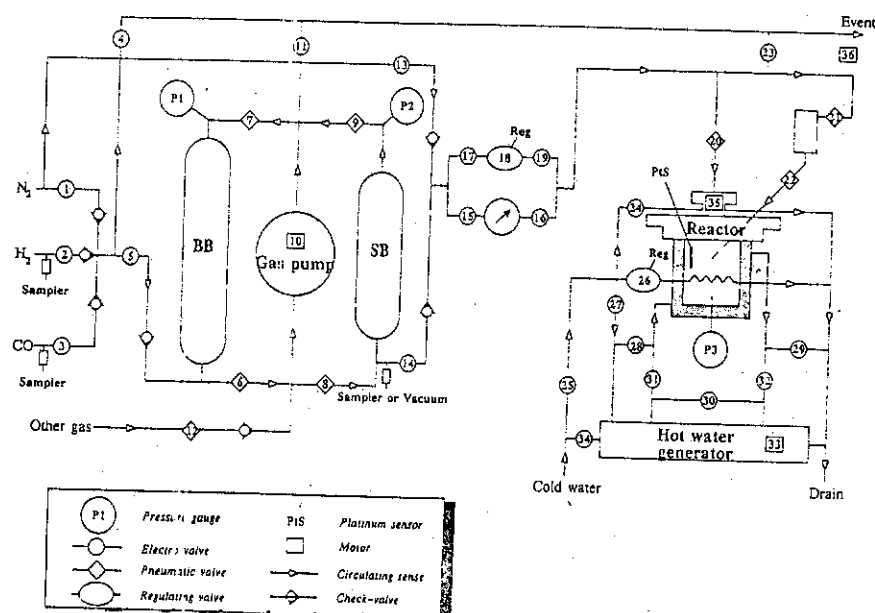
Substituem-se dois ligantes de CO por dois de PPh_3 , segundo o esquema reacional :



Uma quantidade de 450 mg do complexo de partida, mais 500 mg de trifenilfosfina (PPh_3) é adicionada em $5,0 \text{ cm}^3$ de hexano e deixa-se reagir por aproximadamente 1 hora. Quando se observa um precipitado amarelo característico do complexo formado, filtra-se a fase líquida e o sólido é secado sob pressão reduzida. O rendimento é da ordem de 95 %. IR (em KBr), $\nu_{CO} = 1964 \text{ cm}^{-1}$ e 1948 cm^{-1} .

3. PARTE EXPERIMENTAL

A instalação, apresentada no esquema 3-1, utilizada nos ensaios catalíticos conduziu de maneira automática as reações de hidroformilação à pressão e temperatura constante⁽¹⁵⁾. Essa instalação é dividida em 3 partes :



Esquema 3-1.

a) preparação da mistura gasosa ($\text{H}_2 + \text{CO}$)⁽¹⁴⁾ é fabricada através de um programa que tem como objetivo carregar os dois recipientes (BB) e (SB) na composição da mistura gasosa desejada e também a homogeneização após a rampagem (enchimento) dos recipientes. As três linhas de gases (N_2 , H_2 e CO) convergem num só circuito que permite à alimentação do recipiente (BB) onde se pode estocar a mistura gasosa para vários ensaios catalíticos. Em seguida o recipiente (SB) é carregado a partir do recipiente (BB). Os reativos gasosos usados na reação é servido do recipiente (SB).

b) Alimentação do reator (autoclave). Antes de se introduzir os reativos no reator, introduz-se uma corrente de N_2 em todo sistema e em seguida colocamos o catalisador em solução com o solvente da reação, o alceno é colocado num recipiente acima e a direita do reator que por sua vez é acionado automaticamente quando a reação tem início.

c) Tratamento de dados. Logo que a reação se inicia, todos os dados cinéticos são registrados e armazenados, de modo que após o término da reação o operador pede ao programa que seja traçadas as curvas cinéticas da reação. A primeira manipulação dos dados conduz em todos os casos, traçar a curva de variação da pressão do recipiente (SB) em função do tempo. Em seguida, pode-se traçar a curva de variação da pressão no reator em função do tempo, variação da temperatura em função do tempo, taxa de conversão de alceno em função do tempo, etc.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4-1 ATIVIDADE E SELETIVIDADE DO COMPLEXO.

Os resultados experimentais (concentração de olefinas, velocidade de formação de aldeído, taxa máxima de conversão, atividade e seletividade) obtidos na reação de hidroformilação do octeno-1 catalisada pelo complexo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-t-Bu})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, em função de diferentes parâmetros :

- concentração inicial do octeno-1
- pressão total
- temperatura
- concentração inicial do complexo
- variação da relação H_2/CO .

São mostrados nas tabelas 4-1, 4-2 e 4-3.

4-2 DICUSSÃO.

Podemos verificar, tabela 4-1, que a atividade catalítica aumenta com a relação entre hidrogênio e monóxido de carbono até $H_2/CO = 1,7$. A partir deste valor máximo, a frequência de rotação diminui quando a relação H_2/CO aumenta. Constatou-se que o aumento de H_2/CO favorece a formação de isômeros (octeno-2). E também quando se trabalha com excesso de hidrogênio observa-se a formação de alcoois (octanol). Por outro lado, a seletividade em aldeídos linear ($n/n+i$) permanece constante até $H_2/CO = 1,7$, a partir deste valor a seletividade aumenta assim como a formação de isômeros.

p_{H_2} (bar)	p_{CO} (bar)	H_2/CO	*FR(min^{-1})	TT (%)	RR (%)	$n/n+i$ (%)	octenos internos (%)	alcoois (%)
1,20	4,30	0,28	0,30	14	14	77	—	—
1,20	3,50	0,35	0,36	20	18	77	—	—
1,20	2,40	0,50	2,00	87	83	76	2,0	—
2,30	4,30	0,53	5,12	89	84	76	4,0	—
2,30	3,50	0,66	5,60	95	92	76	5,0	—
1,85	1,85	1,00	7,10	95	92	77	3,0	—
1,20	1,14	1,05	3,50	95	92	77	3,0	—
2,30	2,00	1,15	10,20	95	92	77	3,0	—
2,56	2,10	1,20	11,00	95	92	77	3,0	—
3,20	2,10	1,50	12,60	96	92	76	2,0	1,0
3,58	2,09	1,70	15,00	97	94	77	3,0	1,0
2,30	1,14	2,00	8,30	90	81	82	2,0	1,0
2,85	1,14	2,50	3,10	88	79	87	7,0	2,0
3,50	1,14	3,00	2,30	86	77	90	6,3	2,7
							6,0	3,0

Tabela 4-1. Condições dos ensaios de hidroformilação: $T=80^\circ\text{C}$; $P/Rh=10$ [$\text{cat.}] = 6,56 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$; [$\text{octeno}] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$; $V_{liq} = 160 \text{ cm}^3$ tolueno = 150 cm^3 ; tempo de reação = 3 h; *FR = $v/[\text{cat.}]$. A velocidade de reação (v) é determinada à um grau de avanço de 0,2.

Da tabela 4-2, observa-se que a atividade catalítica aumenta com a temperatura, mas a seletividade ($n/n+i$) é praticamente constante. E a tabela 4-3 mostra que a atividade do complexo aumenta com a concentração do octeno-1 e a seletividade permanece constante.

Tempo (h)	T ($^\circ\text{C}$)	*FR (min^{-1})	TT (%)	RR (%)	$n/n+i$ (%)	octenos internos (%)
3	80	7,1	95	92	77	3
3	70	4,6	93	90	79	3
3	60	0,63	37	35	80	2
17	40	0,41	89	86	78	3
20	30	0,04	52	49	78	3

Tabela 4-2. Condições dos ensaios de hidroformilação: $P_{tot.} = 5 \text{ bar}$; [$\text{cat.}] = 6,56 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/cm}^3)$; $P/Rh=10$; [$\text{octeno-1}] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/cm}^3)$; $V_{liq} = 160 \text{ cm}^3$; $H_2/CO=1/1$; tolueno = 150 cm^3 ; *FR = $v/[\text{cat.}]$. A velocidade de reação é determinada à um grau de avanço de 0,2.

[$\text{octeno-1}] \cdot 10^4$ (mol/cm^3)	*FR (min^{-1})	TT (%)	RR (%)	$n/n+i$ (%)	octenos internos (%)
1,3	4,4	93	90	77	3,0
2,0	6,9	95	92	77	3,0
2,5	7,1	95	92	77	3,0
3,2	8,8	96	92	77	4,0

Tabela 4-3. Condições dos ensaios de hidroformilação: $P_{tot.} = 5 \text{ bar}$; $P/Rh=10$; $H_2/CO = 1/1$; [$\text{cat.}] = 6,56 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/cm}^3)$; $T=80^\circ\text{C}$; tolueno = 150 cm^3 ; $V_{liq} = 160 \text{ cm}^3$; *FR = $v/[\text{cat.}]$. A velocidade de reação é determinada à um grau de avanço de 0,2.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos permitem concluir que o complexo binuclear é mais ativo do que o mononuclear na hidroformilação dos alcenos à baixa pressão.

A atividade catalítica, é para este complexo binuclear de ródio com dois ligantes fosfiná, o resultado de um compromisso entre uma importante densidade eletrônica sobre um centro metálico para favorecer a adição oxidante do hidrogênio e um ligeiro déficit eletrônico sobre o outro centro permitindo a ativação do alceno.

6. NOMENCLATURA

[cat.]	: catalisador
*FR	: Frequência de rotação
n/n+i	: seletividade linear
PPh ₃	: trifenilfosfina
pH ₂	: pressão parcial de hidrogênio
pCO	: pressão parcial de monóxido de carbono
RR	: rendimento relativo
tBu	: terciobutil
TT	: taxa total

7. REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

- 1). DESHPANDE, R.M. and CHAUDHARI, R.V., Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1996 (1988).
- 2). ROELEN, O. Patent 849 548 - Ruhrchemie A.G. (1938)
- 3). HECK, R.F. and BRESLOW, D.S., J. Am. Chem. Soc., 83, 4023 (1961).
- 4). PINO, P., J. Organomet. Chem., 200, 223 (1980).
- 5). OSBORN, J.A., WILKINSON, G. and YOUNG, J.F., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 17 (1965).
- 6). SLAUGH, L.H. and MULLINEAUX, R.D., U.S. Patents 3,239 569 and 3,239,570 (1966).
- 7). VIDAL, J.L. and WALKER, E.W., Inorg. Chem., 20, 249 (1981).
- 8). EVANS, D., OSBORN, J.A. and WILKINSON, G., J. Chem. Soc. (A), 313 (1968).
- 9). FOWLER, R., CONNOR, H. and BACHL, R.A., Chemtech., 772 (1976).
- 10). PRUETT, R.L. and SMITH, J.A., J. Org. Chem., 34, 327 (1969).
- 11). WILKINSON, G. et alii., J. Chem. Soc. (a), 1392 (1970).
- 12). PRUETT, R.L., Adv. Organomet. Chem., 17, 1 (1979).
- 13). JARDINE, F.H., Polyhedron, 1, 569 (1983).
- 14). OLIVEIRA, Edson Leandro, Tese de Doutorado, INP - Toulouse França.
- 15). GAYE, M.L., KALCK, Ph., QUEAU, R., SEREIN-SPIRAU, F., "Realisation d'une Unité Automatisée d'Hydroformylation". Laboratoire de Catalyse et Chimie Fine. ENSCT (1987). Compte rendu de contrat à l'Innovation de l'ANVAR, 26-02-1985.

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

METÁTESE DA 10-UNDECENONITRILA UTILIZANDO WCl₆-PMHS COMO SISTEMA CATALÍTICO

- Ione Maluf Baibich ¹
- Carla Kern ²
- Henri Rudler ³

SUMÁRIO

O sistema catalítico WCl₆-PMHS foi testado na reação de metátese da 10-undecenonitrila. Os resultados foram comparados com os sistemas conhecidos na literatura WCl₆-SnMe₄ e WCl₆-Ph₂SiH₂. O novo sistema mostrou-se mais eficiente que os sistemas conhecidos, tendo em vista que apresentou resultados análogos a eles com a vantagem de ser menos tóxico e de menos custo que estes.

ABSTRACT

The catalytic system WCl₆-PMHS was studied in the metathesis reaction of 10-undecenonitrile. The results were compared with the systems known in the literature WCl₆-SnMe₄ and WCl₆-Ph₂SiH₂. The new system showed to be more efficient than the known systems because it gave analog results as the others, with the advantage of being less toxic and having lower costs than the others.

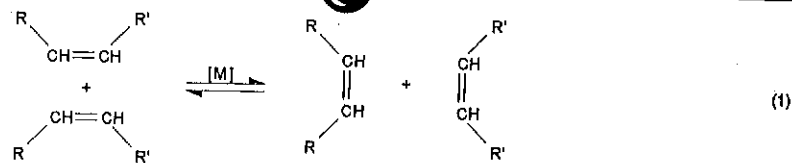
1. INTRODUÇÃO

A reação de metátese de olefinas foi descoberta independentemente por pesquisadores das companhias Du Pont de Nemours, Standard Oil of Indiana e Phillips Petroleum Co. nos finais dos anos 50 [1,2,3,4]. A reação consiste no intercâmbio de grupos alquilideno entre duas olefinas (Eq. 1).

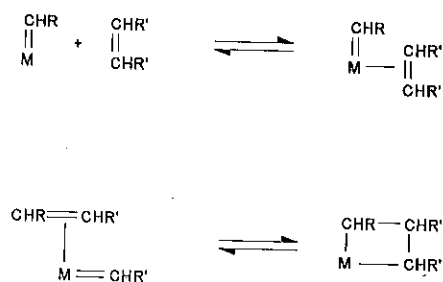
¹ Química, Professora I. Química - UFRGS

² Química, Estudante de mestrado - I. Química - UFRGS

³ Químico, Pesquisador, Laboratoire de Chimie Organique, Tour 44-45, U. Pierre et Marie Curie, France



O provável mecanismo desta reação envolve espécies metal carbeno e metalaciclobutano [5] (Esquema I).



Esquema I

A reação tem bons rendimentos, a pressão e temperatura moderadas, em presença de uma grande variedade de catalisadores, principalmente a base de tungstênio, molibdênio e rênio, tanto em fase homogênea como em fase heterogênea, e para uma grande variedade de substratos, desde alcenos acíclicos funcionalizados ou não até alcenos cíclicos, também funcionalizados ou não [6,7].

De particular interesse é a metátese de olefinas acíclicas funcionalizadas, pois esse tipo de reação possibilita a síntese em uma única etapa de derivados bifuncionais que só poderiam ser sintetizados mais dificilmente [8]. Contudo o grupo funcional da olefina interage com o catalisador, envenenando-o. Poucos sistemas catalíticos mostraram ser ativos na metátese de olefinas funcionalizadas, entre eles citam-se os sistemas WCl_6-SnMe_4 e $Re_2O_7/Al_2O_3-SnMe_4$ como os mais ativos [9]. Mais recentemente compostos organometálicos derivados de rênio suportados em materiais inorgânicos também mostraram ser ativos [10,11]. Entretanto, a reação entre WCl_6 e $SnMe_4$ produz, como resíduo de reação o cloreto de trimetilestanho, que é muito tóxico para o ser

humano, impedindo que este sistema seja utilizado em escala industrial [12].

Compostos a base de silício tem apresentado-se como alternativa ao uso dos tetraalquilestanhos. $WCl_6-Ph_2SiH_2$ mostrou ser tão ativo quanto WCl_6-SnMe_4 na metátese de olefinas α,ω -funcionalizadas derivadas do 1-undeceno [13].

Outro composto de silício que apresentou excelentes resultados na metátese do 10-undecenoato de metila é o polimetilhidrosiloxano, num trabalho desenvolvido neste laboratório [14]. Esse composto apresenta vantagens sobre os compostos tetrametilestanho e difenilsilano pelo seu baixo custo e não toxicidade e foi escolhido por suas conhecidas propriedades como agente redutor [15].

Neste trabalho o estudo do sistema catalítico WCl_6-PMHS na metátese da 10-undecenonitrila foi efetuado. Os produtos da reação foram isolados e analisados. A atividade catalítica do WCl_6-PMHS foi determinada e comparada com os sistemas WCl_6-SnMe_4 e $WCl_6-Ph_2SiH_2$.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Síntese da 10-undecenoamida

A 10-undecenoamida foi sintetizada por adição de cloreto de 10-undecenoila, comercial em hidróxido de amônio. A amida, que é um sólido branco, precipitou no meio reacional e foi separada por filtração. O rendimento foi de 80%. O composto foi analisado por IV, RMN 1H , RMN ^{13}C e análise elementar.

Síntese da 10-undecenonitrila

A 10-undecenonitrila foi sintetizada a partir da 10-undecenoamida refluxando esta com cloreto de tionila em benzeno como solvente. A 10-undecenonitrila foi purificada por destilação a pressão reduzida. O rendimento foi de 60%. A 10-undecenonitrila foi caracterizada por IV, RMN 1H , RMN ^{13}C e CG/MS.

Metátese da 10-undecenonitrila

A reação de metátese da 10-undecenonitrila foi realizada por duas técnicas diferentes. Primeiramente foi utilizada a técnica seringa-septo, que é um procedimento que utiliza as técnicas de

Schlenk para cuidadosa exclusão de ar [16]. A segunda técnica consiste em utilizar uma câmara de luvas para rigorosa exclusão de ar [16]. Em ambos os casos a reação foi feita em um reator de vidro de 50ml com saída lateral. A temperatura foi mantida a 100°C e os reagentes adicionados na seguinte ordem: nitrila, solvente (quando utilizado), WCl_6 , cocatalisador. As proporções utilizadas foram 25:4:1 e 10:4:1 de nitrila:PMHS: WCl_6 e de 25:2:1 e 10:2:1 de nitrila: $SnMe_4$: WCl_6 e de nitrila: Ph_2SiH_2 : WCl_6 . As quantidades de nitrila e cocatalisador foram calculadas respeitando-se as proporções acima utilizando como referência a massa de WCl_6 pesada, que variou em torno de 200mg.

O sistema foi mantido sob argônio a 100°C por 24h, momento no qual terminou-se a reação. A fase orgânica foi separada dos resíduos de catalisador por extração com éter e filtração sob celite 545. Os produtos foram separados por cromatografia em coluna, utilizando éter etílico:éter de petróleo como eluente em graduações que variaram de 1% a 5% de éter etílico em éter de petróleo. Os produtos formados foram analisados por IV, RMN 1H e CG/MS. Os equipamentos utilizados foram, respectivamente, Perkin-Elmer 1430, VARIAN VXR 200 e HP 5988A.

Tratamento dos dados

Neste trabalho foram utilizados os parâmetros de conversão, seletividade e número de rotação. As conversões em nitrila e dinitrila são dadas pelas equações abaixo:

$$C_{DINITRILA} = \frac{2 \times D}{N2 + 2xD}$$

$$C_{CLORADO} = \frac{2 \times Cl1}{N2 + Cl1}$$

sendo,

C = conversão

D = integração dos sinais da dinitrila da fig. 1

N2 = integração dos sinais dos dois prótons olefínicos da nitrila

Cl1 = integração do sinal do próton ligado ao carbono que contém o cloro do produto clorado

A seletividade em dinitrila, S, é dada por:

$$S_{DINITRILA} = \frac{D}{D + 2xCl1}$$

O número de rotação é dado por:

$$NR = \text{excesso} \times (C_{DINITRILA}/2 + C_{CLORADO})$$

sendo o excesso igual a 10 ou 25 vezes, conforme a proporção de nitrila: WCl_6 utilizada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Metátese da 10-undecenitrila utilizando WCl_6 -PMHS como sistema catalítico

A análise dos produtos separados por cromatografia demonstrou que além do produto de metátese, a 10-eicosenodinitrila, houve formação também de cloreto de 10-undecanonitrila, que é formado pela adição de HCl à dupla ligação da 10-undecenonitrila. Este HCl é liberado nas etapas iniciais de reação pela formação da espécie cataliticamente ativa. A quantificação pôde ser feita através da integração dos sinais olefínicos de RMN de 1H da nitrila e da dinitrila e o sinal do hidrogênio ligado ao átomo de carbono que contém o cloro, conforme figura 1.

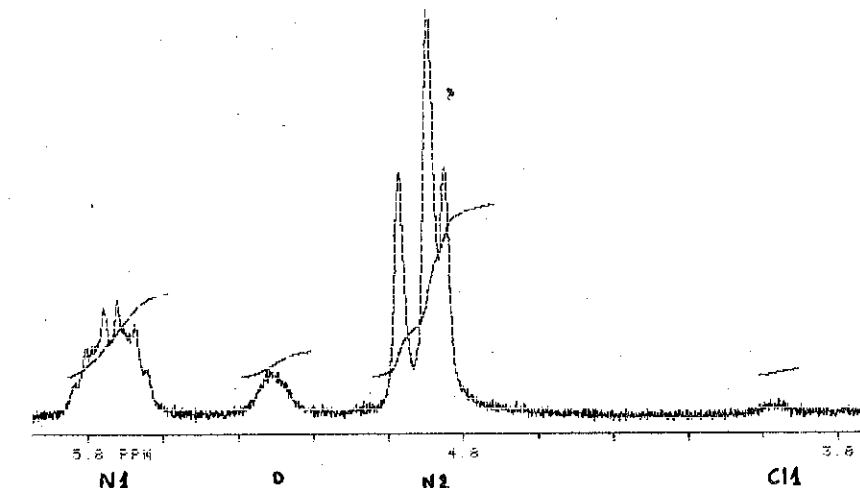


Figura 1: Espectro de RMN 1H da região olefínica da mistura reacional da reação de metátese da 10-undecenonitrila. Número de aquisições, 32; solvente, $CDCl_3$; temperatura ambiente.

Realizando a reação dentro do procedimento de cuidadosa exclusão de ar, os resultados não foram reprodutíveis, obtendo-se conversões em dinitrila que variaram de 7% a 15%. Trabalhando com rigorosa exclusão de ar obteve-se melhores resultados e mais reprodutíveis. A tabela 1 apresenta os resultados obtidos na metátese da 10-undecenonitrila com várias proporções de nitrila:catalisador:cocatalisador.

Tabela 1: Metátese da 10-undecenonitrila usando WCl_6 -PMHS a 100°C, procedimento com rigorosa exclusão de ar.

Nitrila: WCl_6 :PMHS	Conv. Total	Seletividade	Conversão Dinitrila	NR
25:1:4	-	-	14%	-
10:1:4	32%	72%	23%	2,8
7:1:4	56%	60%	34%	2,7
6:1:4	62%	65%	40%	2,5

Pelos resultados pode-se observar que o sistema catalítico é desativado muito rapidamente. Em média, cada átomo metálico se desativa após participar 2,8 vezes do ciclo catalítico, no sistema a 10:1:4. Este resultado é típico de reações de metátese para olefinas com o grupo funcional ciano [17]. Mesmo para os sistemas catalíticos mais ativos a proporção utilizada de nitrila para WCl_6 é de 10 para 1.

Um terceiro produto foi detectado nesta reação em quantidades muito pequenas. Este produto foi analisado por CG/MS apresentado um pico íon molecular em $m/e=166,25$. A fragmentação foi característica de olefina e apresentou fragmentos característicos de amina. Atribui-se este composto como sendo a 10-undecenoamina, resultado da redução da nitrila pelo PMHS [15]. A quantidade deste produto foi tão pequena que ele não foi levado em consideração nos cálculos de conversão e seletividade.

Metátese da 10-undecenonitrila utilizando WCl_6 - $SnMe_4$ e WCl_6 - Ph_2SiH_2

Os resultados de conversão, seletividade e número de rotação encontrados para os sistemas catalíticos WCl_6 - $SnMe_4$ e WCl_6 - Ph_2SiH_2 estão ilustrados na tabela 2.

Tabela 2: Metátese da 10-undecenonitrila usando WCl_6 - Ph_2SiH_2 e WCl_6 - $SnMe_4$ a 100°C, procedimento com rigorosa exclusão de ar.

Nitrila: WCl_6 :Silano	Conv. Total	Seletividade	Conversão Dinitrila	NR
25:1:2	18%	76%	14%	2,7
10:1:2	42%	62%	26%	2,9

Nitrila: WCl_6 : $SnMe_4$	Conv. Total	Seletividade	Conversão Dinitrila	NR
10:1:4	40%	67%	28%	2,6

Observando-se as conversões em dinitrila, que é o produto de interesse, nas tabelas 1 e 2 nota-se que os três sistemas catalíticos apresentam conversões de mesma ordem de grandeza, ou seja WCl_6 -PMHS, WCl_6 - $SnMe_4$ e WCl_6 - Ph_2SiH_2 apresentam atividades semelhantes. O polimetilhidrosiloxano tem um custo dez vezes inferior ao $SnMe_4$ e ao Ph_2SiH_2 , não é tóxico e não produz resíduos tóxicos. Além disso, é de fácil manipulação, pois é um líquido não volátil, de modo que sua utilização apresenta mais vantagens do que a utilização do sistema já consagrado WCl_6 - $SnMe_4$ tornando o PMHS uma excelente alternativa ao uso dos compostos tetrametilestanho e difenilsilano.

4. CONCLUSÕES

A metátese da 10-undecenonitrila utilizando o sistema WCl_6 -PMHS resultou na formação da dinitrila com resultados para conversão e seletividade análogos aos sistemas conhecidos na literatura. O novo sistema desenvolvido mostrou-se mais uma vez eficiente na metátese de olefinas funcionalizadas. Deve-se ressaltar que o sistema estudado possui as vantagens sobre os outros sistemas conhecidos de ser menos tóxico e tem um custo bem inferior.

5. REFÊRENCIAS

1. H. S. Eleuterio, *J. Mol. Catal.*, **65** (1991) 55.
2. D. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson and B. A. Montagne, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 2337.
3. R. L. Banks and G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem, Prod. Res. Rev.*, **3** (1964) 170
4. N. Calderon, H. Y. Chen and K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 3327.
5. J. L. Herrison and Y. Chauvin, *Makrom. Chem.*, **141** (1970) 161.
6. V. Dragutan, A. T. Balaban and M. Dimonie, "Olefin Metathesis and Ring Opening Polymerization of Cyclo-Olefins", Wiley, New York (1985).
7. J. C. Mol and J. A. Moulijn, in "Catalysis Science and Technology", Vol. 8, Springer-Verlag, Berlin (1987) 69.
8. E. Sh. Finkel'Shtein, V. Y. Bykov and E. B. Portrykh, *J. Mol. Catal.*, **76** (1992) 52.
9. J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, **65** (1991) 145.
10. W. A. Herrmann, W. Wagner, U. N. Flessner, U. Volkhardt and H. Komber, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 1636.
11. R. Buffon, A. Choplin, M. Lecorte, J. M. Basset, R. Touroude, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal.*, **72** (1992) L7.
12. R. Strech, *J. Mol. Catal.*, **76** (1992) 359.
13. J. Levisalles, H. Rudler, D. Cuzin and T. Roll, *J. Mol. Catal.*, **26** (1984) 231.
14. I. M. Baibich, H. Rudler, 50 Seminário Brasileiro de Catálise, Guarujá, São Paulo (1989).
15. J. Lipowitz, S. Bowman, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 162.
16. M. T. Mocella, R. Rouner and E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 4689.
17. R. H. A. Bosma, G. C. N. Van den Aardweg and J. C. Mol, *J. Organomet. Chem.*, **280** (1985) 115.

7° SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

WO(ONp)Np₃/Nb₂O₅: UM MODELO DE SÍTIO ATIVO EM CATALISADORES HETEROGÊNEOS DE METÁTESE DE OLEFINAS

.Regina Buffon¹
 .Michel Lecorte²
 .Agnès Choplin²
 .Jean-Marie Basset²

RESUMO

São apresentados os resultados referentes à reatividade entre WO(ONp)Np₃ e os sítios ácidos de Brønsted e/ou de Lewis de Nb₂O₅ e SiO₂. O complexo reage com ambos os suportes, seja via uma interação tipo ácido-base de Lewis (caso de Nb₂O₅), seja via um ataque eletrofilico de um grupo hidroxila de superfície sobre um ligante neopentila (SiO₂ e Nb₂O₅). Entretanto, apenas no caso de Nb₂O₅ a reação de superfície conduz a uma espécie neopentilideno de W (10% das espécies de superfície), cataliticamente ativa em reação de metátese de olefinas.

ABSTRACT

The reactivity of WO(ONp)Np₃ towards Brønsted and/or Lewis acid sites present on the surface of Nb₂O₅ and SiO₂ was studied. The W complex reacts with both supports either via a Lewis acid-base interaction (case of Nb₂O₅) or via an electrophilic attack from a surface hydroxyl group on a neopentyl ligand (SiO₂ and Nb₂O₅). However, only on Nb₂O₅ the surface reaction leads to a W neopentylidene species (10% of the surface species), catalytically active in olefin metathesis reactions.

1. INTRODUÇÃO

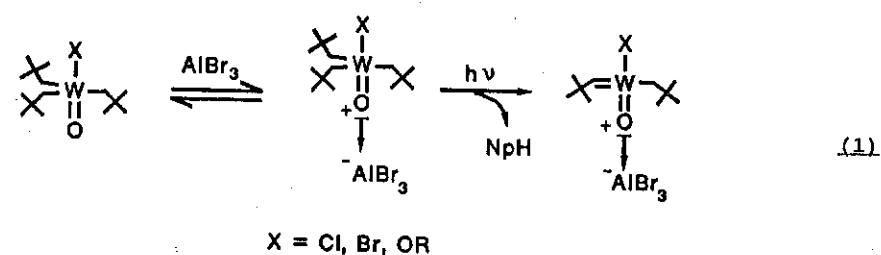
Depois da descoberta do mecanismo metalocarbênico por Chauvin, na maioria dos catalisadores homogêneos de metátese de olefinas bem definidos - complexos de W, Mo e Re - o metal apresenta uma configuração d⁰ e possui, na sua esfera de coordenação, um ligante alquilideno (1,2). No que se refere aos sistemas catalíticos heterogêneos, a natureza dos sítios ativos (esfera de coordenação do metal, grau de oxidação) assim como o mecanismo de formação do primeiro metalocarbeno são ainda sujeitos a discussão (3).

Em solução, a síntese de complexos oxo-alquilideno de W via uma α-H-eliminação foto iniciada e induzida pela presença de um ácido de Lewis

Recém-doutor, Instituto de Química, Unicamp.

Directeur de Recherche au C.N.R.S. - Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne, França.

é conhecida desde o início dos anos 80 (4,5). Neste caso, ocorreria uma coordenação do ácido de Lewis ao átomo de oxigênio do complexo de W (eq. 1)



Este tipo de interação ácido-base de Lewis poderia ser um modelo para uma reação de "greffage" de complexos oxo-alkila de W em óxidos inorgânicos apresentando uma forte acidez de Lewis.

Tendo em vista estas considerações, foi estudada a reatividade entre WO(ONp)Np₃ e Nb₂O₅, um óxido que apresenta sítios ácidos de Brønsted e de Lewis bastante fortes (6). Para fins de comparação, foram igualmente efetuados alguns estudos utilizando sílica como suporte: por não apresentar sítios ácidos de Lewis, não deveria conferir ao complexo nenhuma atividade catalítica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todas as experiências foram efetuadas sob atmosfera de argônio, com técnicas de Schlenk, ou *in situ*, utilizando técnicas clássicas de "break and seal". WO(ONp)Np₃ foi sintetizado de acordo com a literatura (4). Solventes (n-hexano, n-pentano) foram destilados sobre Na/benzofenona, sob nitrogênio, e estocados sobre peneira molecular 4Å, a -25°C.

Os estudos de infravermelho foram efetuados *in situ* (com sublimação de WO(ONp)Np₃ sobre o óxido inorgânico previamente tratado nas condições desejadas (6)) utilizando um espectrômetro FT-IR NICOLET 10 M-X e células especiais descritas na literatura (7). Para os demais estudos, os catalisadores foram preparados por impregnação em solução (solvente = n-hexano), em atmosfera de argônio; após a reação (de 30 minutos a 1 hora, sob agitação) o solvente era removido sob vácuo (10⁻³ torr) e o sólido obtido era estocado sob argônio a -25°C.

As análises cromatográficas foram efetuadas num cromatógrafo IGC 121 FL munido de um detector de ionização de chama, utilizando uma coluna

capilar em sílica fundida de fase móvel Al₂O₃/KCl (50m x 0,32mm).

Os espectros CP-MAS RMN ¹³C foram registrados num espectrômetro Bruker MSL operando a 75,470 MHz, utilizando as técnicas de ângulo mágico e polarização cruzada (tempo de contacto = 5 ms, 90° para ¹H = 6,2 μs). Intervalo entre cada scan = 2,5 s. Os deslocamentos químicos são dados em relação ao TMS (referência externa).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos preliminares demonstraram que a adição de WO(ONp)Np₃ (sólido marrom) em hexano, em tubo de Schlenk, sob argônio, a Nb₂O₅[300] ou SiO₂[500], conduz à descoloração das soluções; ao mesmo tempo, os suportes passam a apresentar uma coloração bege. Esta reação, para qualquer teor em W estudado (entre 0,5 e 2,4%), é sempre acompanhada de um despreendimento de neopentano. No que se refere à atividade catalítica, o sistema resultante da reação entre WO(ONp)Np₃ e SiO₂ é completamente inativo em metátese do cis-2-penteno. No caso de WO(ONp)Np₃/Nb₂O₅[300], a velocidade inicial de conversão do cis-2-penteno (para teores de W no catalisador entre 0,5 e 1,4%) é de 15 min⁻¹ ([W]:[cis-2-penteno] = 1:1000; solvente = n-hexano; temperatura ambiente). A fim de caracterizar os dois sistemas e determinar a natureza da(s) espécie(s) ativa(s), as reações de superfície foram monitoradas por espectroscopia no infravermelho e análise dos gases liberados. Os sólidos obtidos foram analisados por espectroscopia CP-MAS RMN ¹³C e testados em reações de tipo Wittig com a acetona e de intercâmbio metatético com outras olefinas.

3.1. Espectroscopia no infravermelho

O espectro infravermelho (Fig.1) obtido quando WO(ONp)Np₃ é sublimado sobre uma pastilha de Nb₂O₅[300] revela o desaparecimento da banda a 3692 cm⁻¹, característica dos grupamentos hidroxila do óxido de nióbio, e o aparecimento de bandas ν(CH) e δ(CH) dos ligantes neopentila e/ou neo-pentóxido, cujas frequências são dadas na tabela 1. A intensidade das bandas ν(CH) e δ(CH) diminui com o aumento da temperatura (Fig.1,c-d); após um aquecimento a 200°C, sob vácuo (10⁻⁵ torr), a banda ν(OH) do óxido de nióbio é quase totalmente restaurada. Um estudo similar efetuado com SiO₂[500] conduziu a resultados análogos (tabela 1), mas com apenas o consumo parcial da banda ν(OH), a 3748 cm⁻¹, da sílica. Em ambos os casos, a presença de um doublet na região 1468-1482 cm⁻¹ indica a presença, na superfície, do ligante neopentóxido.

Tabela 1: Freqüências das bandas de vibração $\nu(\text{CH})$ e $\delta(\text{CH})$

suporte ^a	Freqüências (cm ⁻¹)	
	$\nu(\text{CH})$	$\delta(\text{CH})$
Nb ₂ O ₅ [300]	2955;2936;2916;2866	(1478;1468) ^b ;1446;1394;1368;1245
SiO ₂ [500]	2961;2912;2875	(1482;1468) ^b ;1425;1392;1368;1343

^aOs números entre [] correspondem à temperatura de tratamento sob vácuo, do suporte, antes da reação com o complexo.
^bDoublet característico de ligantes alcóxidos.

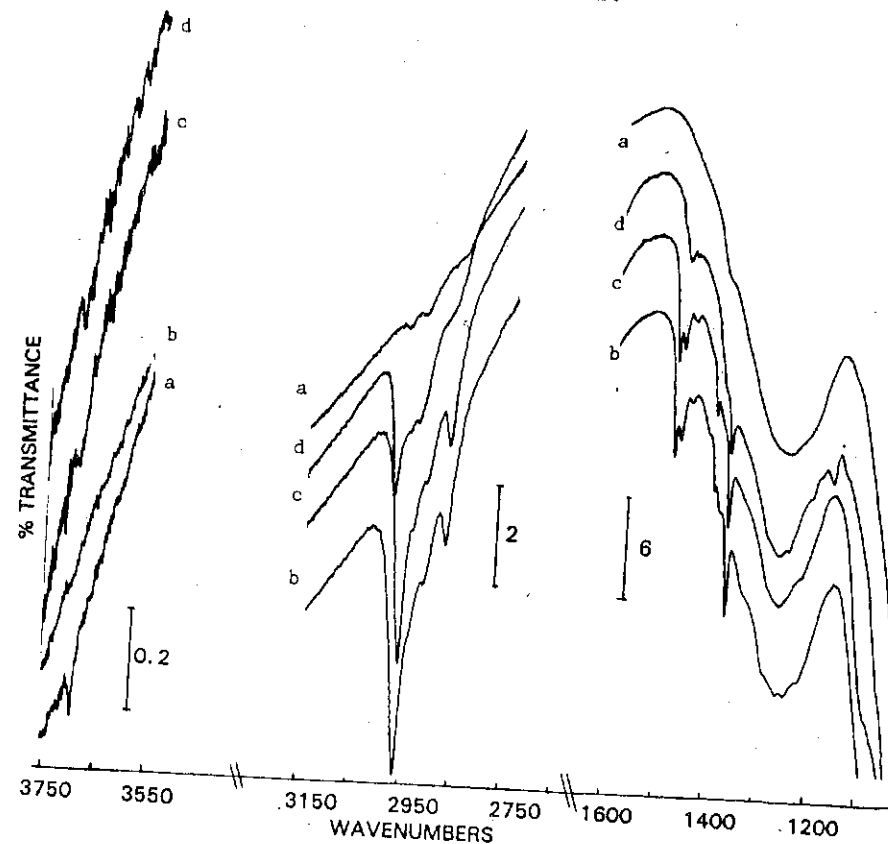
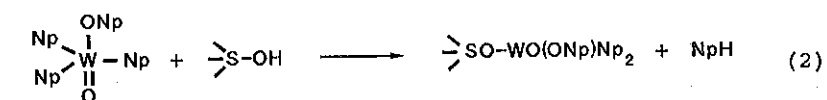


Fig. 1: Espectros infravermelhos de $\text{WO}(\text{ONp})\text{Np}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5[300]$: a) $\text{Nb}_2\text{O}_5[300]$; b) após sublimação de $\text{WO}(\text{ONp})\text{Np}_3$ e vácuo à temperatura ambiente; c) após vácuo a 120°C durante 16 horas; d) após vácuo a 200°C durante 7 horas.

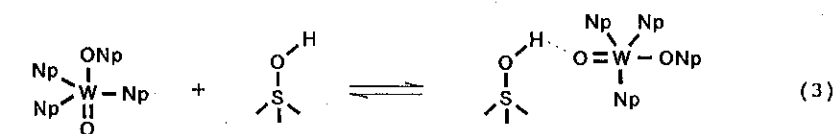
3.2. Análise dos gases liberados durante a reação de superfície

Foi constatada apenas a liberação de neopentano, correspondendo a 0,4 mol de neopentano/mol de W de superfície, no caso da sílica, e a 0,3 mol NpH /mol $[\text{W}]_s$, no caso de Nb_2O_5 . Esses resultados, em acordo com os estudos de infravermelho, sugerem a ocorrência de reações minoritárias envolvendo os ligantes neopentila (eq.2).

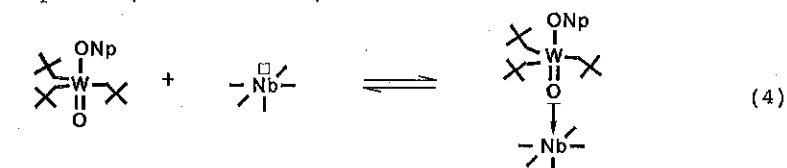


Considerando que não foi detectada a presença de neopentanol na fase líquida, duas hipóteses poderiam explicar os resultados:

a) uma parte do complexo é adsorvida fisicamente sobre o óxido inorgânico, via uma interação entre o ligante oxo e os sítios ácidos de Brønsted (pontes de hidrogênio):



b) uma parte do complexo reage com a superfície via uma interação tipo ácido-base de Lewis entre o ligante oxo do complexo e sítios ácidos de Lewis do suporte (caso do Nb_2O_5):



Nos dois casos deveria ser possível extrair o complexo da superfície mediante o uso de um solvente coordenante, o que foi efetivamente constatado na presença de TDF: ocorreu descoloração parcial do sólido e a análise da solução por RMN ¹H indicou a presença do complexo inicial.

3.3. CP-MAS RMN ¹³C

Tanto no caso de Nb_2O_5 como de SiO_2 , o espectro RMN ¹³C mostra a presença de 3 sinais (tabela 2) que, por comparação com o espectro do complexo puro (em C_6D_6), podem ser atribuídos da seguinte maneira: um, aos grupamentos metila do ligante neopentóxido; os outros dois, aos gru-

pos metila de ligantes neopentila, provavelmente em duas espécies diferentes. O espectro obtido no caso de $WO(ONp)Np_3/Nb_2O_5[300]$ é representado na Fig.2.

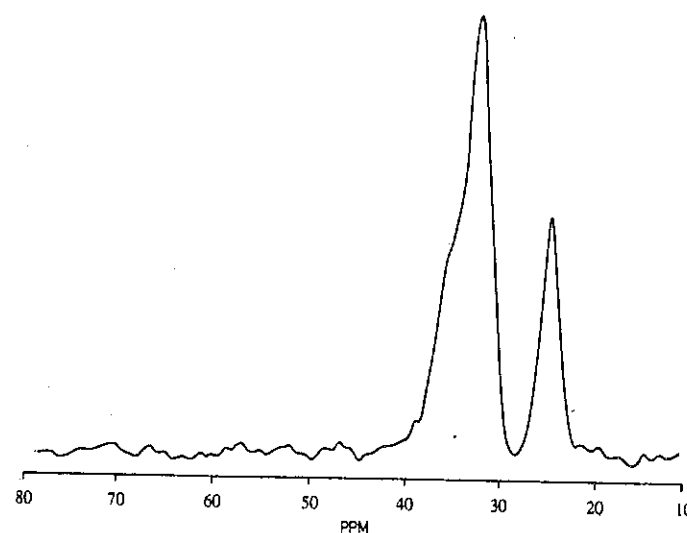


Fig.2: Espectro CP-MAS RMN ^{13}C de $WO(ONp)Np_3/Nb_2O_5[300]$ (1,4%W).

Tabela 2: Deslocamentos químicos de $WO(ONp)Np_3$ /suporte

suporte	δ (ppm)				
solução	87,2	80,9	34,9	33,1	27
$Nb_2O_5[300]$		35*		32	24
$SiO_2[500]$		33*		30	23
Atribuição	$[W]-CH_2$;	$[W]-OCH_2$;	CH_2CMe_3	CH_2CMe_3	OCH_2CMe_3
	CH_2CMe_3				

Devido às condições experimentais (polarização cruzada, atmosfera de argônio, intensidades relativas), estes sinais não podem ser atribuídos a um carbono quaternário.

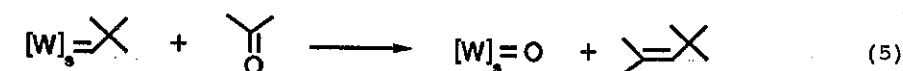
3.4. Reatividade química de $WO(ONp)Np_3/Nb_2O_5[300]$

Considerando que $WO(ONp)Np_3/Nb_2O_5[300]$ apresenta atividade catalítica em metátese de olefinas, poder-se-ia esperar que essa atividade fosse devida à existência de uma espécie neopentilideno de W de superfície. A

fim de confirmar essa possibilidade, o sistema foi testado em reações características de um ligante alquilideno.

3.4.1. Reação de tipo Wittig com a acetona

Em presença de um ligante neopentilideno, a reação com acetona deveria conduzir à formação de 2,4,4-trimetil-2-penteno (eq.5), o que foi efetivamente constatado (0,12 mol de olefina/mol de W de superfície).



Quando o catalisador é preparado ao abrigo da luz, a quantidade de 2,4,4-trimetil-2-penteno formado não é quantificável; isto estaria de acordo com uma reação de α -H-eliminação foto iniciada.

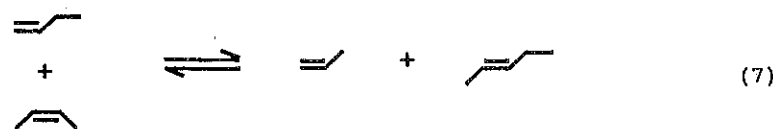
3.4.2. Reações de intercâmbio metatético com olefinas

A primeira etapa do mecanismo da reação de metátese catalisada por um complexo neopentilideno é a formação da espécie cataliticamente ativa, resultante do intercâmbio entre o ligante neopentilideno inicial e um fragmento alquilideno proveniente da olefina a ser metatetizada. Este intercâmbio é muito difícil de ser observado diretamente sobre a espécie de superfície; assim, tentou-se observá-lo pelo estudo das primeiras olefinas formadas durante a reação de metátese de certas olefinas acíclicas, escolhidas em função de suas reatividades conhecidas.

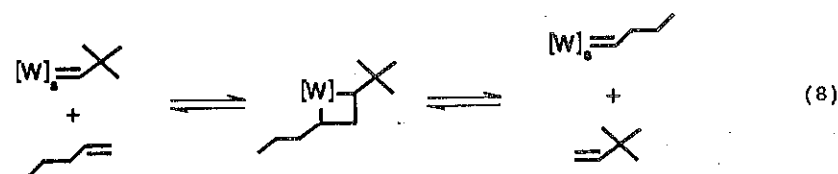
A reação de intercâmbio entre uma entidade $[W]=CHCMe_3$ e o cis-2-buteno (em grande excesso) deveria conduzir à formação do 4,4-dimetil-2-penteno (eq.6) e ao equilíbrio termodinâmico dos 2-butenos. No entanto, apenas traços de trans-4,4-dimetil-2-penteno foram detectados.



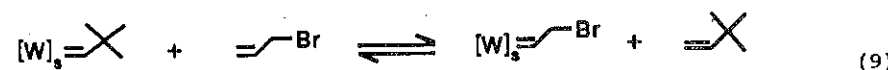
Entre os primeiros produtos formados foi observada a presença de propeno, 1-buteno e pentenos; isto poderia ser explicado pela ocorrência de uma reação de isomerização por migração da ligação dupla (formação de 1-buteno) seguida de reação de metátese cruzada (eq.7).



A formação de uma quantidade tão pequena da olefina resultante da reação de intercâmbio metatético poderia ser devida à pouca reatividade do neopentilideno de superfície, que poderia estar relacionada ao encobrimento estérico em torno do tungstênio. Se esta hipótese fosse correta, a reação com uma olefina terminal deveria ser mais fácil. No caso do 1-penteno, a reação de intercâmbio deveria levar à formação de neohexeno (eq.8), efetivamente detectado, assim como todos os produtos de metátese do 1-penteno.

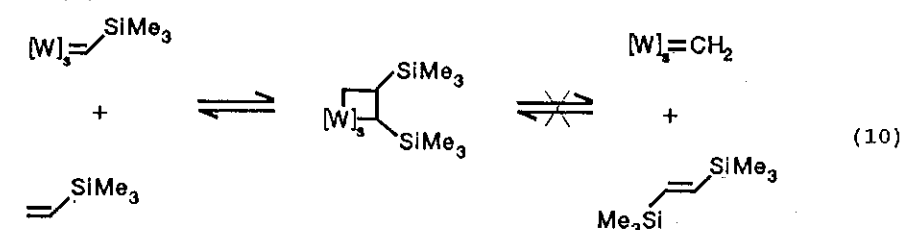


Esse resultado confirma a presença de uma entidade neopentilideno. Com o objetivo de quantificá-la, utilizou-se uma olefina funcionalizada: a presença de um heteroátomo poderia estabilizar o novo complexo metal-alkilideno e, assim, favorecer a sua formação. No caso do brometo de alila (eq.9), houve formação de 0,1 mol de neohexeno/mol de W de superfície (quantidade próxima à de 2,4,4-trimetil-2-penteno obtida pela reação de Wittig com acetona).

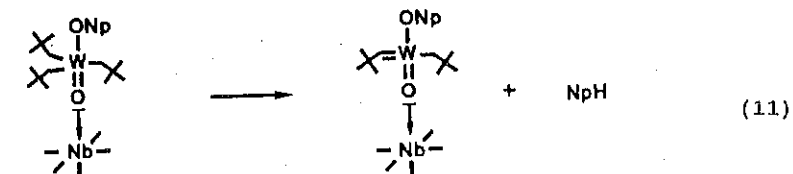


Entretanto, nenhum produto de self-metátese do brometo de alila foi detectado. Isso poderia ser devido a um problema de repulsão estérica entre os fragmentos $-\text{CH}_2\text{Br}$ e/ou a efeitos eletrônicos (maior estabilidade do complexo $[\text{W}]_s=\text{CHCH}_2\text{Br}$ em relação ao $[\text{W}]_s=\text{CH}_2$). Assim, o metalacilobutano que poderia, a priori, conduzir à formação de uma entidade $[\text{W}]_s=\text{CH}_2$ e ao 1,4-dibromo-2-buteno não reagiria jamais desta maneira, mas regeneraria a espécie inicial. Esse tipo de argumentação foi utilizado por Schrock para explicar a ausência de produtos de metátese no caso do aliltrimetilsilano (eq.10), caso em que o metalacilobutano pôde

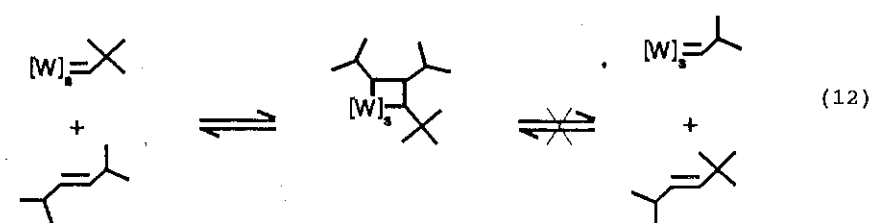
ser isolado (8).



Todos esses resultados sugerem a presença de uma pequena quantidade de um complexo neopentilideno de W de superfície, cuja formação seria induzida pelos sítios ácidos de Lewis da superfície, segundo uma reação do tipo:

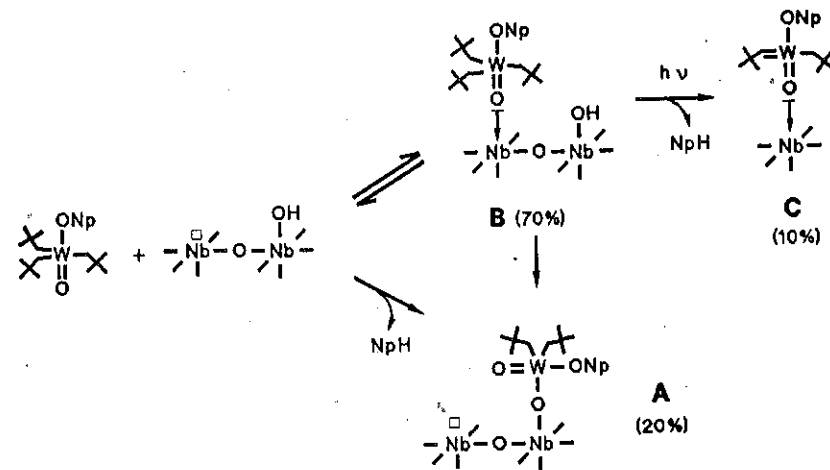


Esses resultados, entretanto, não permitem eliminar a possibilidade de existência de uma espécie de W ativa em metátese mas que não possua um ligante alkilideno. Por esta razão, foi estudada a reação de $\text{WO}(\text{ONp})\text{Np}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5[300]$ com o *trans*-2,5-dimetil-3-hexeno. Em vista do seu encobrimento estérico em torno da ligação dupla, não se esperaria nenhuma reação de intercâmbio metatético, e nenhum outro produto deveria ser detectado (exceção feita aos isômeros de posição da ligação dupla). Entretanto, mesmo se a reação não conduziu a nenhum produto de intercâmbio metatético (eq.12), pôde-se observar a formação de 3-metil-1-buteno (0,07 mol/mol $[\text{W}]_s$), isobuteno, 5-metil-2-hexeno e 2,4-dimetil-2-penteno. Esses resultados sugerem a existência de uma outra espécie ativa, que reagiria com a olefina levando à formação do carbeno inicial via um mecanismo π -alila (9).



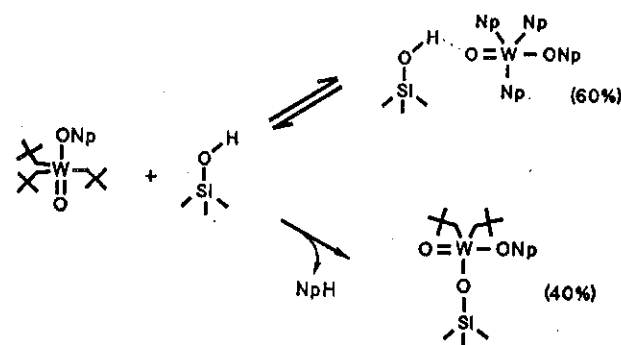
4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que $WO(ONp)Np_3$ reage com os grupos funcionais presentes na superfície de Nb_2O_5 seja via uma interação de tipo ácido-base de Lewis, seja via um ataque eletrofílico de um OH superficial sobre um ligante neopentila, de acordo com o esquema 1. A espécie B, ligada à superfície por uma interação ácido-base de Lewis, poderia sofrer uma α -H-eliminação, conduzindo à espécie neopentilideno C, uma das espécies ativas. No entanto, poucos sítios ácidos de Lewis seriam suficientemente fortes para induzir esta reação.



esquema 1

No caso do sistema $WO(ONp)Np_3/SiO_2[500]$, completamente inativo, existiria uma espécie do tipo A' e uma espécie ligada à superfície por pontes de hidrogênio (esquema 2).



esquema 2

Entretanto, não se pode excluir, sobre a superfície de Nb_2O_5 , a formação de outras espécies de superfície ativas (uma espécie de W reduzida, por exemplo), capaz de reagir com olefinas para conduzir à formação do carbeno inicial via um mecanismo π -alila.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos são devidos à C.B.M.M., pelo fornecimento do óxido de nióbio, e à CAPES, pela bolsa de estudos acordada a R.B.

6. REFERÊNCIAS

- (1) IVIN, K.J. *Olefin metathesis*. London, Academic Press, 1983.
- (2) SCHROCK, R.R. *J. Organomet. Chem.*, **300** (1986) 249-262.
- (3) IMAMOGLU, Y.; ZUMREOGLU-KARAN, B. e AMASS, A. J., eds. *Olefin metathesis and polymerization catalysts*. Dordrecht, Kluwer, 1990.
- (4) KRESS, J. R. M.; RUSSEL, M. J. M.; WESOLEK, M. G. e OSBORN, J. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 431.
- (5) KRESS, J.; WESOLEK, M.; LE NY, J. M. e OSBORN, J. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1039.
- (6) BUFFON, R.; AUROUX, A.; LEFEBVRE, F.; LECONTE, M.; CHOPLIN, A.; BASSET, J.-M. e HERRMANN, W. A., *J. Mol. Catal.*, **76** (1992) 287.
- (7) PSARO, R.; UGO, R.; BESSON, B.; SMITH, A. K. e BASSET, J.-M., *J. Organomet. Chem.*, **213** (1981) 215.
- (8) SCHROCK, R. R.; DE PUE, R. T.; FELDMAN, J.; SCHAUVERIEN, C. J.; DEWAN, J. C. e LIU, A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 1423.
- (9) BUFFON, R.; CHOPLIN, A.; LECONTE, M.; BASSET, J.-M.; TOUROUDE, R. e HERRMANN, W. A., *J. Mol. Catal.*, **72** (1992) L7.

CINÉTICA DA HIDRÓLISE DA SACAROSE PELA
ENZIMA INVERTASE SOLÚVEL

- . Rosângela Bergamasco¹
- . Gisella Maria Zanin²
- . Flávio Faria de Moraes³

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi modelar a cinética da hidrólise de soluções concentradas de sacarose como é de interesse para a produção industrial de açúcar invertido e frutose. Os dados de conversão foram obtidos com uma solução de sacarose a 85% p/v, pH = 5,0, 55 °C e o tempo total de reação com a invertase foi de 34 horas. Os resultados da modelagem mostraram que o modelo cinético de Bowski (1), que inclui os efeitos de inibição pelo substrato e redução na concentração de água, é adequado para ajustar os dados somente se modificado pela inclusão da desativação térmica da enzima e inibição pelo produto. Também observou-se que a inibição pelo substrato, torna-se significativa para concentrações de sacarose acima de 20% p/v, e que o tempo de meia-vida da invertase é de 14,8 h.

ABSTRACT

The objective of this work was to model the kinetics of the hydrolysis of highly concentrated sucrose solutions as interests for the industrial production of inverted sugar and fructose. Conversion data was obtained with a sucrose solution of 85% w/v, pH = 5,0, 55 °C and invertase for a total reaction time of 34 hours. Modeling results show that the kinetic model of Bowski (1), which includes the effects of substrate inhibition and reduction in water concentration, is adequate for fitting the data only if modified to include enzyme thermal deactivation and product inhibition. It was also found that substrate inhibition becomes noticeable above sucrose concentration of 20% w/v, and that the invertase half-life is 14,8 h.

1. INTRODUÇÃO

A hidrólise da sacarose resulta numa mistura equimolar de glicose e frutose, chamada açúcar invertido que é amplamente utilizada na indústria alimentícia porque confere propriedades especiais aos produtos, como nos confeitos de centro macio e nos bolos que retêm umidade adequada na prateleira. Além disso, a frutose tem um poder adoçante superior ao da glicose ou sacarose.

O Brasil, grande produtor de açúcar onde ocasionalmente ocorrem pro-

¹ Engenheiro Químico, M.Sc., Professora da Fundação Universidade Estadual de Maringá - DEQ/FUEM.

² Engenheiro Químico, Dr^a, Professora da Fundação Universidade Estadual de Maringá - DEQ/FUEM.

³ Engenheiro Químico, Ph.D., Professor da Fundação Universidade Estadual de Maringá - DEQ/FUEM.

blemas de super-produção, poderia abrir novos mercados potenciais para o açúcar através da tecnologia de produção de açúcar invertido e de frutose por hidrólise enzimática da sacarose.

Este trabalho teve como objetivo a modelagem cinética da hidrólise de uma solução concentrada de sacarose como interessa industrialmente (85% p/v, pH 5,0), utilizando-se a enzima invertase NOVO em fase líquida. A reação foi conduzida a 55 °C durante 34 horas, com amostragem em intervalos de tempo pré-determinados e determinação do teor de glicose + frutose pelo método do DNS modificado no laboratório do DEQ/FUEM (2).

2. CINÉTICA DA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DA SACAROSE

Vários modelos cinéticos foram propostos para descrever a hidrólise da sacarose pela enzima invertase. Todos derivaram do modelo de Michaelis-Menten, sendo então modificados pela incorporação dos efeitos individuais da concentração de água (3, 4), viscosidade do meio (5) ou inibição pelo substrato (5).

Partindo do modelo básico de Michaelis-Menten e testando, alternativamente várias hipóteses, Bowski et alli (1) concluíram que a velocidade inicial da hidrólise só pode ser bem representada quando se leva em conta, no modelo de Michaelis-Menten: (i) a inibição pelo substrato, (ii) a redução da concentração da água, e, (iii) a agregação de moléculas de substrato. O modelo cinético sugerido por estes pesquisadores pode ser representado pela Equação 1.

$$V = dP/dt = (K_p E S K_s W) / (1 + K_s S + S K_t + K_s K_t S^2) \quad (1)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS3.1. Substrato

Utilizou-se como substrato uma solução de sacarose (açúcar refinado), nas concentrações de 5 a 85% p/v. O pH foi ajustado em 5,0 com solução tampão fosfato de potássio - KH_2PO_4 (0,162 M) e $Na_2PO_4 \cdot 7H_2O$ (10^{-4} M), adicionado aproximadamente, na proporção de 5% do volume de reação.

3.2. Enzima

A enzima utilizada nos ensaios foi a invertase de levedura: beta D-frutofuranosidase (E.C.2.3.126), fornecida pela NOVO Nordisk do Brasil.

3.3. Métodos Analíticos

A glicose e frutose formadas na reação foram conjuntamente determinadas pelo método espectrofotométrico do DNS modificado (2). O teor de proteína da enzima foi determinado pelo método de Lowry (6). Nestas análises utilizou-se um espectrofotômetro Micronal B-280.

3.4. Metodologia Experimental

3.4.1. Influência da Concentração de Substrato

A influência da concentração de substrato na velocidade inicial da reação foi estudada em reator batelada com volume útil de 50 ml, sendo a temperatura de 55 °C mantida pela circulação de água na camisa do reator construído em vidro. A agitação foi promovida por meio de um agitador magnético.

Preparava-se uma solução estoque de sacarose a 50% p/v, pH = 5,0, e esta era diluída para as concentrações de: 5,0; 9,0; 10,0; 12,0; 15,0; 18,0; 20,0; 25,0; 30,0 e 40,0% p/v. As soluções mais concentradas (60, 70, 80 e 85% p/v) eram preparadas separadamente. Em seguida aquecia-se o reator a 55 °C e colocava-se 50 ml de solução de substrato na concentração desejada e ligava-se a agitação. Após 10 minutos, adicionava-se 0,5 ml de solução de enzima com concentração de $3,1 \times 10^{-4}$ mg proteína/ml. Amostras de 0,5 ml eram retiradas nos seguintes intervalos de tempo: (a) de 5 a 60% p/v: a cada 5 minutos, durante 30 minutos, (b) 70 e 80% p/v: a cada 10 minutos, durante 60 minutos, e, (c) 85% p/v: a cada 60 minutos, durante 360 minutos. Estas amostras eram adicionadas em 4,5 ml de água, fervidas em banho-maria durante 10 minutos e resfriadas à temperatura ambiente, sendo em seguida mantidas a 4 °C até dosagem da glicose e frutose formadas na reação.

3.4.2. Estabilidade Operacional da Enzima Invertase

Este ensaio foi realizado com o propósito de se calcular a constante de desativação térmica da enzima a 55 °C, pH = 5,0, quando em operação por longos períodos de tempo, numa solução de sacarose a 5% p/v. Um balão, contendo 100 ml de solução de sacarose era imerso num banho a 55 °C. Após 10 minutos adicionava-se 0,5 ml de enzima, na concentração de $3,1 \times 10^{-4}$ mg proteína/ml de solução. Esta era a solução estoque de enzima, cuja atividade residual era determinada em intervalos de tempo pré-fixados, da seguinte forma: nas 6 horas iniciais a atividade residual foi determinada a cada 40 minutos, entre 6 e 24 horas a cada 2 horas, e entre 24 e 36 horas a cada 3 horas.

A atividade residual era determinada tomando-se 0,5 ml da solução estoque de enzima adicionando-a em 50 ml de solução de sacarose - 5% p/v, pH = 5,0 a 55 °C. Amostras eram retiradas a cada 5 minutos, durante 30 minutos. A inativação da enzima era feita mediante imersão da amostra (0,5 ml) diluída em água (2,5 ml) em banho-maria em ebulição, durante 10 minutos. Nestas dosava-se o teor de glicose e frutose, e em seguida cal-

culava-se a atividade residual da enzima, a partir da inclinação da curva de produto formado em função do tempo.

3.4.3. Conversão em Função do Tempo

A obtenção da conversão de sacarose em glicose e frutose em função do tempo de reação foi realizada num reator batelada, com um volume útil de 400 ml, tampado, imerso num banho-maria tipo Dubnoff, com agitação, mantido a 55 °C. A solução de sacarose utilizada foi preparada a 85% p/v, pH = 5,0. Após atingir-se a temperatura da solução, adicionou-se 0,4 ml de enzima preparada na concentração de 0,17 g/l. Durante a primeira hora de reação as amostras foram retiradas a cada 5 minutos, sendo que após este tempo até 24 horas, utilizou-se um intervalo de 30 minutos, e entre 21 e 34 horas, 60 minutos. As amostras foram tratadas como no item 3.4.1. A conversão de sacarose em glicose e frutose foi calculada pela Equação 2.

$$X_A = (C_{(g+f)} \cdot 0,95) / (850 - C_{(g+f)} i) \quad (2)$$

4. RESULTADOS

Os resultados dos ensaios da influência da concentração de substrato na velocidade inicial da reação de hidrólise são mostrados na Figura 1. O comportamento da estabilidade operacional da enzima é mostrado na Figura 2, enquanto a conversão de sacarose em glicose e frutose é apresentada na Figura 3.

5. DISCUSSÃO

Observa-se na Figura 1 que, inicialmente, a velocidade inicial da reação aumenta à medida que aumenta a concentração de sacarose, até um ponto onde ocorre uma diminuição acentuada da velocidade de reação à medida que se aumenta a concentração de substrato. Este comportamento é característico de reações que apresentam inibição a altas concentrações de substrato (7). Nota-se nesta Figura que, na concentração de 150 g/l (15% p/v), o desvio entre a velocidade da reação com inibição pelo substrato e a que seria obtida pela cinética de Michaelis-Menten (sem inibição) é da ordem de 4%, enquanto a 200 g/l, já é da ordem de 14%. Portanto, pode-se concluir que em concentrações superiores a 200 g/l já se nota uma sensível inibição da enzima pelo seu substrato.

No caso de inibição pelo substrato, a equação da velocidade tem a forma da Equação 1, que pode ser rearranjada por uma equação parabólica, (Equação 3).

$$y = 1/a + (b/a) S + (c/a) S^2 \quad (3)$$

onde:

$$y = (E W S) / V$$

$$a = K_p K_s$$

$$b = K_s + K_t$$

$$c = K_s K' t$$

O ajuste dos dados experimentais apresentados na Figura 1, pelo método dos polinômios ortogonais (2), conduz à Equação 4:

$$y = 0,48127 + 5,4249 S + 2,4382 S^2, \quad r = 0,9999 \quad (4)$$

onde y e S são dados em mol/l.

Os valores dos parâmetros cinéticos obtidos a partir da Equação 4, são:

$$a = 2,0778 \text{ l}^2/\text{gmol h}$$

$$b = 11,2722 \text{ l/mol}$$

$$c = 5,0662 \text{ l}^2/\text{mol}^2$$

Os valores dos parâmetros cinéticos obtidos neste trabalho diferem daqueles encontrados na literatura (1) sendo que os fatores que poderiam estar influenciando são: origem e grau de pureza da enzima, temperatura, método de análise dos produtos e de determinação dos parâmetros.

A análise da Figura 2 mostra que o decréscimo da atividade relativa da enzima em função do tempo, pode ser bem representado pelo método exponencial de acordo com a Equação 5:

$$E = E_0 e^{-K_d t} \quad (5)$$

O ajuste dos dados experimentais da Figura 2 pela Equação 5, conduziu a um valor de $K_d = 0,0468 \text{ h}^{-1}$, e a um tempo de meia-vida (tempo necessário para que a atividade da enzima seja reduzida à metade do seu valor inicial = $t_{1/2} = 0,693/K_d$) igual a 14,8 horas.

A integração da Equação 1 em função do tempo, com a substituição de: $P = (S_0 - S)$, $S = S_0 (1 - X_A)$, $E = 0,17 \text{ g/l}$, $S_0 = 2,4832 \text{ mol/l}$ e os valores de a, b e c, obtidos a partir da Equação 4 tem-se:

$$t = 6,5294 X_A - 0,1102 \ln (1 - X_A) - 1,7219 X_A^2 \quad (6)$$

A Equação 6 consegue ajustar os dados experimentais obtidos somente na região de baixas conversões (até aproximadamente 25%), como pode-se observar na curva 1 da Figura 3.

Para explicar a pouca aplicabilidade do modelo de Bowski (1), Equações 1 e 6, na hidrólise de soluções de sacarose a 85% p/v, foi incluído

o efeito da desativação térmica da enzima, em longos períodos de operação, pois como se observou esta é razoavelmente significativa para reações conduzidas em tempo superior a 15 horas (Figura 2). Portanto, substituiu-se na Equação 1 a concentração de enzima E pela Equação 5, que após integração resultou na Equação 7.

$$t = \ln \{ (\beta X_A - \gamma \ln (1 - X_A) - \delta X_A^2 - 21,3675) (-K_d) \} / (-K_d) \quad (7)$$

$$\text{onde: } \beta = S_0 (b + c S_0) / (a E_0 W)$$

$$\gamma = 1 / (a E_0 W)$$

$$\delta = c S_0^2 / (2 a E_0 W)$$

A aplicação da Equação 7 conduziu aos resultados mostrados na curva 2 da Figura 3, onde observa-se que a desativação térmica da enzima não é suficiente para explicar a redução da velocidade da reação, ajustando razoavelmente bem os dados experimentais para conversões da ordem de até 35%.

No modelo original proposto por Bowski (1) incluiu-se, além do termo relativo à desativação térmica da enzima (Equação 5), o termo relativo à inibição pelos produtos da reação - glicose e frutose (K'_p). Para tanto introduziu-se no denominador da Equação 1 o termo relativo à inibição pelo produto - K'_p - adicionado aos demais (9). Após integração e rearranjo adequado foram obtidas as Equações 8 e 9 (2):

$$t = - \ln [K_d \beta' \ln (1 - X_A) - K_d \gamma' X_A + K_d \delta' X_A^2 + 1] / K_d \quad (8)$$

$$\beta' = (1 + K'_p S_0) / (a W E_0) = 0,1102 + 0,2736 K'_p$$

$$\gamma' = [S_0 (b - K'_p)] / (a E_0 W) + (S_0^2 c) / (a W E_0) = 6,5295 - 0,2737 K'_p$$

$$\delta' = (S_0^2 c) / (2 a W E_0) = 1,7219$$

$$K'_p = 0,9995 + 0,1717 X_A - 0,0029 \ln (1 - X_A) - 0,0453 X_A^2 + e^{(-0,0263 t)} / (0,0072 X_A + 0,0072 \ln (1 - X_A)) \quad (9)$$

O valor de K'_p foi calculado pela Equação 9 para cada valor experimental da conversão, obtendo-se um valor médio igual a 19,48. Com este valor calculou-se os valores de β' , γ' , δ' , e procedeu-se ao ajuste dos valores experimentais pela Equação 8.

Observa-se na curva 3 da Figura 3 que o modelo representado pela Equação 8, que leva em conta a concentração dos reagentes: sacarose e água, a desativação térmica da enzima e a inibição pelo substrato e produtos da reação, ajustou razoavelmente bem os dados experimentais, indicando desta forma que para altas concentrações de substrato - 85% p/v - um modelo simples como o proposto por Bowski (1) é insuficiente para modelar a cinética de hidrólise da sacarose com a enzima invertase.

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são:

1. A hidrólise da sacarose com a enzima invertase, até uma concentração da ordem de 200 g/l segue a cinética de Michaelis-Menten sem inibição, desviando-se significativamente no entanto para concentrações superiores, onde é sensível a inibição pelo substrato.
2. O tempo de meia-vida da enzima invertase em operação a 55 °C, com sacarose a 5% p/v e pH = 5,0 é de 14,8 horas.
3. A cinética da hidrólise de soluções de sacarose a 85% p/v é razoavelmente bem representada quando se inclui no modelo cinético de Bowski (1), além dos efeitos já considerados da inibição pelo substrato e redução da concentração de água, a inativação térmica da enzima e a inibição pelos produtos da reação (glicose e frutose).

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a NOVO Nordisk Bioindustrial do Brasil Ltda. pelo fornecimento da enzima, bem como o apoio dos técnicos do DEQ/FUEM.

8. NOTAÇÃO

$C_{(g+f)}$	- soma das concentrações de glicose e frutose num tempo t de reação (g/l)
$C_{(g+f)i}$	- concentração inicial de glicose e frutose (g/l)
E	- concentração de enzima ativa
E_0	- concentração inicial da enzima ativa
ES	- concentração de complexo enzima-substrato
K_d	- constante de desativação térmica da enzima (h^{-1})
K_p	- constante de velocidade para a quebra do complexo $ES \rightarrow E + P$
K'_p	- constante de inibição pelos produtos
K_s	- constante de dissociação do complexo ES
K'_t	- constante de formação do complexo inativo SES
K_t	- constante de formação do complexo inativo SE
p	- concentração de produto
p/v	- peso/volume
S	- concentração de substrato (mol/l)
S_0	- concentração inicial de substrato (mol/l)
SE	- complexo inativo substrato-enzima-substrato
SES	- complexo inativo substrato-enzima-substrato
t	- tempo de reação
V	- velocidade da reação (mol/l min)
W	- concentração total de água = 25,6815 mol/l (8)
w/v	- weight/volume

X_A - conversão de sacarose em glicose e frutose

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BOWSKI, L. et alli - Kinetic modeling of the hydrolysis of sucrose by invertase. *Biotechnology and Bioengineering*, 13: 641-656, 1971.
- (2) BERGAMASCO, Rosângela. *Cinética da hidrólise da sacarose pela invertase: modelagem matemática*. Dissertação de Mestrado. Fundação Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 1989.
- (3) SILVER, M. & Karel, M. The behaviour of invertase in model systems at low moisture contents. *Journal of Food Biochemistry*, 5: 283-311, 1981.
- (4) NELSON, J.M. & Schubert, M.P. Water concentration and the rate of hydrolysis of sucrose by invertase. *Journal of the American Chemical Society*, 50 (8): 2.188-2.193, 1928.
- (5) RUCHTI, J. & McLaren, D.A. Enzyme reactions in structurally restricted systems V. Further observations on the kinetics of yeast fructofuranosidase (invertase) activity in viscous media *Enzimologia* 27: 185-198, 1964.
- (6) LOWRY, D.H. et alli. Protein measurement with the folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, 193: 265-275, 1951.
- (7) BAILEY, J.E. & Ollis, D.F. *Biochemical engineering fundamentals*, 2nd. ed., New York, McGraw-Hill, Cap. 3, 1986.
- (8) WEAST, Robert C. *CRC handbook of chemistry and physics*, Florida, CRC Press, p. D-265, 1984.
- (9) SEGEL, I.H. *Enzyme kinetics*, New York, John Wiley & Sons, capítulos 1 a 4, e 11, 1975.

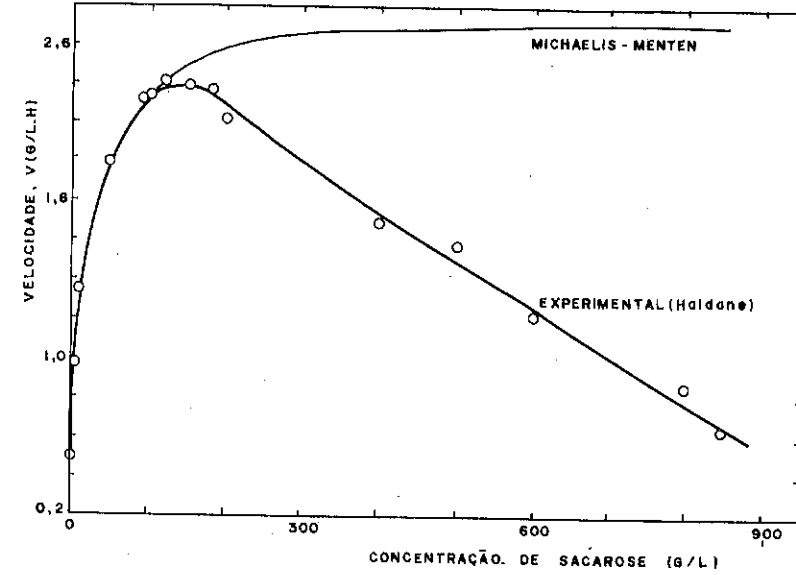


Figura 1 - Velocidade inicial da reação de hidrólise (V) em função da concentração da solução de sacarose - pH = 5,0, 55 °C - enzima invertase

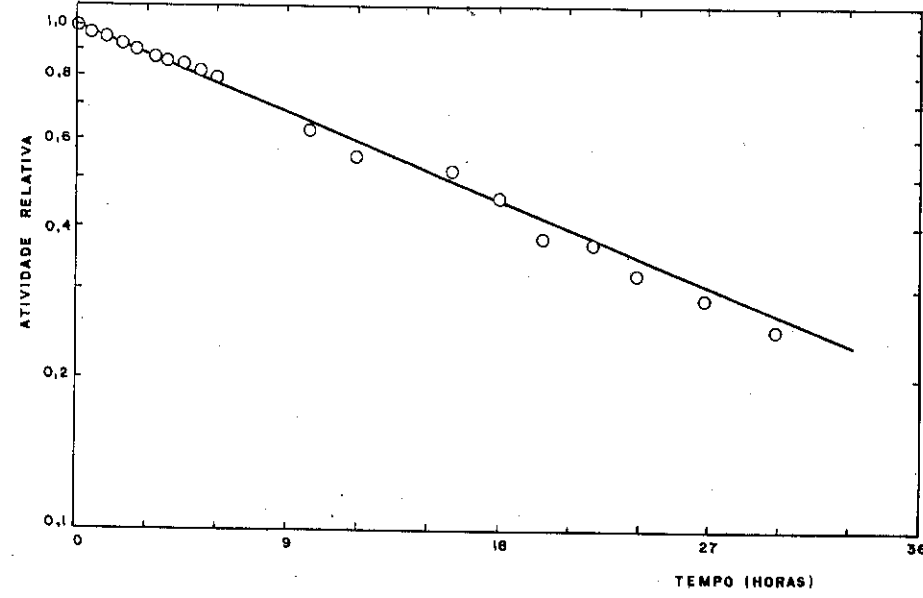


Figura 2 - Estabilidade operacional da enzima invertase em solução de sacarose 5% p/v - pH = 5,0, 55 °C

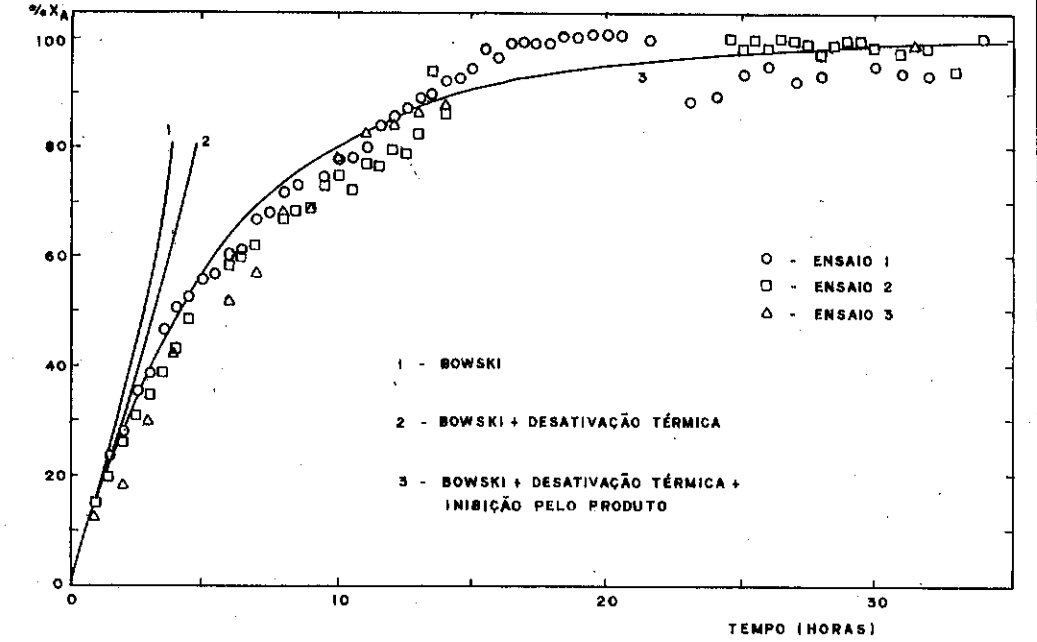


Figura 3 - Comparação entre os resultados experimentais, e os modelos ajustados para a hidrólise de sacarose (85% p/v, pH = 5,0, 55 °C) com enzima invertase

OPTIMIZACION DE LA ACTIVIDAD ESTERIFICANTE
DE UNA LIPASA PARA LA OBTENCION DE MONOACILGLICEROLES

.Gabriel Amaral¹

.Maria Antonia Grompone²

RESUMEN

Se estudia la reacción de esterificación entre la glicerina y el ácido oleico catalizada por una enzima lipolítica: la Lipasa G del hongo *Penicillium cyclopium*. Se trabajó a relación molar constante entre glicerina y ácido oleico 230/1 (lo que equivale a una relación de masas 75/1). El objetivo es lograr la optimización del rendimiento de la reacción en monoglicéridos, esto se logra mediante un diseño experimental estadístico que involucra las variables que afectan al catalizador e influyen sobre el producto final: pH, tiempo de reacción y temperatura. La reacción es heterogénea con dos fases líquidas inmiscibles puestas en contacto por agitación. El seguimiento de los productos se hace por TLC y su cuantificación por densitometría de barrido sobre placas de Sílica Gel.

ABSTRACT

The lipase-catalyzed sterification of glycerine and oleic acid is studied. The enzyme used is lipase "G" derived from *Penicillium cyclopium*. Glycerine/oleic acid ratio is kept constant at a value 230/1 (mol/mol) (75/1 w/w). The objective is to find the optimal conditions under which maximal yields of monoglycerides are obtained. This is achieved by a statistical experimental design that takes into account the variables that affect catalytic activity of lipase "G": pH, temperature, time of reaction. The system is heterogene with 2 immiscible liquid phases being continuously agitated. The products are analyzed by TLC and quantified by TLC Scanning densitometry.

¹ Bachiller en Química, Asistente de la Cátedra de Físicoquímica Facultad de Química, Montevideo, Uruguay.

² Dra. en Química, Prof. Titular de la Cátedra de Físicoquímica Facultad de Química, Montevideo, Uruguay.

1) INTRODUCCION

Los monoacilgliceroles (MAG), son uno de los principales surfactantes no iónicos utilizados como emulsionantes en diversos tipos de industrias: alimentaria, cosmética y farmacéutica (1). Resulta de gran interés el hallar nuevos métodos industriales para su obtención, ya que los métodos químicos tradicionales presentan desventajas: condiciones drásticas de temperatura y presión, productos secundarios indeseables debido a la descomposición de reactivos y productos y rendimientos muy variables debido a la formación de glicéridos parciales al azar. Varios estudios de síntesis de MAG y otros ésteres grasos mediante catálisis enzimática han sido realizados en los últimos años (2-22) debido a que presenta ventajas sobre los métodos industriales comunes: condiciones más suaves de reacción, velocidades que permiten el control cinético del proceso y la posibilidad de reusar el catalizador.

Varias son las reacciones catalizadas enzimáticamente que conducen a la obtención de MAG: transesterificación, hidrólisis y esterificación. Las dos primeras han sido las más estudiadas ya que son las que ocurren en mayor grado en el metabolismo lipídico de los seres vivos. El uso de lipasas para la esterificación es un proceso mayoritariamente artificial de gran aplicabilidad industrial ya que permite "seleccionar a priori" el producto a obtener en función del ácido graso y del alcohol de partida. La esterificación total de un ácido graso con glicerol (Glicerina: 1,2,3-propanotriol) tiene lugar mediante tres reacciones sucesivas, catalizadas por la misma lipasa que conducen respectivamente a la formación de monoacilgliceroles (MAG), diacilgliceroles (DAG) y triacilgliceroles (TAG). Por lo tanto, realizando un control cinético de la reacción, es posible detenerla en el punto en el que se obtiene el máximo de rendimiento del producto deseado (MAG, DAG o TAG).

El objetivo del presente trabajo es el estudio de dicha reacción de esterificación a los efectos de obtener el máximo rendimiento posible en MAG. Los sustratos de partida son glicerol y ácido oleico (ácido 9-octadecenoico) y se estudia el rendimiento en MAG en función de las variables que afectan el catalizador de la reacción (lipasa): pH, temperatura y tiempo de reacción.

El análisis de las mezclas de reacción luego de transcurrida la misma se hace por TLC, haciéndose la cuantificación por densitometría de barrido en placa fina.

2) MATERIALES Y METODOS

2.1- Reactivos y Solventes

Se utilizó ácido Oleico BAKER (USP) Food Grade y Glicerina pura bidestilada de fabricación nacional.

Para la extracción de los materiales lipídicos se utilizó cloroformo ppa y NaCl puro.

Para el desarrollo de las placas de sílica gel, se utilizaron acetona, metanol puros y ácido acético glacial 99 %.

Para el revelado de las placas se utilizó H_3PO_4 puro y $CuSO_4$ puro.

Para la preparación de los Buffers, se utilizó ácido cítrico ppa y Na_2HPO_4 puro.

2.2- TLC

Se utilizaron placas de Sílica gel G-25 SIGMA (T-6395) de 20*20 cm, 0.25 mm de espesor.

Para eliminar el cloroformo utilizado en la extracción de los productos se utilizó un rotavapor Büchi, Modelo RE 111.

El estudio cuantitativo se hizo en un "TLC-Scanning densitometer" Shimadzu CS-9000.

2.3- Enzima

La enzima fue generosamente donada por Amano Co. en forma pura. Las soluciones se hicieron en Buffer citrato-fosfato.

2.4-Síntesis de MAG

Se coloca la mezcla de reacción que contiene 75 g de glicerina y 1 g de ácido oleico en un vaso de Bohemia de 250 ml, dentro de un termostato que ajusta al grado. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, se agregan 15,00 ml de solución acuosa de enzima al 1% (5.6 unidades), (dicha solución está preparada ya en el Buffer de pH correspondiente) y se agita constantemente con agitador de paletas a una velocidad constante. Una vez transcurrido el tiempo correspondiente a esa corrida, se agrega a la mezcla reaccionante 85 ml de cloroformo ppa para detener la reacción y extraer los lípidos de la mezcla. Se separan las fases, se elimina el solvente de la capa clorofórmica en un rotavapor y se disuelve el residuo nuevamente en cloroformo ppa para obtener una solución de concentración entre 15 y 25 mg/ml. Se guardan dichas soluciones en viales de 15 ml con tapa de teflón y se conservan en freezer hasta su análisis.

2.5- Cromatografía en capa fina (TLC)

Las placas de sílica gel 20*20 son predesarrolladas en una mezcla $CHCl_3$ /metanol (2/1) para limpiarlas de impurezas. Luego son

impregnadas de ácido bórico 0.4 M, activadas por 1.5 hs. a 110 °C en estufa y guardadas en atmósfera seca. Se siembra 1 ó 2 ul de mezcla problema y entre 1 y 20 ul de estándar en el caso de que se esté haciendo una curva de calibración (ver ítem 2.6). Las placas se desarrollan con la mezcla cloroformo/acetona/ácido acético (96/4/1 v/v/v). Las manchas se visualizan asperjando sobre la placa una solución de $CuSO_4$ al 10% en ácido fosfórico al 8%. Se desarrollan las manchas en estufa a 120 °C durante 20 min.

2.6- Análisis de los productos

La intensidad de las manchas en las placas de cromatografía fueron medidas por densitometría de barrido con el TLC Scanner. Las condiciones analíticas en el mismo fueron las siguientes:

modo: reflectancia

long. de onda: 450 nm

lámpara de trabajo: wolframio

ancho de swing: 16 mm

Para evaluar los contenidos en cada uno de los glicéridos y en los ácidos grasos libres (FFA) fue necesario hacer curvas de calibración: a soluciones estándar de concentración conocida, se les midió su respuesta (en áreas) en el Scanner.

3) DISEÑO EXPERIMENTAL

Se desea conocer cómo es la variación del rendimiento de la reacción en función de las variables que afectan la actividad del catalizador: pH, temperatura y tiempo de reacción.

Se sabe de trabajos anteriores de nuestro grupo (no publicado) (23), los rangos dentro de los cuales dichas variables son importantes:

pH: entre 3 y 7

temperatura: entre 25°C y 55°C

tiempo: entre 0 y 4 horas (se había encontrado que a tiempos mayores, se obtienen grandes cantidades de TAG; por lo tanto es necesario trabajar a tiempos bajos pues el MAG es el primer producto en formarse en la sucesión de reacciones).

Se decidió entonces realizar un diseño factorial compuesto, del tipo Box de Wilson para poder encontrar dicha relación funcional. Esto permite el estudio de una función de 3 variables $f(x,y,z)$ dentro de un rango conocido de ellas. De esta forma las condiciones experimentales a ser desarrolladas en las diferentes experiencias son las siguientes:

(En ellas el punto central se repite 9 veces)(ver. Tabla 1).

Tabla 1

CORRIDA N°	pH	temperatura (°C)	tiempo (hs)
1	3.4	40	2.5
2	4.0	30	1.0
3	4.0	30	4.0
4	4.0	50	1.0
5	4.0	50	4.0
6	5.5	26	2.5
7	5.5	40	0.4
8	5.5	40	2.5
9	5.5	40	2.5
10	5.5	40	2.5
11	5.5	40	2.5
12	5.5	40	2.5
13	5.5	40	2.5
14	5.5	40	2.5
15	5.5	40	2.5
16	5.5	40	2.5
17	5.5	40	4.6
18	5.5	54	2.5
19	7.0	30	1.0
20	7.0	30	4.0
21	7.0	50	1.0
22	7.0	50	4.0
23	7.6	40	2

Las corridas están ubicadas en orden creciente de pH, dentro de esta variable, se ordenan en función de la temperatura y a su vez, dentro de esta se ordenan por orden de tiempo. Todas las corridas son la media de 3 repeticiones, con la excepción del punto central.

La respuesta que se desea obtener como máxima es el porcentaje molar de MAG en la mezcla de FFA, MAG, DAG y TAG final. Para ello se define la respuesta como "porcentaje" según:
 "porcentaje" = $\frac{\text{moles de MAG}}{\text{moles de MAG} + \text{moles de FFA} + \text{moles de DAG} + \text{moles de TAG}}$

dicha función se puede a su vez calcular como:

$$\text{"porcentaje"} = \frac{1}{1 + 1/r_{FFA} + 1/r_{DAG} + 1/r_{TAG}}$$

donde las r son las relaciones molares de MAG con FFA, DAG y TAG.

Es decir, estas se pueden calcular como

$$r_{FFA} = \frac{m_{MAG}}{m_{FFA}} * \frac{282}{356}$$

$$r_{DAG} = \frac{m_{MAG}}{m_{DAG}} * \frac{620}{356}$$

$$r_{TAG} = \frac{m_{MAG}}{m_{TAG}} * \frac{884}{356}$$

m_{MAG} , m_{FFA} , m_{DAG} y m_{TAG} son las masas (en ug) de MAG, FFA, DAG y TAG respectivamente en las mezclas, calculadas a partir de las curvas de calibración.

282= peso molecular del ácido oleico

356= peso molecular del MAG

620= peso molecular del DAG

884= peso molecular del TAG

4) RESULTADOS Y DISCUSION

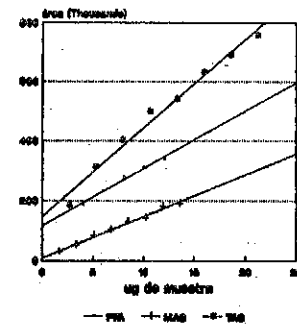
4.1 CURVAS DE CALIBRACION

Se hicieron las curvas de calibración $\text{área} = f(\text{ug de muestra})$ para los diferentes lípidos en cuestión (fig. 1), si bien se puede deducir que la linealidad es buena, (coef. de correl. 0.990 aprox.) se obtuvieron índices de correlación mayores (alrededor de 0.9994) con una gráfica doble logarítmica (fig. 2). Si bien esta última presenta una utilidad muy grande a los efectos del presente trabajo, es difícil hallar un sentido físico para dicho comportamiento. La utilidad de una gráfica lineal es evidente, pues permite mejores interpolaciones.

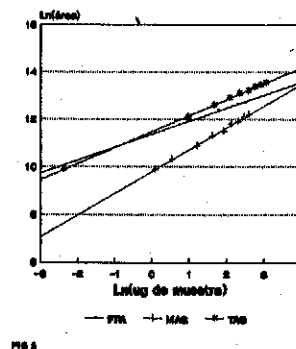
Para valores superiores de ug a los de la fig. 2, se observa un apartamiento de la linealidad; por lo tanto dichas curvas son sólo aplicables dentro de estos rangos de concentraciones. Cabe destacar que los valores en dichas figuras son promedios de tres corridas, con

excepción de la correspondiente al FFA, donde se hicieron varias repeticiones debido a la dispersión de estos valores. Esto se puede atribuir a la difusión que tienden a presentar las manchas de FFA sobre la placa, por la tendencia del grupo carboxilo a interactuar con la sílice activada. No se realizó la curva de calibración correspondiente a los DAG, debido a que presentan una fácil tendencia a la hidrólisis lo que hace casi imposible obtenerlos puros en solución, así como una fácil tendencia a la isomerización de 1,2 DAG a 1,3 DAG (24). Por lo tanto, cuando se analiza la composición del sistema durante una corrida se evalúa la cantidad total en ug de DAG a partir de la cantidad total sembrada menos los ug aportados por las otras especies (que se deducen a partir de las curvas de calibración para MAG, TAG Y FFA).

CALIBRACION TLC SCANNER
AREA EN FUNCION DE ug



CALIBRACION TLC SCANNER
GRAFICA DE DOBLE LOGARITMOS



4.2- OPTIMIZACION DE LAS VARIABLES

Tabla 2

Nº de corrida	ug de FFA	ug de MAG	ug de DAG	ug de TAG	I _{FFA}	I _{DAG}	Porcentaje
1	3.5	6.7	9.8	0	1.4	1.2	0.39
2	4.4	6.6	14.5	0.2	1.1	0.78	0.31
3	1.3	3.8	18.9	0.5	2.2	0.34	0.23
4	3.5	8.0	4.3	0.2	1.7	3.2	0.53
5	3.0	4.4	16.6	0	1.1	0.46	0.24
6	3.0	5.7	13.2	0.2	1.4	0.73	0.32
7	4.0	3.2	13.5	0	0.6	0.41	0.20
8	1.7	2.3	13.5	0.2	1.1	0.29	0.19
9	3.3	7.2	12.7	0	1.6	0.97	0.38
10	1.0	3.2	13.7	0	2.4	0.39	0.25
11	4.1	5.1	9.8	0	0.9	0.88	0.31
12	4.1	7.3	18.6	0	1.4	0.66	0.31
13	2.5	3.7	9.0	0	1.1	0.7	0.31
14	2.5	5.9	16.6	0	1.8	0.61	0.31
15	4.1	3.1	12.9	0.2	0.57	0.41	0.19
16	2.0	5.4	9.9	0	2.0	0.94	0.39
17	1.2	2.7	12.1	0.5	1.7	0.37	0.23
18	3.3	9.7	9.4	0	2.3	1.7	0.49
19	1.7	3.5	20.4	0	1.5	0.29	0.20
20	2.0	4.0	14.8	0	1.5	0.46	0.26
21	2.2	5.0	16.6	0.2	1.7	0.51	0.28
22	7.7	8.5	4.7	0.1	0.82	3.1	0.39
23	6.7	5.9	9.4	0	0.66	1.1	0.29

Los resultados obtenidos en el diseño experimental anteriormente descrito se resumen en la Tabla 2. Las corridas están ordenadas del mismo modo que en la Tabla 1.

En todos los casos se obtienen DAG en cantidades importantes, por lo que se deduce que la formación de DAG a partir de MAG es una reacción rápida que transcurre simultánea a la formación de MAG. La formación de TAG, es una reacción lenta: la lipasa no cataliza dicha reacción de un modo apreciable en el intervalo de tiempo considerado. Sólo en corridas con tiempo de reacción mayores de 4 hs. se aprecia la formación de TAG, aunque su cantidad es despreciable frente a la de los otros glicéridos parciales formados. Dado que el peso molecular de DAG es prácticamente el doble del del MAG, a los efectos de estudiar el rendimiento de la reacción, es necesario trabajar con relaciones molares. Los valores de dichas relaciones molares son los de R_{FFA} y R_{DAG} ya definidos.

Los datos aportados por la Tabla 2 indican en primer lugar que el efecto de la temperatura es muy importante. De la comparación de los valores de "porcentaje" para los pares de experiencias 2 y 4, 19 y 21, 20 y 22 (y en menor grado de la 3 y 5) se desprende que un aumento de temperatura hasta valores cercanos a los 50°C favorece la formación de MAG. Esto se puede deber a un aumento en la velocidad de formación de MAG a partir de FFA o a una disminución en la velocidad de formación de DAG a partir de MAG. Del estudio de los pares de valores ya mencionados, se desprende que a medida que aumenta la temperatura la relación MAG/DAG se hace mayor, mientras que la relación MAG/FFA no varía tan significativamente, (con excepción del par 3 y 5, pero el mismo ya presentaba un comportamiento diferente en la comparación de los "porcentajes"). Por lo tanto, la formación de DAG a partir de MAG se favorece a temperaturas menores. Este hecho está confirmado por la corrida 18 que si bien está hecha a un pH diferente que las anteriores, presenta un muy elevado "porcentaje" así como valores altos para MAG/FFA y MAG/DAG.

El análisis de las experiencias 6 a 18 también brinda información interesante respecto a la temperatura. La corrida 18 se ve muy favorecida hacia la formación de MAG y que la número 6 presenta un "porcentaje" muy bajo. Las repeticiones del punto central indican un cierto comportamiento disperso de los puntos lo que le da al método de análisis ciertas limitaciones.

El pH influye sobre el rendimiento de MAG tal como se deduce de la comparación de corridas hechas a una misma temperatura y tiempo (2 y 19, 3 y 20, 4 y 21, 5 y 22). Los porcentajes mayores se obtienen en aquellas a pH menores, a pH=4, el mejor rendimiento se obtiene a mayor temperatura y menor tiempo de reacción.

El tiempo de reacción ofrece una marcada importancia en el rendimiento final de MAG: los mayores porcentajes se han obtenido a tiempos de alrededor de 1h. El dato obtenido a tiempos menores (0.4 h) no es suficiente para hacer un análisis profundo de esta variable en el rango inferior. A medida que aumenta el tiempo de reacción, se favorece la formación de DAG y aún de TAG (corrida 17). De la comparación de los pares 2 y 3, 4 y 5, 19 y 20, 21 y 22, se deduce que la magnitud del efecto del tiempo depende del pH: a pH=4 la diferencia entre los porcentajes de MAG a 1 h y 4 h es mayor que a pH 7. Aún más a pH=7, el "porcentaje" aumenta a medida que aumenta el tiempo, si bien nunca los valores llegan a ser iguales a los obtenidos a pH=4 o 5.5.

Es posible a partir de estos datos, realizar una aproximación estadística para hacer un modelo matemático que relacione las variables involucradas con "porcentaje".

4.3- MODELO MATEMATICO PARA LA FUNCION PORCENTAJE

Se probaron varios modelos matemáticos para el ajuste de los datos experimentales. Dichos modelos se aceptaron o rechazaron según el test de LOF (Lack of fit).

Mediante un programa estadístico para PC: X-STAT, se obtuvo la ecuación del modelo matemático. El mismo probó ser cuadrático con la siguiente fórmula general:

$$\text{"Porcentaje"} = k + a \cdot \text{pH} + b \cdot \text{temp} + c \cdot \text{pH} \cdot \text{temp} + d \cdot \text{temp}^2 + e \cdot \text{temp}^2 + \text{pH} \cdot \text{temp} \cdot \text{temp} \cdot f$$

El test de Lof realizado sobre el modelo con los coeficientes calculados por el propio programa, indicó que existe una probabilidad del 92% de que el modelo explique los puntos experimentales.

Los cálculos realizados en base al modelo, demuestran que el máximo funcional de "porcentaje" se encuentra, dentro del intervalo en estudio, en el punto: pH=4

$$\begin{aligned} \text{temp} &= 50^\circ\text{C} \\ \text{tiempo} &= 1 \text{ h} \end{aligned}$$

4.3.1.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS DEL MODELO

Si bien el modelo estadístico se desarrolló para apoyar la discusión de los datos anteriores, el mismo se realizó con rigurosidad. Por lo tanto, constituye una muy buena base para el estudio del comportamiento de la reacción en el rango en estudio. Del modelo se desprende que la función porcentaje no depende sólo de las variables por separado sino que también de una interacción entre ellas, tal cual se había deducido anteriormente; aún más la influencia de la temp y el tiempo es cuadrática, lo que demuestra lo intrincado de la discusión de los datos. El valor óptimo entregado por el modelo está en el punto en el cual experimentalmente se ha encontrado el mejor valor de "porcentaje", otra prueba de lo ajustado del modelo a los datos experimentales. En síntesis, la discusión de los datos realizada en el numeral 4.2 concuerda totalmente con el modelo planteado.

5) CONCLUSIONES

Se logra un porcentaje óptimo en MAG de 50%, en condiciones de pH=4, temp=50°C y luego de 1h de reacción. Esto demuestra que es un proceso rápido y en condiciones suaves de reacción útil para un posible desarrollo industrial.

Los subproductos formados son el 1,2 DAG y 1,3 DAG, (cuyas cantidades no se han evaluado por separado). La reacción de formación de estos subproductos no se ve favorecida por el aumento de la temperatura hasta los valores cerca de los cuales la enzima comienza a desnaturalizarse (55°C).

No es posible mejorar los rendimientos de la reacción sólo por intermedio de estas variables, ya que el pH no se puede disminuir por debajo de 3 ni la temperatura se puede aumentar por encima de 60°C sin que la enzima pierda su capacidad de catálisis. Si bien el método de análisis presenta limitaciones por su dispersión, ha probado ser muy útil para la optimización de la enzima como catalizador. La aplicación de un método estadístico para el análisis de los datos ha probado su verificabilidad.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Lauridsen, J.B- Food emulsifiers: surface activity, edibility, manufacture, composition and application. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53:400-407 (1976)
- (2) K. Holmberg, E. Osterberg- "Enzymatic preparation of monoglycerides in a microemulsion". *JAOCs* 65:1544 (1988)
- (3) E. Osterberg, C. Blomstrom, K. Holmberg- "Lipase catalyzed transesterification of unsaturated lipids in a microemulsion" *JAOCs* 66:1330 (1989)
- (4) K. Holmberg, B. Larssen, M. Stark- "Enzymatic glycerolysis of a triglyceride in aqueous and nonaqueous micro-emulsions". *JAOCs* 66:1796 (1989)
- (5) J.L. Boyer, B. Gilot, R. Guiraud- "Esterification with solid enzymes" *Appl. Biochem. and Biotech.* 24/25:201 (1990)
- (6) Toru Ota, Saburo Takano, Tadeo Hasegawa- "Synthesis of C-18 fatty acid esters in organic solvent by lipase from candida cylindracea". *Agric. Biol. Chem.* 54 (6):1571 (1990)
- (7) M. Mittelbach- "lipase catalyzed alcoholysis of sunflower oil" *JAOCs* 67:168 (1990)
- (8) F. Ergon, M. Trani, G. André- "Solvent free triglyceride synthesis using lipozyme JM IM-20". *Biotech. Letters* 10(6):629 (1988)
- (9) J.L. Boyer, B. Gilot, R. Guiraud- "Heterogeneous enzymatic esterification. Analysis of the effect of water". *Appl. Microb. Biotechn.* 33:372-376 (1990)
- (10) C. Miller, H. Austin, L. Posorske, J. González- "Characteristics of an immobilized lipase for the commercial synthesis of esters". *JAOCs* 65:927 (1988)
- (11) F. Ergon, M. Trani, G. André- "Production of glycerides from glycerol and fatty acids by immobilized lipases in non-aqueous media" *Biotech and Bioeng.* 35:195 (1990)

- (12) Z. Knez, M. Leitgeb, D. Zaurisnik, B. Lauric- "Synthesis of oleic acid esters with immobilized lipase" *Fat. Science Tech.* 92(4):169 (1990)
- (13) A. E Zant, N. Pina, J. Graille, J. Gormand, G. Renard- "Synthèse enzymatique d'alpha monoglycérides en milieu biphasique". *Oléagineux* 43(8-9):357 (1988)
- (14) G. Renard, J. Grimaud, A. el Zant, M. Pina, T. Graille- "Effect des solvants organiques sur la synthèse enzymatique de glycérides partiels en milieu biphasique" *Oléagineux* 45(7):337-340 (1990)
- (15) T. Ishii, T. Mori, J. Chen, Y. Itoh, J. Shimura, K. Kirimura, S. Usami- "Ester synthesis by a crude lipase of *Rhizopus oligosporus* in an aqueous system". *J. Ferm. Bioeng.* 70(3):188-189 (1990)
- (16) R. Schuchi, K. Mukherjee- "Lipase catalyzed reactions of fatty acids with glycerol and acylglycerols". *Appl. Microb. Biotech.* 30:332-336 (1989)
- (17) Amano International Enzyme Co. Inc.- Technical Bulletin Lipase "G" Amano.
- (18) F. Ergun, M. Trani- "Effect of lipase specificity on triglyceride synthesis". *Biotechnology Letters.* 13(1):19-24 (1991)
- (19) R. Valivety, G. Johnston, C. Suckling, P. Halling- "Solvent effects on biocatalysis in organic systems: equilibrium position and rates of lipase catalyzed esterification". *Biotechnology and bioengineering* 38:1137-1143 (1991)
- (20) A.V. der Padt et al. "Candida rugosa lipase stability during acylglycerol synthesis". *Enzyme Microb. Technol.* 14:805-812 (1992)
- (21) Mc. Neill et al. "Selective distribution of saturated fatty acids into the MAG fraction during enzymatic glycerolysis" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69(11):1098-1103 (1992)
- (22) I. Svensson et al. "Lipase-catalyzed transesterification of phosphatidylcholine at controlled water activity". *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69(10):986-991 (1992)
- (23) G. Amaral "2º informe de maestria en química: Estudio de las reacciones de esterificación de ácidos grasos por catálisis enzimática". Facultad de Química, Montevideo, Uruguay (No publicado).
- (24) S. Bloomer- "Lipase-catalyzed lipid modifications in non-aqueous media" Doctoral dissertation. University of Lund, Sweden (1992). pág 42-43.

7.º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALÍSE

FUNCIONALIZAÇÃO DE MONOTERPENOS CATALISADA POR SISTEMAS Co (II)/ Co (III) - BROMETO

• Maria de Fátima T. Gomes¹
 • Tânia da Silva Ribeiro²
 • Marcos Vinícius G. Pereira³
 • Octavio A. C. Antunes⁴

RESUMO

Sistemas catalíticos contendo íons cobalto (Co^{II}-Co^{III}) e brometo, em meio acético, foram ativos para a oxidação alílica de monoterpenos. Limoneno foi convertido em trans-carveol (14%) e carvona (41%); p-menteno, em piperitona (13%); α-pineno, em verbenona (60%) e verbenol (22%); β-pineno, em trans-pinocarveol (13%), pinocarvona (12%) e mirtenal (22%). 3-careno foi oxidado a vários alcoóis e cetonas alílicas, mantendo intacto o anel de ciclopropano. Sistemas Co^{II}-OAc⁻-Br⁻, em ácido acético, foram estudados espectrofotometricamente, mostrando que a espécie predominante é do tipo CoBr_x^{(x-2)-}.

ABSTRACT

Catalytic systems containing cobalt (Co^{II}-Co^{III}) and bromide ions in acetic acid solution showed to be useful for allylic oxidation of monoterpenes. Limonene was converted to trans-carveol (14%) and carvone (41%), and p-mentene to piperitone (13%). α-pinene was converted to verbenone (60%) and verbenol (22%) while β-pinene to trans-pinocarveol (13%), pinocarvone (12%) and myrtenal (22%). 3-carene was oxidized to various allylic alcohols and ketones, without any attack to cyclopropane ring. Co^{II}-OAc⁻-Br⁻ systems was studied spectrophotometrically, thus showing CoBr_x^{(x-2)-} as the predominant species in solution.

1. INTRODUÇÃO

A oxidação, em fase líquida, de hidrocarbonetos alquílicos aromáticos pelo oxigênio molecular catalisada por sais de cobalto tem sido exaustivamente estudada.¹⁻⁷ Blanchard¹ observou que, usando materiais de alta pureza e na ausência de um iniciador de radicais livres, não há reação direta entre cumeno, O₂ e íons cobalto (II) em meio acético. Quando ocorrem oxidações na ausência de um iniciador de radicais, a etapa de iniciação provavelmente resulta da reação entre íons metálicos e os hidroperóxidos formados termicamente ou devido a impurezas do hidrocarboneto ou do sal. Brill² desenvolveu um

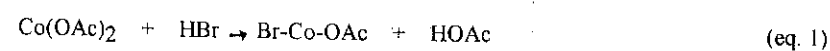
¹ Mestre em Ciências, UFRJ

² Engenheira Química, UERJ

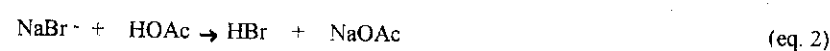
³ Químico, UFF

⁴ Doutor em Ciências, UFRJ

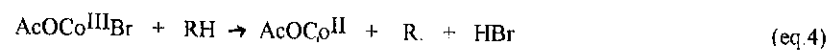
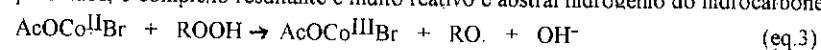
método para produção de ácido tereftálico, com rendimento superior a 90%, pela oxidação do p-xileno em uma única etapa, empregando como catalisador acetato de cobalto (II) em meio acético e como ativador uma cetona contendo um grupo α -metileno. Gás oxigênio foi usado como oxidante. Takaya e colaboradores³, trabalhando nas mesmas condições de temperatura e pressão (90°C, 1 atm) utilizadas por Brill, reduziram o tempo de reação para um quarto do requerido no método convencional, ao utilizarem como ativador brometo de amônio e uma pequena quantidade de um composto alifático insaturado tal como, tetracloreto de etileno. Os rendimentos em ácido tereftálico foram de 95%, usando O₂ como agente oxidante, e de 84% usando ar. Hay e Blanchard⁴ verificaram que sistemas contendo os íons (Co^{II}-Co^{III}) e brometo, em meio acético, são cataliticamente ativos na oxidação de hidrocarbonetos alquil-aromáticos. Grupos alílicos e benzílicos podem ser convertidos em ésteres dos correspondentes álcoois e tetralina pode ser oxidada a α -tetralona. Os autores sugeriram que a espécie ativa é o acetato-brometo-cobaltoso - AcOCo^{II}Br - formada quando se estabelece o equilíbrio:



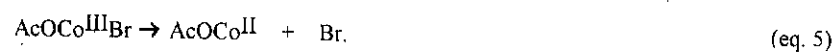
A concentração de HBr é diretamente proporcional à concentração de NaBr, que é alcançada através do equilíbrio:⁵



HBr é um ácido fraco em soluções de ácido acético e portanto existe principalmente na forma não ionizada. Quando Co(II) é oxidado a Co(III), por exemplo pela reação com peróxidos, o complexo resultante é muito reativo e abstrai hidrogênio do hidrocarboneto:⁴



ou se decompõe:⁶



Os átomos de bromo formados podem abstrair hidrogênio ou se recombinar:⁴



Os átomos de bromo também podem ser consumidos durante o processo:⁴



Kamiya⁸ afirma que a espécie ativa, quando sais de cobalto e brometo são usados como catalisador, em meio acético, é o acetato-brometo-cobáltico - AcOCo^{III}Br - uma vez que o acetato cobaltoso não é ativo como catalisador e que a espécie Co^{III} é gerada no sistema pelos radicais peróxido produzidos a partir do hidrocarboneto.

Ao que parece, nesses sistemas catalíticos, átomos de cobalto formam agregados de estruturas indefinidas e dependentes de vários fatores tais como a concentração de cobalto, a presença de água, a natureza e a concentração dos produtos, a temperatura...⁹ Não surpreende que os estudos cinéticos em tais sistemas não sejam ainda conclusivos.

Nós temos empregado os sistemas catalíticos Co^{II}/Co^{III}-brometo na oxidação de monoterpenos, de modo a obter produtos oxigenados importantes para a indústria de química fina.

2. EXPERIMENTAL

Os sistemas catalíticos foram contituídos por Co(OAc)₂ . 4 H₂O e NaBr em razões molares iguais a 1,2,3,4 e 6, empregando-se como solvente uma mistura de ácido acético glacial e hexano, na proporção de 1:1. O teor em acetato de cobalto II correspondeu a 10%, 20% e 30% molar em relação ao substrato. As combinações catalíticas assim constituídas foram designadas pelas letras A, B e C, e os índices de 1 a 6 foram utilizados para designar razões [NaBr]/[Co^{II}]. Assim temos que A₁ representa um sistema catalítico contendo 10% de Co(OAc)₂ . 4 H₂O em relação ao substrato e em uma razão [NaBr]/[Co^{II}]=1. As reações foram realizadas sob agitação constante, a temperatura de 50°C por 6 horas. Gas oxigênio foi utilizado como oxidante a uma vazão constante de 30ml/min. O sistema reacional consistiu de um balão redondo de duas bocas contendo a mistura catalítica e um agitador magnético. A uma das bocas foi adaptado um condensador de serpentina e a outra um septo de borracha onde foi inserida uma agulha metálica que estava conectada a saída do cilindro de O₂. A mistura catalítica foi agitada por

por aproximadamente 15 minutos, na temperatura reacional pré-determinada, só então foi injetado o substrato. Também foram testadas as propriedades catalíticas de misturas formadas por acetato de cobalto (30% molar em relação ao substrato) na ausência de NaBr e, de NaBr na ausência de acetato de cobalto. Esgotado o tempo de reação, o solvente foi evaporado em rotavapor, a 30-35°C sob vácuo, e o pH ajustado para 6.0-6,5 com solução de NaOH a 10%, após o que se procedeu a extração contínua com acetato de etila por 12 horas. A mistura de produtos foi analisada por cromatografia gasosa (coluna SE-54). Os rendimentos percentuais foram determinados considerando-se as áreas relativas dos picos. Os produtos foram identificados a partir de seus espectros de massa por impacto de elétrons e ionização química. O p-menteno foi sintetizado por hidrogenação seletiva do limoneno catalisada por Ni de Raney.

3. RESULTADOS CATALÍTICOS E DISCUSSÃO

3.1) Oxidação do limoneno

Após 6 horas de reação, não se observou conversão de limoneno na ausência de ions cobalto e houve uma pequena conversão, cerca de 20%, devida somente a ions cobalto, na ausência de ions brometo. Catalisadores a 10% molar mostraram-se pouco ativos, comportando-se de forma similar àquele que não continha ions brometo, 20-30% de conversão e aproximadamente 8% de rendimento em carvona, principal produto. Para catalisadores a 20% molar, a taxa de conversão variou de 30-50%, sendo os melhores resultados apresentados pelo sistema catalítico B₂ - 40% de conversão e rendimento de 18% em carvona. Todos os sistemas catalíticos a 30% molar conduziram a uma conversão de 100% de limoneno.

A cromatografia gasosa da mistura obtida a partir da oxidação do limoneno (I) mostrou a presença de vários componentes que foram identificados por seus dados espectrais como trans-carveol (II); carvona (III); 1,2-epoxi-limoneno (IV), a bromidrina V, além dos compostos VI e VII.

A seqüência numérica corresponde a ordem de eluição na coluna cromatográfica. Constatou-se que os rendimentos foram muito dependentes das condições experimentais e em particular da % molar de catalisador e da razão [NaBr]/[Co^{II}]. A tabela I fornece os rendimentos nos principais produtos de oxidação do limoneno para os sistemas catalíticos C₁, C₂ e C₄. Observou-se que um aumento na concentração do ânion brometo favoreceu a formação de um produto mais oxidado (ácido carboxílico) e a oxidação total do limoneno.

O fato é evidenciado pela oxidação total do limoneno diante do sistema catalítico C₆. Curiosamente a combinação catalítica C₃ também conduziu a oxidação total.

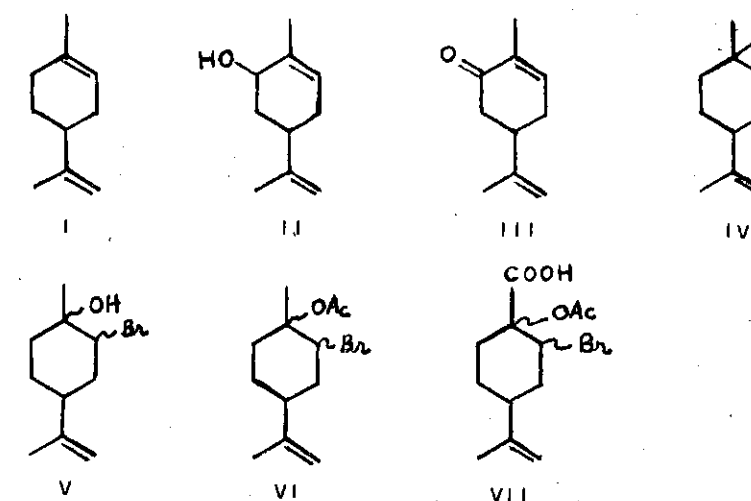
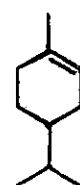


Tabela I - Resultados catalíticos da oxidação do limoneno

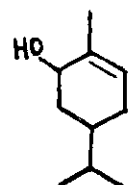
SISTEMA CATALÍTICO	% RENDIMENTO EM ÁREA RELATIVA				
	II	III	V	VI	VII
C ₁	13,9	40,8	9,7	6,2	3,5
C ₂	7,9	33,0	16,2	4,1	8,5
C ₄	6,1	28,4	14,6	1,0	9,8

3.2) Oxidação do p-menteno

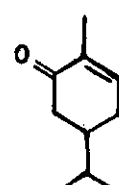
A oxidação do p-menteno (VIII) utilizando como catalisador o sistema C₁ resultou numa conversão de 79%. A cromatografia gasosa da mistura obtida após a extração revelou a presença de oito componentes, dos quais cinco foram identificados por seus dados espectrais como diidrocarveol (IX), piperitona (X) e as diidrobromidrinhas XI (três isômeros). Os rendimentos em diidrocarveol e piperitona foram 6,6% e 12,7%, respectivamente.



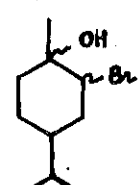
VIII



IX



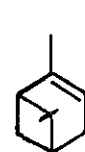
X



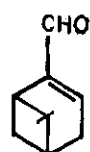
XI

3.3) Oxidação do α -pineno

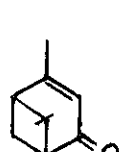
Oxidações do α -pineno (XII) usando as combinações catalíticas C₁ e C₂ resultaram em 100% de conversão. A cromatografia gasosa das misturas obtidas e os dados espectrais dos componentes permitiram identificar três dos seis produtos obtidos: mirtenal (XIII), verbenona (XIV) e verbenol (XV). A tabela 2 apresenta os rendimentos em mirtenal, verbenona e verbenol.



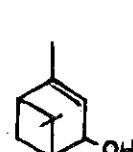
XII



XIII



XIV



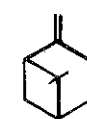
XV

Tabela 2 - Resultados catalíticos da oxidação do α -pineno

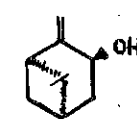
SISTEMA CATALÍTICO	% RENDIMENTO EM ÁREA RELATIVA		
	MIRTENAL	VERBENONA	VERBENOL
C ₁	9,3	60,5	22,1
C ₂	3,0	65,2	13,1

3.4) Oxidação do β -pineno.

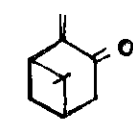
A reação de oxidação do β -pineno (XVI) em presença das combinações catalíticas C₁ e C₂ conduziu a quatro produtos principais: trans-pinocarveol (XVII), pinocarvona (XVIII), mirtenal (XIII) e bromidrina XIX. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.



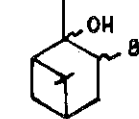
XVI



XVII



XVIII



XIX

Tabela 3 - Resultados catalíticos da oxidação do β -pineno

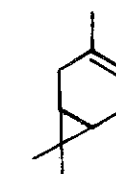
SISTEMA CATALÍTICO	% RENDIMENTO EM ÁREA RELATIVA			
	XVII	XVIII	XIII	XIX
C ₁ *a	8,8	3,0	14,0	9,5
C ₂ *b	13,5	12,1	22,1	11,5

*a - Conversão de 51%

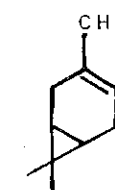
*b - Conversão de 74%

3.5) Oxidação do 3-careno

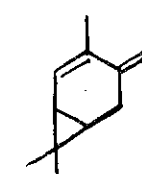
A oxidação do 3-careno (XX) caracterizou-se pela formação de um grande número de compostos (cerca de 20 produtos). Os produtos identificados mantiveram intacto o anel de ciclopropano.



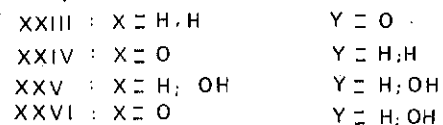
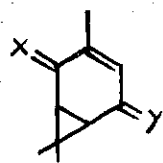
XX



XXI



XXII



4- ESTUDO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS

Sistemas $\text{Co}(\text{OAc})_2\text{-NaBr-CH}_3\text{COOH}$ constituídos por várias razões molares de acetato de cobalto (II) e brometo de sódio foram analisados por espectrofotometria (detetor de raios diódicos) na região de 200-300 nm. Nas proximidades de 250nm observa-se bandas de transferência de carga cujas intensidades aumentam com o aumento da concentração de NaBr. Na ausência de brometo e para baixas concentrações desse (razões $\text{NaBr}/\text{Co}(\text{OAc})_2 < 1$) observa-se apenas uma banda eletrônica a aproximadamente 530 nm devida a transições d-d na espécie Co^{+2} . O espectro encontra-se mais bem definido para a razão molar igual a 4, sendo possível associar as espécies CoBr_2 , CoBr_3^- , CoBr_4^{2-} e CoBr_5^{3-} aos ombros e bandas que aparecem respectivamente a 620, 640, 670 e 690nm.⁹ O exame do espectro Vis.-UV não permite atribuir a mais alta atividade catalítica do sistema catalítico C_1 a uma dada espécie complexa brometo-cobalto (II) em particular.

5- COMENTÁRIOS FINAIS

Na oxidação destas olefinas terpênicas duas reações foram observadas: abstração de hidrogênio alílico e adição a dupla ligação. Fatores tais como temperatura, tempo de reação, teor de acetato de cobalto (II) e razão $[\text{NaBr}]/[\text{Co}^{II}]$ afetam estes processos e a composição dos produtos. De uma maneira geral, observa-se que a razão $[\text{NaBr}]/[\text{Co}^{II}] = 1$ tende a favorecer reações de oxidação alílica enquanto que razões mais elevadas favorecem reações de adição de íon brometo.

REFERÊNCIAS

- 1- BLANCHARD, H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 2014.
- 2- BRILL, W. F., *Industrial and Engineering Chemistry*, 1960, **52**, 837.
- 3- TAKAYA, T., KOGA, T. e HARA, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, **39**, 654.
- 4- HAY, A. S. e BLANCHARD, H. S., *Can. J. Chem.*, 1965, **43**, 1305.
- 5- RAVENS, D. A. S., *Trans. Faraday Soc.*, 1959, **55**, 1768.
- 6- SHELDON, R. A. & KOCHI, J. K., *Metal Catalysed Oxidation of Organic Compounds*, Academic-Press, Nova York, 1981.
- 7- MIZUKAMI, F. & IMAMURA, J., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, **39**, 654.
- 8- KAMIYA, Y., *J. Catal.*, 1974, **33**, 480.
- 9- SHIBAEVA, L. V. & cols., *Khim. Navuk*, 1987, **6**, 17.

INFLUÊNCIA IÔNICA DO CATALISADOR NO CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE DO METANOL: ETÉRIFICAÇÃO DE ISOAMILENOS EM RESINA SULFÔNICA

· Ricardo Luis Piccoli ¹
· Humberto R. Lovisi ²

RESUMO

É apresentado, nesse trabalho, a influência do efeito iônico do catalisador ácido no coeficiente de atividade do metanol em uma reação de eterificação. O grande desvio observado no cálculo da constante de equilíbrio da reação, através das frações molares e coeficientes de atividade calculados pelo UNIFAC, causou a investigação desse efeito e a sugestão do seu mecanismo, também relatado por outros autores mas sem identificação da causa.

ABSTRACT

It is shown in this work the effect of the ionic strength of the acid solution on the activity coefficient of methanol, in a etherification reaction. The large deviation, observed when calculating the equilibrium constants of the reaction, using the molar fractions and activity coefficients by UNIFAC, was the starting point to investigate this phenomenon and the suggestion, by the authors, of its mechanism.

1. INTRODUÇÃO

O mais importante composto oxigenado utilizado para aumentar a octanagem da gasolina automotiva é o MTBE. O aumento da demanda e produção mundial na última década tem sido estimulada por uma legislação ambiental mais exigente, especialmente em relação ao chumbo. Devido a escasses em matérias primas para MTBE (corte C4) e a procura de componentes com mais baixa pressão de vapor tem orientado as pesquisas para outros compostos aditivos. Em particular, existe uma tendência mais agressiva em relação ao TAME, o qual exibe um valor de octanas similar ao MTBE e pressão de vapor ainda menor.

O presente trabalho originou-se de um projeto conjunto entre a COPESUL e PETROFLEX para o desenvolvimento da tecnologia de produção de TAME a partir da eterificação, com metanol, dos isoamilenos contidos em um corte C5 da COPESUL. O objetivo do projeto foi o de levantar as informações necessárias sobre essa reação para elaborar o

¹ Engenheiro químico da área de P&D da COPESUL

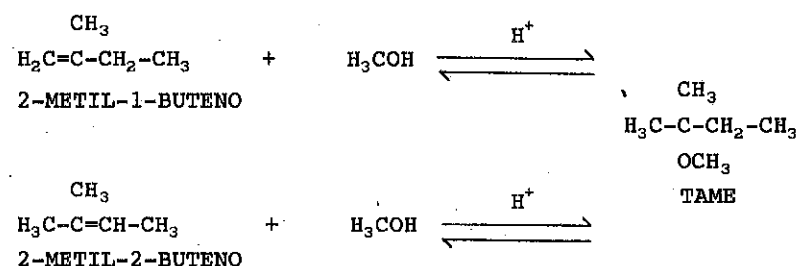
² Engenheiro Químico da área de P&D da PETROFLEX

projeto de uma futura unidade industrial na COPESUL. Devido ao fato do processo de eterificação dos isoamilenos ser relativamente novo, existem apenas poucos artigos referentes a sua cinética e propriedades termodinâmicas (Randriamahefa et al, 1988 ; Krause e Hammarstrom, 1987). Assim, o desenvolvimento desse processo envolveu, numa etapa básica, o desenvolvimento das equações cinéticas, a proposição do mecanismo molecular e na superfície do catalisador, a estimativa das propriedades termodinâmicas e a avaliação das condições operacionais nas propriedades do catalisador e do meio reacional. Artigos sobre o assunto já foram publicados em outros trabalhos (Lovisi e Piccoli, 1992).

Nesse trabalho, será analisado o efeito iônico do catalisador alterando as propriedades da solução, efeito que foi detectado pelo cálculo da constante de equilíbrio a várias concentrações de metanol. O forte desvio das propriedades da solução pode ser observado pelo coeficiente de atividade do metanol, o qual apresenta desvios muito grandes não explicados pelos métodos de cálculo clássicos.

2. FUNDAMENTOS DA REAÇÃO

TAME (tert-amil-metil-éter) é produzido industrialmente pela reação de metanol com 2-metil-2-buteno (2M2B) ou 2-metil-1-buteno (2M1B) sob catálise heterogênea ácida, onde o complexo intermediário é o mesmo para cada reação



A reação é reversível e levemente exotérmica. Na indústria ela ocorre em fase líquida sob resina sulfonada (stireno-divinilbenzeno) como catalisador (Iborra et al, 1992; Cavados e Almeida, 1985; Baratella et al, 1981; Trevalle e Buzzi, 1981). As condições operacionais e o projeto dos equipamentos são similares ao processo

de produção de MTBE.

Em fase líquida e em baixas concentrações de metanol, a reação acontece através de um mecanismo de etapas rápidas e sincronizadas, mecanismo concertado (Ancillotti et al, 1977, 1978) com as moléculas de reagentes adsorvidas em quatro ou seis centros ácidos (Tejero et al, 1986). Nesse mecanismo a etapa lenta (controladora) é a interação entre o álcool e a olefina. Nessas condições, no entanto, ficam favorecidas reações secundárias indesejadas tais como isomerização e dimerização de isoamilenos e polimerização de mono e diolefinas.

Em fase líquida, à medida em que se aumenta a polaridade do meio, através do aumento da concentração de metanol, as pontes de hidrogênio da resina sulfônica vão sendo dissociadas. O metanol se insere nessa rede de ligações H quebrando o arranjo, dissociando e solvatando completamente o próton (Lovisi e Piccoli, 1992). A reação passa, então, a ser catalisada pelo próton solvatado, que tem menor atividade catalítica do que a rede sulfônica da resina. A reação fica mais lenta, obedecendo uma cinética pseudo-homogênea (Lovisi e Piccoli, 1992). A etapa controladora da reação, nesse caso, é a protonação da olefina que gera um ion carbênio. A velocidade inicial da reação mantém uma relação de primeira ordem não sendo dependente da concentração de metanol (Ancillotti et al, 1977, 1978; Lovisi e Piccoli, 1992) pois a larga adsorção do metanol no sítio ativo do catalisador satura-o obedecendo, então, ao formalismo de Hougen-Watson (Froment e Bischoff, 1990) segundo a teoria de adsorção de Langmuir-Hinshelwood (Lovisi e Piccoli, 1992).

Esse efeito do metanol na solvatação do próton do catalisador, diferenciado de acordo com a concentração, modifica o mecanismo da reação e também as propriedades da solução. Esse efeito do metanol será discutido com maior profundidade nesse trabalho.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Os testes foram efetuados isotermicamente num reator tipo PARR modelo 4522 de 1 litro em aço inox com agitação mecânica e camisa externa de aquecimento.

O corte C5 utilizado (composição na Tabela 1) é proveniente da Unidade de Hidrogenação de Gasolinã de Pirólise da COPESUL. Nessa unidade o corte C5 sofre monohidrogenação preservando as isoolefinas (2M1B e 2M2B) necessárias à reação.

TABELA 1- Composição do corte C5

Componente	% p/p
componentes C4	0,48
isopentano	8,94
n-pentano	15,53
ciclopentano	4,96
3-metil-1-buteno	0,49
2-metil-1-buteno	16,95
2-metil-2-buteno	6,23
1-penteno	1,53
2-penteno	17,23
ciclopenteno	25,40
isopreno	0,19
1,3-pentadieno	0,22
ciclopentadieno	1,19
componentes C6	0,64
água	<0,04
enxofre	~ 90 ppm

O catalisador adotado foi a resina sulfônica Amberlyst 15 da ROHM and HASS (propriedades na Tabela 2) com capacidade de troca iônica de 4,8 eq g H⁺/g_{cat}.

TABELA 2- Propriedades físicas da resina catalisadora

Propriedade	valor
estrutura	estireno-divinilbenzeno sulfônico
grupo ativo	sulfônico
graus de ligações cruzadas, %	20
temperatura máxima de operação, K	383-393
área superficial, m ² /g	43
porosidade, %	33
capacidade de troca, eq g/g	4,8
diâmetro médio de poro, Å	240
diâmetro médio da partícula, mm	0,7

Metanol a 99,5% de pureza foi utilizado em excesso em relação aos isoamilenos (razão molar metanol/isoamileno entre 1,0 e 3,0) a fim de avaliar o efeito de sua concentração no mecanismo e no coeficiente de atividade.

Os experimentos foram conduzidos da seguinte forma. O catalisador seco a 105° C por 24 horas era transferido ao reator antes da adição dos reagentes e mantido na temperatura do teste. A carga de C5 e

metanol era acondicionada em um recipiente auxiliar pressurizado e pré-aquecida, também, à temperatura do teste. Era, então, transferida ao reator sob pressão de Nitrogênio de 10 bar, suficiente para manter os componentes na fase líquida à temperatura do teste (50 a 80° C). As amostras, coletadas em tempo variável conforme o progresso da reação ou a temperatura, eram injetadas em um cromatógrafo a gás HP 5890, dotado de injetor automático, detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar de metilsilicone de 50 m de comprimento, 0,3 mm de diâmetro e 0,33 µm de espessura de filme.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos trabalhos anteriores apresentados pelos mesmos autores sobre essa reação (Lovisi e Piccoli, 1992a, 1992b), eram citados os desvios observados na solução reagente sem considerar os mecanismos geradores dos mesmos. Nesse trabalho, procurar-se-á definir melhor a origem desses desvios através da análise, principalmente, das constantes de equilíbrio da reação. Através desses cálculos foi possível observar os desvios e sugerir um procedimento para sua determinação.

Quando do desenvolvimento acima citado, observou-se um forte desvio do coeficiente de atividade da solução que interferia direta e consideravelmente no cálculo das constantes de equilíbrio (reação reversível). Esse forte desvio não era explicado pelos métodos de cálculo de coeficiente de atividade como UNIFAC, os quais não previam valores coerentes com as observações experimentais. Atribuiu-se esse forte desvio e, também a não adequação do UNIFAC, à força iônica da solução. Essa força iônica existe devido à forte acidez da resina trocadora de ions onde os grupos sulfônicos são completamente solvatados pelo metanol liberando o ion H⁺ na solução e gerando a forte característica ácida da solução.

Essa característica iônica do catalisador que, como alertou Gilliland (Froment e Bischoff, 1990), pode ser considerado como homogêneo mesmo sendo suportado, promove a liberação dos ions H⁺ na solução, afetando consideravelmente as propriedades dos reagentes, especialmente do metanol, e causando os desvios experimentalmente detectados.

As constantes de equilíbrio foram determinadas a partir das atividades dos compostos na solução de acordo com a equação 1

$$K_{eq} = \frac{\gamma_{TAME} x_{TAME}}{\gamma_{CS} x_{CS} \gamma_{Me} x_{Me}} = \frac{\gamma_{TAME}}{\gamma_{CS} \gamma_{Me}} K_x \quad (1)$$

Gickel (1981) verificou que para a reação de síntese de MTBE (a partir de metanol e isobuteno) catalisada pela mesma resina sulfônica, essa constante de equilíbrio aparente K_x variava não somente com a temperatura mas, também, com a concentração de metanol no equilíbrio. Essa observação pode ser facilmente explicada pela teoria termodinâmica de que o coeficiente de atividade de qualquer componente, tem uma variação considerável com a sua própria concentração.

Nesse trabalho observou-se que, mesmo calculando o coeficiente de atividade de todos os compostos da solução reagente através de um método como o UNIFAC (Gmeling et al, 1982), a constante de equilíbrio calculada variava consideravelmente com a concentração de metanol, conforme Tabela 3. O método de cálculo do coeficiente de atividade pelo UNIFAC, para sistemas como esse, já havia sido previamente usado por Colombo et al (1983), Delion (1976) e Safranov (1989). Os desvios observados nesse trabalho foram também observados, em pequena escala, pelos autores acima, mas imputados apenas a razões de ordem experimental. Somente Safranov observa com maior atenção esse desvio, quantificando-o, sem mencionar a causa.

É conhecido que a força iônica da solução altera o coeficiente de atividade e os métodos tradicionais de predição como o UNIFAC não consideram esse desvio. Nesse trabalho, o desvio foi observado (em relação ao UNIFAC) apenas no coeficiente de atividade do metanol. Os coeficientes de atividade do TAME e dos C5 não sofreram alterações observáveis.

Usando, então, a teoria de Debye-Hückel (Froment e Bischoff, 1990) para soluções iônicas, encontrou-se a seguinte expressão que ajusta o coeficiente de atividade do metanol aos valores experimentalmente observados

$$\gamma_{Me} = (x_{Me})^b \quad (2)$$

Considerando que, para baixa concentração de metanol (Tabela 3) γ_{TAME} e γ_{CS} são aproximadamente constantes e iguais a 1,0; a seguinte expressão e, então, obtida para a constante de equilíbrio

Tabela 3-Coefficientes de atividade calculados pelo UNIFAC a 10 bar

T (K)	Fração molar equilíbrio (X 1000)				Coeficiente Atividade (UNIFAC)				Const. Equil (UNIFAC)	
	x_{2M1B}	x_{2M2B}	$x_{Me OH}$	x_{TAME}	γ_{2M1B}	γ_{2M2B}	$\gamma_{Me OH}$	γ_{TAME}	K_{eq1}	K_{eq2}
323	5,9	70,0	29,0	174	1,05	1,05	9,43	1,09	113,3	9,43
	4,6	58,0	58,0	183	1,07	1,07	7,56	1,04	86,5	6,96
	4,6	52,0	75,0	178	1,08	1,08	6,87	1,02	70,4	6,25
333	6,1	65,0	67,0	172	1,07	1,07	6,97	1,03	57,5	5,41
	7,8	83,0	33,0	156	1,05	1,05	8,97	1,08	69,5	6,53
	7,5	80,0	35,0	158	1,05	1,05	8,82	1,08	70,0	6,59
343	3,9	39,0	309	132	1,42	1,42	2,55	0,96	29,0	2,90
	7,9	71,0	98,0	151	1,09	1,09	5,81	1,00	34,4	3,43
	7,4	73,0	86,0	151	1,08	1,08	6,22	1,01	35,7	3,62
	7,2	73,0	84,0	148	1,08	1,08	6,32	1,01	36,2	3,57
	8,0	79,0	68,0	150	1,07	1,07	6,88	1,03	38,6	3,91
	9,2	91,0	44,0	137	1,05	1,05	8,16	1,07	42,2	4,27
	9,1	91,0	42,0	150	1,05	1,05	8,09	1,07	49,4	4,92
353	12,0	106	47,0	118	1,05	1,05	7,89	1,07	27,8	3,07
	9,5	87,0	78,0	137	1,07	1,07	6,38	1,02	27,6	3,02
	9,3	85,0	98,0	132	1,08	1,08	5,78	1,00	23,0	2,53
	4,8	45,0	351	128	1,50	1,50	2,24	0,97	21,9	2,36
	9,4	85,0	98,0	139	1,09	1,09	5,71	1,00	24,2	2,68
	10,3	97,0	48,0	125	1,05	1,05	7,74	1,06	33,4	3,51

onde:

K_{eq1} Constante de equilíbrio da eterificação do 2M1B
 K_{eq2} Constante de equilíbrio da eterificação do 2M2B

$$K_{eq} = \frac{K_x}{(x_{Me})^b} \quad (3)$$

$$\ln K_x = \ln K_{eq} + b \ln x_{Me} \quad (4)$$

Plotando-se $\ln K_x$ vs. $\ln x_{Me}$ obtém-se K_{eq} como coeficiente linear e "b" como coeficiente angular da linha reta obtida.

O valor da constante "b" obtido foi de -0,60, o qual fornece valores muito precisos para as constantes de equilíbrio. Os valores de K_{eq} para cada temperatura estão na Tabela 4.

Assim, as constantes de equilíbrio podem ser calculadas pela seguinte expressão

$$K_{eq} = \frac{X_{TAME}}{X_{CS} X_{Me}^{0,4}} \quad (5)$$

Obtendo-se os valores corrigidos conforme Tabela 4 abaixo.

Tabela 4- Constantes de equilíbrio para as duas eterificações conforme equação 5

T(K)	K_{eq1}	K_{eq2}
323	119	9.9
333	82	7.6
343	54	5.5
353	38	4.2

Ressalta-se que para o sistema apresentado nesse exemplo duas reação ocorrem em paralelo: eterificação do 2M2B e do 2M1B. Como as duas reações tem o mesmo intermediário e o mesmo produto final, as considerações acima são válidas igualmente para as duas. Como a energia de ativação de cada um dos isoamilenos é diferente, os valores das constantes termodinâmicas (bem como as cinéticas ou de transferência de massa) serão diferentes. Os efeitos da solução. (nesse caso a força iônica) é que são válidas para ambas reações.

5. CONCLUSÕES

A reação de eterificação de isoamilenos em fase líquida foi estudada a 10 bar e 323 a 353 K catalisada por resina trocadora de ions (Amberlyst 15). A análise dos dados experimentais sugere um mecanismo no qual o metanol adsorve no sítio ativo ácido (normalmente mais de um) e o isoamilenos adsorve nesse mesmo sítio já ocupado pelo metanol. Fisicamente o sítio ácido da resina é solvatado pelo metanol protonando-o e atraindo o isoamilenos para esse sítio protonado. Nesse caso um intermediário (ion carbênio) é formado, tornando-se a etapa controladora da reação.

Os ions H^+ da resina catalisadora, pela solvatação com metanol, fornecem uma força iônica à solução desviando as propriedades termodinâmicas dos compostos polares, não explicadas pelos métodos

comuns de predição de propriedades como o UNIFAC.

Os valores obtidos de ΔH para a eterificação de 2M2B e 2M1B (respectivamente -6,8 +/- 0,6 e -8,7 +/- 0,6 Kcal/mol) e ΔS (respectivamente -16,5 +/- 1,9 e -17,4 +/- 1,8 cal/mol) e E_a (respectivamente 22,1 +/- 0,3 e 20,2 +/- 0,6 Kcal/mol) mostraram ser o método apresentado acima consistente e a equação 5 adequada para a modelagem do sistema.

NOMENCLATURA

b	coef. ang. equação ajustada de Debye-Hückel
K_{eq}	constante de equilíbrio
K_x	constante de equilíbrio baseada apenas em concentrações
M_o	referente a metanol
x	referente a fração molar
γ	coeficiente de atividade

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ancillotti, F. et al, Ion Exchange Resin Catalyzed Addition of Alcohols to Olefins, J. Catalysis 46, 1977, 49-57
- Ancillotti, F. et al, Mechanism in the Reaction Between Olefins and Alcohols Catalysed by Ion Exchange Resin, J. Molecular Cat. 4, 1978, 37-48.
- Baratella, P. et al, Processo de Preparação de metil-tert-butil-éter e etil-tert-butil-éter, Patente PI 8204380 (1981)
- Cavados, A.O.G. & Almeida, M.S. Processo para Preparação e Separação de Éteres alifáticos, Patente PI8505653 (1985)
- Colombo, F. et al, Equilibrium Constants for the Methyl-tert-Amyl-Ether Liquid Phase Synthesis by use of UNIFAC, Ind. Eng. Chem. Fund, 22, 1983, 219-223
- Froment, G.F. & Bischoff, K.B. Chemical Reactors Analysis and design, New York, John Wiley and Sons, 1990. 664 p.
- Gickel, A. Activation d'une Resine Sulfonique par un Acide de Lewis - Application a la Synthesis du Methyl tertio Butyl Ether (TAME). These Doctorat 3eme. cycle, Paris, Université Pierre et Marie Curie, 1981. 123 p.
- Gmeling, J. et al. UNIFAC Group Contribution - extension 2, Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev., 1982, 118-127

Iborra, M. et al. Application of the Response Surface Methodology to the Kinetic Study of the Gas Phase Addition of Methanol to Isobutene on a Sulfonated Styrene-Divinylbenzene Resin, Ind. Eng. Chem. Res., 32 1992, 1840-1848.

Krause, A.O.I. & Hammarstrom, L.G. Etherification of Isoamylenes with Methanol, Appl. Catal. 77, 1987, 149-152

Lovisi, H.R. & Piccoli, R.L. Catálise Ácida Heterogênea na Eterificação de Isoamilenos com Metanol, Simpósio Iberoamericano de Catálise, Segóvia, Espanha, 1992.

Lovisi, H.R. & Piccoli, R.L. Eterificação de Isoamilenos com Metanol em fase Líquida e Catálise Ácida Heterogênea para Produção de TAME - Determinação de Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos, 9º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Salvador, 1992

Randriamahefa, M. et al. Synthese de l'Éther Methyl-tert-Amylique (TAME) en Catalyse Acide. Cinétiques et Equilibres de la Ethoxilation du Methyl-2-Butene-2, Molec. Catal. 49, 1988, 85-102.

Tejero, J. et al, Estudio Cinético de la Reacción de Obtención de Metil-tert-butil-Ether en fase Gaseosa Catalizada por una Resina Sulfónica de Intercambio Iónico, Thesis Doctoral, Universidade de Barcelona, 1986

Trevale, G & Buzzi, G.F., Processo de Preparação e Separação de metil tert butil éter, Patente PI8205855 (1981)

Safranov, V.V. et al, Termodinâmica do Processo de Síntese de TAME (em russo), Journal Prikladnoi Khimii 4, 1989, 824-828

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

"ESTUDO COMPARATIVO DE CATALISADORES ZIEGLER-NATTA
COM SUPORTES OBTIDOS A PARTIR DE ADUTOS DE MgCl₂"

.Odyr do Coutto Filho¹
.Roberto Barcala Haag²
.Noemi Tatizawa³
.Jaime Correia da Silva⁴

RESUMO

Este trabalho apresenta resultados da ativação do suporte catalítico MgCl₂ através de processo que envolve formação de adutos do tipo MgCl₂.6H₂O e MgCl₂.6CH₃OH, seguida de dessolvatação térmica, com consequente formação de MgCl₂. O tratamento térmico foi realizado em 2 (dois) tipos de atmosfera, gás inerte e atmosfera ácida. Os suportes obtidos foram caracterizados quanto a sua estrutura química e textural. A avaliação dos catalisadores obtidos pela reação com TiCl₄ mostrou que os suportes provenientes do aduto MgCl₂.6CH₃OH - submetido a tratamento térmico em atmosfera ácida e em gás inerte - produziram catalisadores mais ativos. A retirada das moléculas de H₂O do MgCl₂.6H₂O em atmosfera inerte não produziu catalisadores ativos. A comparação entre catalisadores obtidos a partir de suportes provenientes de dessolvatação térmica do MgCl₂.6CH₃OH em atmosfera inerte e em atmosfera ácida mostrou que, no caso deste último, o catalisador obtido permite um controle mais fácil de peso molecular, quando se usa H₂ na polimerização de eteno.

ABSTRACT

This paper presents results of activation of MgCl₂ catalytic support in a process that includes MgCl₂.6CH₃OH and MgCl₂.6H₂O formation followed by thermal dessolvation in both inert and acidic atmosphere. The supports were characterized on their chemical structure and textural properties. Catalyst evaluation in ethylene polymerization showed that the support obtained from thermal treatment of MgCl₂.6CH₃OH in both acidic and inert atmosphere produced the most active catalysts. Catalysts obtained from withdrawing of H₂O molecules under inert atmosphere showed to be inactive. The comparison between catalysts obtained from thermal dessolvation of MgCl₂.6CH₃OH under acidic and inert atmosphere indicated that in the former case an easier molecular weight control was achieved when H₂ was used in ethylene polymerization.

- 1 Mestre em Ciência, Químico industrial, Químico de petróleo do CENPES - PETROBRAS
- 2 Engenheiro químico, Engenheiro de processamento do CENPES - PETROBRAS
- 3 Mestre em Ciência, Engenheira química, Química de petróleo do CENPES - PETROBRAS
- 4 Engenheiro químico, Engenheiro de processamento do CENPES - PETROBRAS

1. INTRODUÇÃO

O grande número de patentes e trabalhos acadêmicos que descrevem a síntese de catalisadores Ziegler-Natta suportados em $MgCl_2$ para a polimerização de olefinas revela o seu grande interesse econômico e científico.

A etapa fundamental na síntese destes catalisadores é a ativação do $MgCl_2$ que pode ser efetuada das seguintes formas:

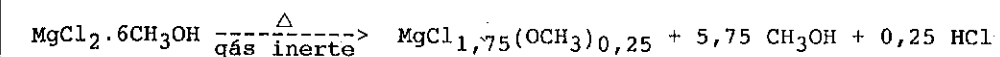
- por moagem(1,2,3);
- pela formação *in situ*, através de reações químicas tais como cloração de reagente de Grignard ou de compostos de alquil-magnésio (4,5,6);
- solubilização/precipitação de soluções de $MgCl_2$.

Detendo-se neste último processo podemos detalhar as suas diferentes formas:

- solubilização de $MgCl_2$ em álcoois ou éteres seguido de eliminação da parte orgânica dos adutos formados, através de tratamento térmico (destilação ou calcinação)(7,8,9);
- solubilização de $MgCl_2$ em mistura álcool/hidrocarboneto e posterior reação com compostos de alquil-alumínio, $TiCl_4$ ou outros aditivos para formação dos catalisadores Ziegler-Natta (10,11,12,13,14);
- solubilização de $MgCl_2$ em álcoois e secagem por spray-drier com obtenção de partículas esféricas(15,16);
- solubilização de $MgCl_2$ em álcool, secagem parcial e precipitação em meio hidrocarboneto imiscível seguido de aquecimento/resfriamento da mistura com formação de partículas esféricas(17).

Este trabalho aborda os processos de ativação a partir da solubilização de $MgCl_2$ em metanol com formação do aduto $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ e sua calcinação.

A calcinação do $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ em atmosfera inerte se passa segundo a reação descrita abaixo(18,19,20).



Foi investigada a reação de calcinação em atmosfera ácida no sentido de se obter " $MgCl_2$ puro".

Foram estudadas as características químicas e texturais deste suporte, bem como as dos catalisadores Ziegler-Natta produzidos pela sua reação com $TiCl_4$, que foram testados na polimerização de eteno. Foi feita também uma comparação entre catalisadores sintetizados a partir de diferentes suportes obtidos por calcinação do aduto, em atmosfera inerte e ácida.

É discutida a natureza do processo de ativação do $MgCl_2$ a partir da retirada de moléculas de CH_3OH , sendo feita uma analogia com a ativação pela saída de H_2O do $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ em atmosfera inerte e ácida.

2. PARTE EXPERIMENTAL

$MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ foi obtido a partir de sucessivas precipitações por resfriamento de uma solução a 10% de $MgCl_2$ TOHO em metanol VETEC (seco em $CaSO_4$). O rendimento final foi de 94%. A calcinação de $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ foi efetuada em tubo de vidro introduzido em um forno elétrico horizontal equipado com controlador de temperatura. A calcinação foi realizada em atmosfera de argônio. A calcinação em atmosfera ácida foi feita nas mesmas condições descritas acima para o gás inerte.

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (VETEC) foi calcinado da mesma forma que o $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$.

O benzoato de etila (BE), quando usado como doador de elétrons interno, foi reagido com o suporte em solução de n-hexano em temperatura de refluxo.

Os catalisadores foram sintetizados através de reação dos suportes com $TiCl_4$ a temperatura de refluxo, seguido de filtração a quente e lavagem por 10 vezes com n-hexano.

As reações de polimerização de eteno foram realizadas em reator de aço de 1 galão com 10 kgf/cm² de pressão de eteno na ausência de H_2 . A reação é feita utilizando n-hexano como diluente e $AlEt_3$ como cocatalisador. A quantidade de Ti utilizada foi 2×10^{-4} g e a relação Al/Ti igual a 100.

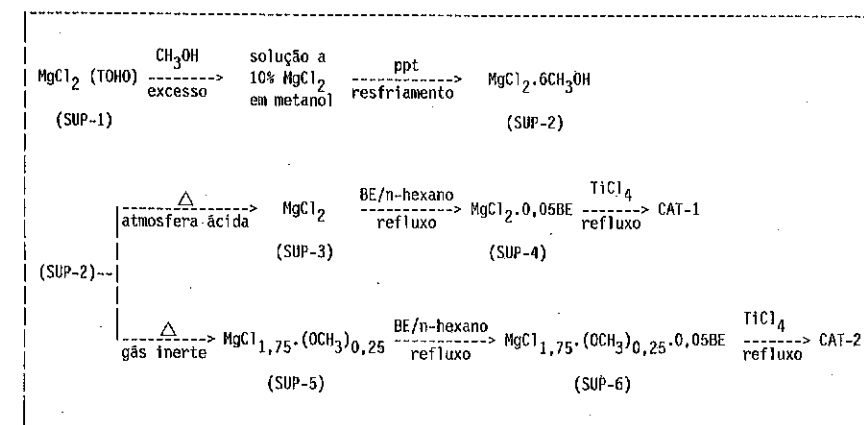
O suporte foi analisado quanto ao teor de Mg por espectrofotometria de absorção atômica, quanto ao teor de cloreto por potenciometria e por análise elementar de carbono. A área específica foi determinada por método BET.

O teor de titânio do catalisador foi determinado por colorimetria.

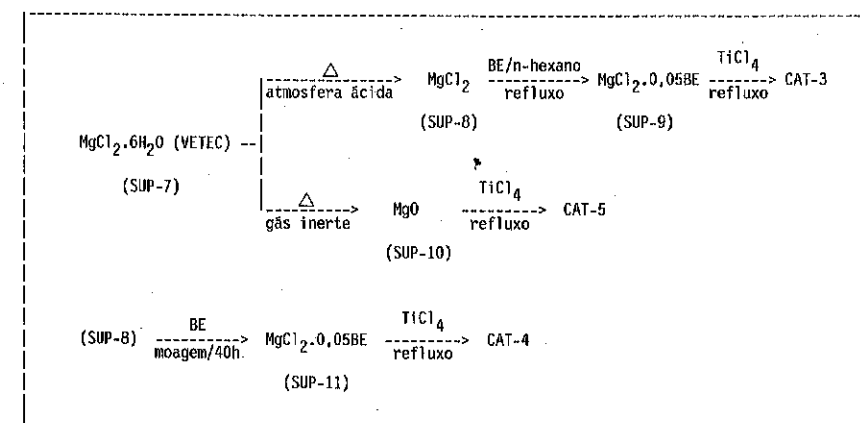
A determinação da densidade aparente dos polímeros foi realizada segundo a norma ASTM D-1985-69 sendo que o índice de fluidez foi determinado segundo a norma ASTM 1238-81.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os Quadros 1 e 2 abaixo apresentam os esquemas de obtenção dos suportes e catalisadores discutidos neste estudo.

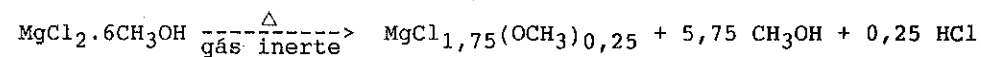


Quadro 1 - Esquema de reações para obtenção dos suportes e catalisadores a partir do aduto metanólico (SUP-2)



Quadro 2 - Esquema de reações para obtenção dos suportes e catalisadores a partir do $MgCl_2$ hexahidratado (SUP-7)

Trabalhos anteriores mostram que a calcinação do aduto $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ em atmosfera inerte se passa conforme a reação descrita abaixo (18,19, 20).



Para inibir a formação de HCl foi efetuada a calcinação do aduto $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ em atmosfera ácida. As análises dos produtos obtidos comparando-se as calcinações em atmosfera inerte e ácida são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - ANÁLISE QUÍMICA DE ALGUNS SUPORTES

Produto	Mg (%)	Cl (%)	C (%)
SUP-1 como recebido	25,2	74,4	---
SUP-5	24,0	62,0	3,0
SUP-3	25,0	74,0	---
SUP-8	25,0	73,0	---

A comparação dos resultados indica que a calcinação dos suportes em atmosfera ácida (SUP-3 e SUP-8) leva a formação de MgCl_2 puro.

Os dados de área específica dos diferentes suportes estão mostrados na Tabela 2.

A análise destes resultados indica que o processo de ativação pela retirada das moléculas de CH_3OH do aduto $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (SUP-2) com formação de MgCl_2 (SUP-3) se assemelha, em termos de características texturais, ao suporte obtido por moagem do MgCl_2 (TOHO) (SUP-1_M). Deve-se notar que a presença de benzoato de etila (BE), em todos os suportes, provoca um aumento de área específica.

Tabela 2 - ÁREA ESPECÍFICA DE DIFERENTES SUPORTES

Suporte	Forma de Ativação	Área específica (m ² /g)
SUP-1 (como recebido)	-----	3
SUP-2		3
SUP-5	solubilização/ precipitação	20
SUP-6		23
SUP-3		25
SUP-4		30
SUP-1 _M (a)	moagem por 48h	34
SUP-1/BE(b)		38

Obs: (a) M = Suporte moído
(b) Suporte moído com benzoato de etila

Os catalisadores 1 e 2, obtidos a partir do aduto metanólico, conforme descrito no Quadro 1, foram comparados na polimerização de eteno como mostram as Tabelas 3 e 4. É mostrada também a influência do H_2 no controle de peso molecular dos polietilenos obtidos.

Podem ser observados os seguintes fatos:

- CAT-1 (a partir de aduto calcinado em atmosfera ácida) tem teor de Ti menor que CAT-2 (a partir de aduto calcinado em atmosfera de argônio). CAT-1 é semelhante ao catalisador obtido a partir de moagem de MgCl_2 cujo teor de Ti é de 0,6%.
- CAT-1 e CAT-2 produzem PEAD de altíssimo peso molecular na ausência de H_2 .

Tabela 3 - COMPARAÇÃO DE CATALISADORES OBTIDOS DO TRATAMENTO TÉRMICO DE $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$

Suporte	Catalisador	POLIMERIZAÇÃO			PROPRIEDADES	
		Pressão de H_2 (kgf/cm ²)	Atividade Catalítica (g PEAD/g Ti)	Produtividade ($\frac{g \text{ PEAD}}{g \text{ Ti} \cdot h \cdot atm \text{ } C_2}$)	MFI (g/10 min)	Densidade Aparelho (g/cm ³)
SUP-4	CAT-1	zero ^(d)	$1,8 \times 10^6$	$1,8 \times 10^5$	zero	0,29
	CAT-1	3 ^(b)	$9,0 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$	1,5	0,29
	CAT-1	4 ^(c)	$6,0 \times 10^5$	$1,0 \times 10^5$	8,3	0,29
SUP-6	CAT-2	zero ^(a)	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^5$	zero	0,20
	CAT-2	3 ^(b)	não reagiu	----	----	----

Obs: (a) pressão de eteno = 10 kgf/cm²
 (b) pressão de eteno = 7 kgf/cm²; 3 kgf/cm² de H_2
 (c) pressão de eteno = 6 kgf/cm²; 4 kgf/cm² de H_2

- CAT-1 e CAT-2 apresentam atividade catalítica semelhante na ausência de H_2 .
- CAT-1 proporciona melhor controle de peso molecular de polietileno situando-o na faixa de polímeros comerciais.
- CAT-1 produz polímeros com maior densidade aparente.

Foi feita uma comparação dos catalisadores CAT-1 e CAT-2, comentados acima, com os catalisadores CAT-3, CAT-4 e CAT-5, obtidos a partir do $MgCl_2$ hexahidratado, conforme descrito nos Quadros 1 e 2. A Tabela 4 mostra os resultados da avaliação comparativa destes catalisadores na polimerização de eteno.

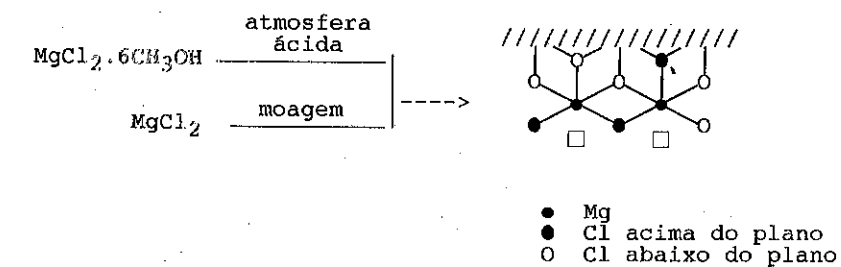
Como podemos observar, a ativação do $MgCl_2$ através da retirada das moléculas de CH_3OH do aduto metanólico (CAT-1 e CAT-2) se assemelha, em termos de atividade catalítica, àquela atingida por

Tabela 4 - COMPARAÇÃO DOS CATALISADORES OBTIDOS NA POLIMERIZAÇÃO DE ETENO

Suporte	Catalisador	Teor de Titânio (%)	Atividade Catalítica (g PEAD/g Ti)
SUP-4	CAT-1	0,8	$1,8 \times 10^6$
SUP-6	CAT-2	1,8	$2,0 \times 10^6$
SUP-9	CAT-3	0,3	$1,6 \times 10^4$
SUP-10	CAT-5	---	não reagiu
SUP-11	CAT-4	0,6	$2,5 \times 10^6$

Obs: Pressão de eteno = 10 kgf/cm²
 Pressão de H_2 = 0 kgf/cm²

moagem (CAT-4). Entretanto, no caso da utilização do cloreto de magnésio hexahidratado, a ativação foi fraca (SUP-9/CAT-3) ou não ocorreu (SUP-10/CAT-5). Desta forma, podemos concluir que a retirada de CH_3OH leva a formação de $MgCl_2$ com vacâncias semelhantes àsquelas geradas no processo de ativação por moagem, conforme se esquematiza abaixo.



Os dados de área específica na faixa de 30 - 40 m²/g, mostrados na Tabela 2, para ambos os suportes, confirmam a semelhança entre os 2 processos de ativação.

BIBLIOGRAFIA

- (1) BARBÉ, P.C. et alii. The catalytic system Ti-complex/MgCl₂ - Advances in Polymer Science, 1987, 81, 1.
- (2) GALLI, P. et alii. Activation of MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts: A structural investigation. European Polymer Journal, 1983, 19, 19.
- (3) MIRON, E.F. & Bellon, S.V.. Sistemas mecanicos para preparar catalisadores Ziegler-Natta utilizados en la copolimerization de etileno. In: VIII SIMPÓSIO IBERO AMERICANO DE CATÁLISE. Anais. p.832.
- (4) TAIT, P.J.T. & Eid, M.A.. Transition metal alkyl polymerization - Progress and Development. In: IX SIMPÓSIO IBERO AMERICANO DE CATÁLISE, 1984. Anais. p.163.
- (5) HAWARD, R.N. et alii. Highly active catalysts for ethylene polymerization by the reduction of TiCl₄ with organic magnesium compounds - European Polymer Journal, 1974, 10, 77.
- (6) CAUNT, A.D. et alii. Magnesium alkyl reduced titanium (IV) chloride based polymerization catalysts: materials rich in magnesium chloride. Polymer, 1983, 24, 121.
- (7) TUROVA, N.Y. et alii. Alkoxy magnesium chlorides - Doklady Akademii Nauk, 1969, 186, 358.
- (8) EUTECO S.p.a. - Processo para homopolimerização e copolimerização de olefinas e processo para obtenção de um catalizador aplicavel ao mesmo. Patente Brasileira PI 7 905 083, 1979.
- (9) MONTECATINI EDISON S.p.a. - Polymerization catalyst. Patente Italiana 4 314 911, 1982.
- (10) MITSUI PETROCHEMICAL Ind. - Process for the polymerization ans/or copolymerization of olefins with the use of Ziegler-type catalysts supported on carrier. Patente Americana 3 642 746, 1972.
- (11) UNION CARBIDE Corp. - Spheroidal polymerization catalysts for ethylene polymerization. Patente Americana 4 293 673, 1980.
- (12) MITSUI PETROCHEMICAL Ind. - Ethylene-butadiene copolymer. Patente Japonesa 7 416 784, 1984.
- (13) MITSUI PETROCHEMICAL Ind. Processo aperfeiçoado para polimerizar ou copolimerizar uma alfa-olefina e catalisador para uso no processo. Patente Brasileira PI 7 601 381, 1976.
- (14) MITSUI PETROCHEMICAL Ind. - Processo aperfeiçoado para produzir um polímero ou copolímero de uma olefina. Patente Brasileira PI 8 003 776, 1980.
- (15) ENI CHIMICA S.p.a. - Supported Ziegler catalyst for alpha-olefin polymerization. Patente Japonesa 54 145 204, 1984.
- (16) ENI CHIMICA S.p.a. - A method of preparing low and medium density straight-chain polyethylene and catalyst for this purpose. Patente Europeia 243 327, 1987.
- (17) HIMONT Inc. - Componente de catalisador para polimerização de olefinas e aduto para preparação dos mesmos. Patente Brasileira PI 9 001 991, 1990.

- (18) MAGALHÃES, D.S.S.N.T. Síntese e caracterização de catalisadores Ziegler-Natta suportado em adutos alcoólicos de MgCl₂ e nos seus produtos de dessolvatação térmica e avaliação em reações de polimerização de alfa-olefinas. Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas - UFRJ, RJ, 1990.
- (19) COUTTO FILHO, O. & Magalhães, D.S.S.N.T. Processo de preparação de catalisador para polimerização de olefinas e processo de polimerização de olefinas a baixa pressão. Patente Brasileira PI 9 002 185, 1990.
- (20) MAGALHÃES, D.S.S.N.T et alii. Ziegler-Natta catalyst for ethylene and propylene polymerization supported on adducts of magnesium chloride with methyl and ethyl alcohols. European Polymer Journal, 1991, 27, 827.

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

"CATALISADORES ZIEGLER-NATTA SUPORTADOS EM MISTURAS
ALUMINA / CLORETO DE MAGNÉSIO PARA SÍNTESE
DE POLIETILENOS ESPECIAIS"

.Dellyo R. dos Santos Alvares¹
.Jaime Correia da Silva²
.Noemi Tatizawa³
.Odyr do Coutto Filho⁴
.Roberto Barcala Haag⁵

ABSTRACT

Mixed supports of magnesium chloride and alumina were prepared by two methods; the first one involves milling of both compounds at the same time; the other one comprehends two steps comprising initially the synthesis of an adduct of $MgCl_2$ and methanol followed by its incorporation into the alumina matrix. Both supports were characterized by textural measurements and scanning electronic microscopy. This paper discusses the amazing results obtained from ethylene polymerization using catalysts prepared from cited supports. It was investigated the unexpected results attained by catalysts prepared with milled supports when compared with catalysts supported on both pure alumina and $MgCl_2$.

RESUMO

Suportes mistos de cloreto de magnésio e alumina foram preparados por dois métodos; o primeiro envolve moagem conjunta dos dois compostos; o segundo compreende duas etapas, incluindo inicialmente a síntese de um aduto de $MgCl_2$ e metanol seguida de sua incorporação à matriz de alumina. Ambos os suportes foram caracterizados quanto às propriedades texturais e por microscopia eletrônica de varredura. Este trabalho avalia os resultados surpreendentes dos catalisadores preparados com estes suportes quando usados na polimerização de etileno. Foram investigados os resultados inesperados obtidos com os catalisadores preparados a partir de suportes moídos quando comparados com os catalisadores suportados tanto em alumina quanto em $MgCl_2$ puros.

- 1 Mestre em Ciência, Engenheiro químico, Químico de petróleo do CENPES-PETROBRAS.
2 Engenheiro químico, Engenheiro de processamento do CENPES-PETROBRAS.
3 Mestre em Ciência, Engenheira química, Química de petróleo do CENPES-PETROBRAS.
4 Mestre em Ciência, Químico industrial, Químico de petróleo do CENPES-PETROBRAS.
5 Engenheiro químico, Engenheiro de processamento do CENPES-PETROBRAS.

1. Introdução

Estudos realizados pela Divisão de Petroquímica e Polímeros (DIPOL) do CENPES na área de catalisadores Ziegler-Natta têm envolvido o uso de dois suportes catalíticos:

- uma alumina com características especiais, desenvolvida no CENPES, que levou à obtenção do polietileno com ultra alto peso molecular (PEUAPM)^(1,2);
- cloreto de magnésio comercial, que possibilita a obtenção do polietileno de alta densidade (PEAD) convencional⁽³⁾.

As características especiais dessa alumina - altos valores de área superficial e volume de poros - fazem com que o polietileno obtido apresente elevado peso molecular e, como conseqüência, além de excepcionais propriedades mecânicas, a impossibilidade de processamento em equipamentos convencionais de transformação⁽⁴⁾.

O cloreto de magnésio, por propiciar mais fácil controle de peso molecular, produz polímeros processáveis.

Com base na experiência adquirida no manuseio de alumina e cloreto de magnésio, passou-se a estudar misturas desses compostos, tendo como objetivo a obtenção de polímeros com propriedades intermediárias.

A ativação do suporte catalítico é uma etapa essencial no preparo de catalisadores Ziegler-Natta. No caso da mistura de suportes estudada neste trabalho, a ativação dos dois compostos foi realizada previamente ou durante o próprio processo de mistura.

A alumina é obtida a partir de um precursor, a dawsonita amoniacal, que é sintetizada em reação descrita na literatura⁽¹⁾. Através de

ativação térmica, a dawsonita é transformada em alumina⁽²⁾.

O $MgCl_2$ pode ser ativado por diferentes métodos, a saber:

- moagem^(5,6,7);
- formação *in situ*, através de reações químicas tais como cloração de reagente de Grignard ou de compostos de alquil-magnésio^(8,9,10);
- solubilização/precipitação de soluções de $MgCl_2$ ^(11,12,13).

Neste trabalho foram estudados dois métodos de mistura de suportes:

- mistura física, em que $MgCl_2$ (previamente ativado por moagem) e alumina (ativada por calcinação) são misturados em moinho de bolas⁽¹⁴⁾;
- mistura por solubilização/precipitação, em que alumina (ativada por calcinação) é adicionada a uma solução de $MgCl_2$ em metanol, promovendo-se depois a precipitação e tratamento térmico para eliminação da parte orgânica do aduto metanólico ($MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$) formado⁽¹⁵⁾.

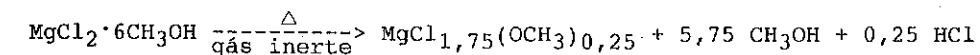
2. Parte experimental

A dawsonita amoniacal foi sintetizada em reação que envolve bicarbonato de amônio e sulfato de alumínio, em condições de pH controlado, de acordo com procedimentos descritos na literatura⁽¹⁾. Após precipitação, secagem, moagem e peneiramento, a dawsonita foi submetida a ativação por calcinação, sob atmosfera inerte, dando origem a uma alumina com as propriedades já citadas^(1,2).

A ativação do $MgCl_2$ (procedência: Toho Titanium; tipo: anidro) por moagem foi realizada sob atmosfera inerte em moinho rotatório de bolas, durante 48 horas, em presença de benzoato de etila, seguindo procedimentos descritos na literatura^(3,14).

A mistura física de alumina e $MgCl_2$ (previamente ativados) também seguiu os procedimentos citados, sendo efetuada sob atmosfera inerte em moinho metálico de bolas, durante duas horas⁽¹⁴⁾. Foram utilizadas massas de forma a obter-se uma mistura com 30 % de $MgCl_2$ e 70 % de Al_2O_3 .

A ativação do $MgCl_2$ pelo método de solubilização/precipitação foi realizada concomitantemente com o processo de mistura com a alumina. Inicialmente, $MgCl_2$ foi dissolvido em metanol, formando-se um aduto do tipo $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$. A seguir, uma determinada massa de alumina (previamente ativada) foi adicionada a essa solução, procedendo-se depois a operações de secagem (a vácuo) e posterior calcinação (em atmosfera inerte), obtendo-se uma mistura de alumina e um composto de magnésio com aproximadamente 70% de Al_2O_3 . A calcinação do aduto metanólico se passa segundo a reação esquematizada abaixo^(15,16,17):



A síntese dos catalisadores foi realizada por impregnação das misturas - preparadas por um dos métodos descritos acima - com uma solução diluída de tetracloreto de titânio em n-hexano, seguindo procedimentos descritos na literatura⁽²⁾. A reação foi realizada a 80 °C durante duas horas. O catalisador assim preparado foi utilizado em polymerizações na forma de suspensão.

As reações de polymerização foram realizadas em reator Parr de 4 litros de capacidade, utilizando-se n-hexano como diluente, de acordo com procedimentos descritos na literatura⁽¹⁴⁾. Foi usado hidrogênio como controlador de peso molecular, sendo adotada a seguinte relação com a pressão de monômero: $P_{eteno}/P_{H_2} = 6/3$. Foi utilizado trietilalumínio como cocatalisador.

A área específica, o volume de poros e a distribuição de volume de poros dos suportes foram determinados pelo método BET por adsorção de nitrogênio. Os suportes foram também avaliados por microscopia eletrônica de varredura.

O teor de titânio dos catalisadores foi determinado por colorimetria.

O índice de fluidez dos polímeros foi determinado segundo a norma ASTM D-1238, utilizando peso de 21,6 kg. O peso molecular ponderal médio e a distribuição de peso molecular foram determinados por cromatografia de permeação em gel. A resistência à tração foi determinada segundo a norma ASTM D-638 e a resistência ao impacto Izod, segundo a norma ASTM D-256.

3. Resultados e discussão

Os valores de área específica e volume de poros dos suportes alumina, cloreto de magnésio e suas misturas são apresentados na Tabela 1. Pode-se observar que, tanto no caso da mistura física quanto da mistura por solubilização/precipitação, há uma redução de 30 a 40 % nos valores dessas propriedades em relação à alumina pura.

Essa similaridade de comportamento não é observada quando se analisa a distribuição de volume de poros, apresentada na Figura 1. No caso da mistura física dos dois suportes, as partículas de $MgCl_2$ que ficaram dispersas sobre as de alumina parecem contribuir para um significativo aumento da microporosidade (faixa de poros com tamanho inferior a 100 Å). No caso da mistura por solubilização/precipitação, ocorreu o contrário: o preenchimento parcial dos poros da alumina pelo composto à base de $MgCl_2$ causou uma redução da microporosidade.

Tabela 1 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DE DIFERENTES SUPORTES CATALÍTICOS

SUPORTE	ÁREA ESPECÍFICA ^(e) (m ² /g)	VOLUME DE POROS ^(f) (ml/g)
Al ₂ O ₃ (a)	280	0.98
MgCl ₂ (b)	40	< 0.10
Al ₂ O ₃ /MgCl ₂ (M) (c)	174	0.65
Al ₂ O ₃ /MgCl ₂ (S) (d)	183	0.64

Obs.:

- (a) Obtida por ativação térmica da dawsonita amoniacal.
 (b) Ativado por moagem.
 (c) Mistura física (em moinho de bolas) dos suportes, com 30% de $MgCl_2$.
 (d) Mistura dos suportes por solubilização/precipitação, com 30% de $MgCl_2$.
 (e), (f) Método BET, por adsorção de nitrogênio.

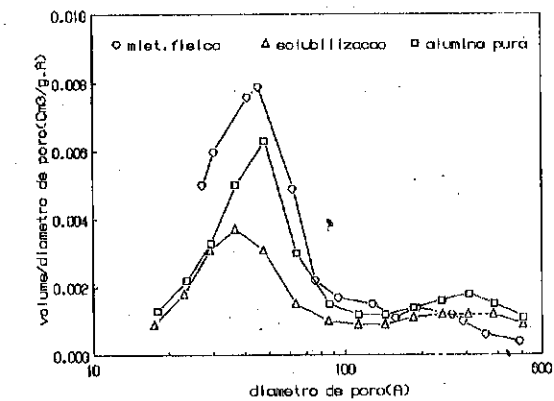
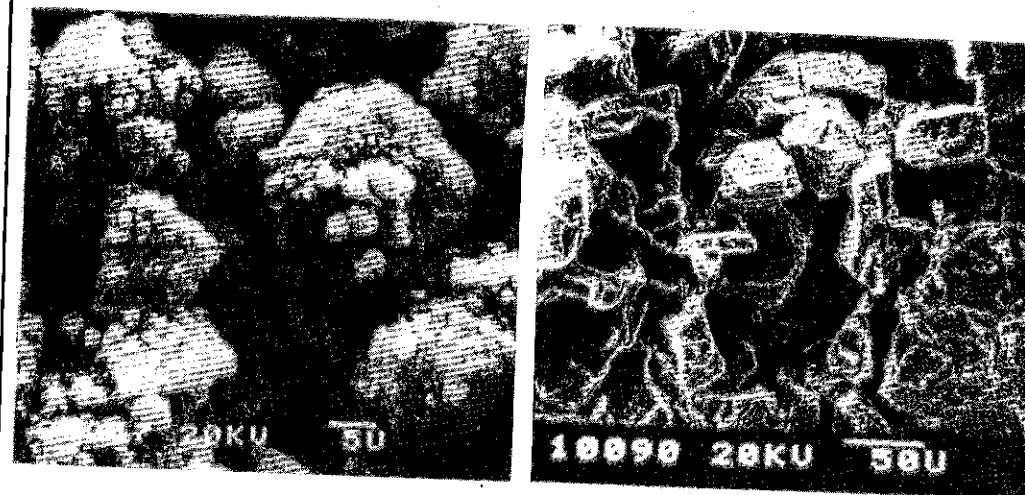


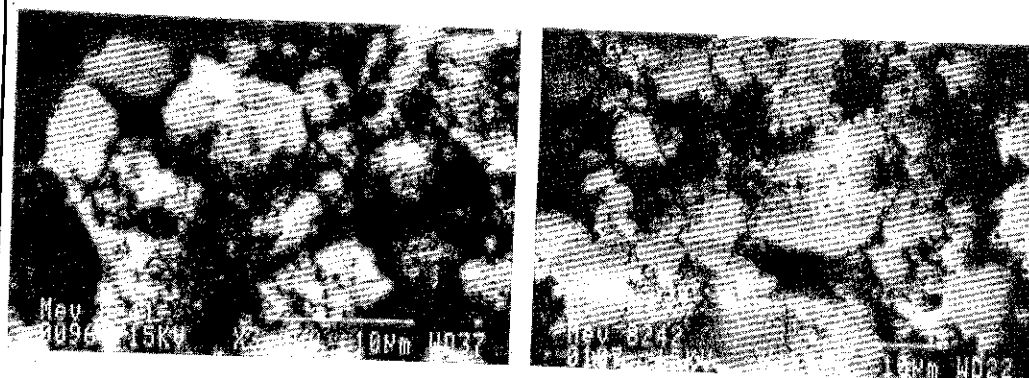
Fig. 1 - Distribuição de volume de poros de diferentes suportes catalíticos

As fotomicrografias dos suportes, obtidas por microscopia eletrônica de varredura e apresentadas na Figura 2, parecem comprovar os fenômenos descritos, apesar de terem sido utilizados diferentes graus de ampliação. No caso da mistura física, pode-se visualizar partículas de



(a)

(b)



(c)

(d)

Fig. 2 - Fotomicrografias de diferentes suportes catalíticos (microscopia eletrônica de varredura)

(a) Alumina; (b) $MgCl_{1.75}(OCH_3)_{0.25}$; (c) Mistura física, com 30 % de $MgCl_2$;
(d) Mistura por solubilização/precipitação, com 30 % de $MgCl_2$.

$MgCl_2$ dispersas sobre uma matriz de alumina. No caso da mistura por solubilização/precipitação, há um predomínio da fase $MgCl_2$, o que sugere uma oclusão parcial da matriz de alumina, inclusive com preenchimento de seus poros.

No que diz respeito aos catalisadores preparados a partir dos suportes, a Tabela 2 demonstra que, apesar do teor de titânio obtido para os dois tipos de mistura ter sido semelhante, a atividade catalítica foi muito superior no caso da mistura física. A baixa atividade dos catalisadores resultantes da mistura por solubilização/precipitação está provavelmente relacionada com uma dificuldade de acesso do monômero aos centros ativos de titânio localizados no interior dos poros do catalisador.

Tabela 2 - PROPRIEDADES DE CATALISADORES PREPARADOS A PARTIR DE DIFERENTES SUPORTES

S U P O R T E	C A T A L I S A D O R (d)	
	TEOR DE TITÂNIO (%)	ATIVIDADE(e) CATALÍTICA ($g_{pol}/g_{Ti}\cdot h$)
Al_2O_3	0.8	150 000
$MgCl_2$	0.5	1 700 000
$MgCl_{1.75}(OCH_3)_{0.25}$ (a)	0.3	1 800 000
$Al_2O_3/MgCl_2$ (M) (b)	1.3	550 000
$Al_2O_3/MgCl_2$ (S) (c)	1.2	140 000

Obs:

(a) Suporte resultante da calcinação do aduto $MgCl_2\cdot 6CH_3OH$.

(b) Mistura física (em moinho de bolas) dos suportes, com 30% de $MgCl_2$.

(c) Mistura dos suportes por solubilização/precipitação, com 30% de $MgCl_2$.

(d) Catalisadores preparados por impregnação em solução diluída de $TiCl_4$.

(e) Polimerizações de eteno, utilizando hidrogênio como controlador de peso molecular; $P_{eteno}/P_{H_2}=6/3$.

Os polímeros sintetizados com catalisadores preparados a partir de diferentes suportes apresentaram propriedades bem distintas, como demonstra a Tabela 3.

Tabela 3- PROPRIEDADES DE POLÍMEROS OBTIDOS A PARTIR DE DIFERENTES SUPORTES

CATALISADOR SUPORTADO EM	P O L Í M E R O (h)				
	TIPO	PESO (f) MOLECULAR	RESISTÊNCIA À TRACÇÃO (kg/cm ²)	RESISTÊNCIA AO IMPACTO (kg.cm/cm)	ÍNDICE DE FLUIDEZ (g _{pol} /10min)
Al ₂ O ₃	PEUAPM (c)	> 10 ⁶	290 - 490	N.Q. (g)	zero
MgCl ₂	PEAD (d)	< 2 x 10 ⁵	150 - 200	20 - 30	10 - 15
Al ₂ O ₃ /MgCl ₂ (H) (a)	PE-E (e)	3 - 6 x 10 ⁵	260 - 330	N.Q. (g)	4 - 8
Al ₂ O ₃ /MgCl ₂ (S) (b)	PEAD (d)	1.5 x 10 ⁵	160 - 200	5 - 15	30 - 40

Obs.:
 (a) Mistura física (em moinho de bolas) dos suportes, com 30 % de MgCl₂.
 (b) Mistura dos suportes por solubilização/precipitação, 30 % de MgCl₂.
 (c) Polietileno com ultra alto peso molecular;
 (d) Polietileno de alta densidade;
 (e) Polietileno especial;
 (f) Peso molecular ponderal médio, determinado por cromatografia de permeação em gel.
 (g) O corpo de prova não quebrou no teste de resistência ao impacto Izod; valores > 90 kg.cm/cm.
 (h) Polimerizações de eteno, utilizando hidrogênio como controlador de peso molecular; $P_{eteno}/P_{H_2}=6/3$.

No caso do suporte à base de alumina pura, o polímero obtido foi o polietileno de alta densidade com ultra alto peso molecular (PEUAPM), que possui excepcionais propriedades mecânicas mas não apresenta escoamento no teste de fluidez, não podendo portanto ser processado em equipamentos convencionais de transformação.

O MgCl₂ puro levou à obtenção de um polietileno convencional de alta densidade (PEAD), com peso molecular bem inferior, que não apresenta propriedades notáveis e esco normalmente no teste de fluidez.

No caso do suporte obtido por mistura física, os resultados foram surpreendentes: apesar do polímero obtido apresentar um peso molecular na faixa de 300 a 600 mil, as propriedades mecânicas eram comparáveis às de um PEUAPM. Uma explicação para essa inesperada associação de

propriedades mecânicas excepcionais com pesos moleculares muito inferiores a um milhão pode residir nas frações (em torno de 6,5 %) de cadeias longas observadas na distribuição de peso molecular, apresentada na Figura 3. Por outro lado, o peso molecular ponderal médio com valor relativamente baixo seria responsável pela boa fluidez a quente do polímero, em comparação ao escoamento nulo de um PEUAPM. Em função das características apresentadas pelo polímero, pode-se afirmar que um grade especial de polietileno foi desenvolvido: um novo produto que conjuga propriedades típicas de um PEUAPM com boa processabilidade. É possível que esse polímero seja processável em equipamentos convencionais de transformação.

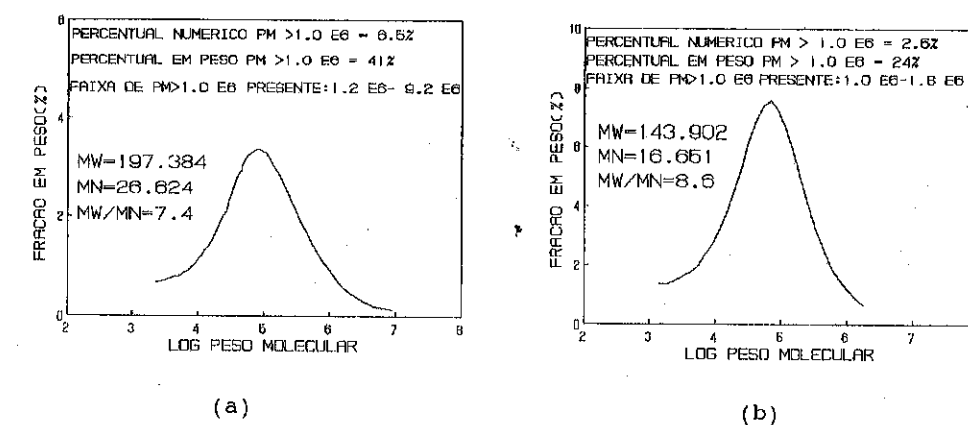


Fig. 3 - Distribuição de peso molecular de polímeros obtidos a partir de diferentes suportes catalíticos

(a) Mistura física, com 30 % de MgCl₂.
 (b) Mistura por solubilização/precipitação, com 30 % de MgCl₂.

A mistura por solubilização/precipitação não produziu bons resultados. Devido à citada oclusão da alumina, parece ter ocorrido um predomínio de centros ativos oriundos do composto à base de MgCl₂, o que deu origem a polímeros com propriedades comuns; nesse caso, a contribuição da alumina foi menor, o que é corroborado pela distribuição

de peso molecular apresentada na Figura 3, em que as frações de peso molecular elevado estão presentes em menor proporção (em torno de 2,5 %).

4. Conclusões

Numa visão preliminar acerca da obtenção de catalisadores de alta atividade utilizando misturas de cloreto de magnésio e alumina, pareceria claro que o emprego de dois suportes bastante conhecidos da literatura científica proporcionaria catalisadores de ótimo desempenho. Por outro lado, é de se supor que o método de preparo dos suportes e de suas misturas tenha grande importância nas características dos catalisadores com eles preparados.

A análise dos dados obtidos neste trabalho confirma a hipótese de que o método de preparo e a natureza dos compostos empregados são decisivos na obtenção de novos catalisadores, mesmo quando se utilizam suportes catalíticos consagrados, como cloreto de magnésio e alumina.

BIBLIOGRAFIA

- (1) FARO, A.C. et alii. Processo de obtenção de óxido de alumínio de elevada área específica e alto volume de poros para ser usado como catalisador ou suporte de catalisador. Patente Brasileira PI 8005302, 1980.
- (2) HAAG, R.B. et alii. Processo de preparação de sistema catalítico tipo Ziegler e processo de preparação de polietileno de altíssimo peso molecular. Patente Brasileira PI 8707098, 1987.
- (3) WANDERLEY, A.M.R.F. Efeito da adição de comômeros na polimerização de etileno utilizando catalisadores Ziegler-Natta fixados sobre suportes inorgânicos. Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas - UFRJ, RJ, 1985.
- (4) HAAG, R.B. et alii. Polietileno de alta densidade com altíssimo peso molecular (PEAD-AAPM): desenvolvimento de processo de obtenção, propriedades e aplicações. In: 8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT). Anais. Campinas, 1988. p.382-384.
- (5) BARBÉ, P.C. et alii. The catalytic system Ti-complex/MgCl₂ - Advances in Polymer Science, 1987, 81, 1.

- (6) GALLI, P. et alii. Activation of MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts: A structural investigation. European Polymer Journal, 1983, 19, 19.
- (7) MIRON, E.F. & Bellon, S.V.. Sistemas mecanicos para preparar catalisadores Ziegler-Natta utilizados en la copolimerization de etileno. In: VIII SIMPÓSIO IBERO AMERICANO DE CATÁLISE. Anais. p.832.
- (8) TAIT, P.J.T. & Eid, M.A.. Transition metal alkyl polymerization - Progress and Development. In: IX SIMPÓSIO IBERO AMERICANO DE CATÁLISE, 1984. Anais. p.163.
- (9) HAWARD, R.N. et alii. Highly active catalysts for ethylene polymerization by the reduction of TiCl₄ with organic magnesium compounds - European Polymer Journal, 1974, 10, 77.
- (10) CAUNT, A.D. et alii. Magnesium alkyl reduced titanium (IV) chloride based polymerization catalysts: materials rich in magnesium chloride. Polymer, 1983, 24, 121.
- (11) TUROVA, N.Y. et alii. Alkoxy magnesium chlorides - Doklady Akademii Nauk, 1969, 186, 358.
- (12) EUTECO S.p.a. - Processo para homopolimerização e copolimerização de olefinas e processo para obtenção de um catalizador aplicavel ao mesmo. Patente Brasileira PI 7 905 083, 1979.
- (13) MONTECATINI EDISON S.p.a. - Polymerization catalyst. Patente Italiana 4 314 911, 1982.
- (14) ALVARES, D.R.S. Síntese, caracterização e avaliação de catalisadores suportados tipo Ziegler-Natta para polimerização do etileno. Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas - UFRJ, RJ, 1990.
- (15) MAGALHÃES, D.S.S.N.T. Síntese e caracterização de catalisadores Ziegler-Natta suportado em adutos alcoólicos de MgCl₂ e nos seus produtos de dessolvatação térmica e avaliação em reações de polimerização de alfa-olefinas. Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas - UFRJ, RJ, 1990.
- (16) COUTTO FILHO, O. & Magalhães, D.S.S.N.T. Processo de preparação de catalisador para polimerização de olefinas e processo de polimerização de olefinas a baixa pressão. Patente Brasileira PI 9 002 185, 1990.
- (17) MAGALHÃES, D.S.S.N.T et alii. Ziegler-Natta catalyst for ethylene and propylene polymerization supported on adducts of magnesium chloride with methyl and ethyl alcohols. European Polymer Journal, 1991, 27, 827.

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

USO DE UM REATOR CONTÍNUO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA NA AVALIAÇÃO
DO COMPORTAMENTO CATALÍTICO DO SISTEMA
 $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{AMBERLYST-15}/\text{AlEt}_3$
EM DIMERIZAÇÃO DO ETENO

- Michèle Oberson de Souza¹
- Roberto Fernando de Souza¹
- Rafael Ughini Villarroel²
- Lucette Almeida³

Resumo

Foi projetado e desenvolvido um microreator dinâmico diferencial a leito fixo a fim de estudar a reação de oligomerização de eteno catalisada pelo sistema $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{Amberlyst-15}/\text{AlEt}_3$ em fluxo contínuo sob pressão atmosférica. Os resultados obtidos mostram que o sistema produz exclusivamente buteno-1, resultado inédito em termos de supressão da formação de produtos secundários (olefinas internas) para sistemas a base de níquel.

Abstract

A fixed bed differential dynamic microreactor was designed and developed in order to study the oligomerization of ethylene. This reaction is catalysed by the $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{Amberlyst-15}/\text{AlEt}_3$ system at continuous flow and atmospheric pressure. The results obtained show that this system produces exclusively but-1-ene.

Introdução

A obtenção de α -olefinas leves como o buteno-1 através da oligomerização de eteno catalisada por complexos de metais de transição apresenta uma grande importância industrial. O buteno-1 é amplamente utilizado como substrato em processos de co-polimerização e como intermediário em química fina.

¹Professor (a) Adjunto, Dept. Físico-Química, Instituto de Química, UFRGS

²Estudante de Iniciação científica do curso de Engenharia Química, UFRGS

³Estudante de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS

O sistema catalítico estudado, constituído pelo complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ imobilizado sobre Amberlyst-15 em presença de co-catalisador AlEt_3 se mostrou eficiente na dimerização de eteno para reações conduzidas em reator semi-contínuo sob pressão constante de eteno, apresentando boa atividade (frequência de rotação (FR) de 789h^{-1}) e alta seletividade em buteno-1 (até 99%).⁽¹⁾

O objetivo inicial desta pesquisa foi projetar e desenvolver um microreator diferencial a leito fixo a pressão atmosférica, permitindo avaliar o sistema catalítico em regime contínuo gás/sólido.

Parte Experimental

1- Sistema catalítico

O precursor catalítico utilizado foi o complexo bis tetrafluorborato de hexaquisacetoneitrila níquel(II), $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$. Sua síntese e caracterização já foram objeto de estudo.⁽²⁾ O composto organometálico, de natureza catiônica, é imobilizado sobre resina trocadora de íons Amberlyst-15 (diâmetro de poro de 288Å; capacidade trocadora de 4,6meq/g; área superficial de 42,5 m²/g) via troca iônica do contra-íon Na^+ ou H^+ .⁽³⁾ O leito catalítico é constituído de 200mg de resina Amberlyst-15 contendo 0,08mmol de complexo organometálico. O complexo assim suportado é ativado por adição do co-catalisador AlEt_3 (trietilalumínio). A síntese e a ativação do precursor catalítico são feitas sob atmosfera inerte (argônio) devido à sensibilidade dos compostos organometálicos.

2- Dispositivo reacional

As reações são realizadas em fase gasosa num microreator dinâmico diferencial a leito fixo, a pressão atmosférica. A aparelhagem permite a ativação prévia do precursor catalítico antes da avaliação das propriedades catalíticas.

Essa unidade, apresentada na figura 1, pode ser dividida em três partes:

- Os circuitos de alimentação em reagentes
- O microreator
- O dispositivo para amostragem

A figura 1 apresenta um esquema geral da aparelhagem projetada e desenvolvida no Laboratório.

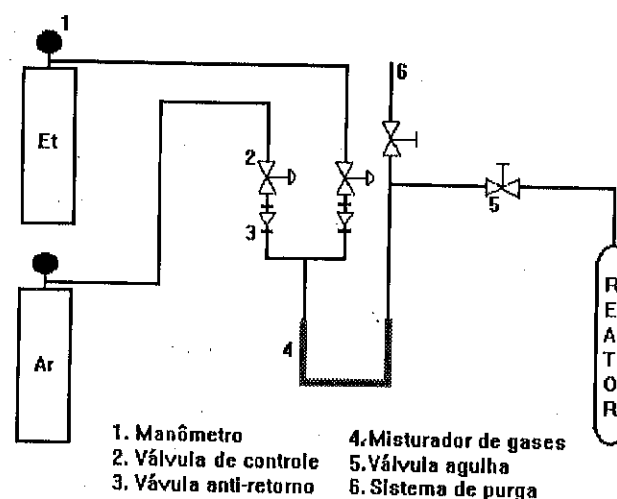


Figura 1 : Esquema geral da aparelhagem que permite o estudo da reação de dimerização de eteno em um microreator dinâmico diferencial

- Os circuitos de alimentação em reagentes

Duas vias permitem a alimentação em gás (argônio e eteno). Os fluxos são ajustados por válvulas de controle, sendo que as válvulas anti-retorno asseguram o fluxo unidirecional dos gases. Os valores dos fluxos são determinados por bolhómetro a filme de sabão. Os gases passam por um misturador (coluna de cilindros de vidro) que garante a homogeneização da mistura. A tubulação de alimentação apresenta um sistema de purga e uma via que leva a mistura gasosa diretamente ao microreator. O controle das passagens em cada uma das tubulações é feito por válvulas agulha.

- O microreator

A figura 2 mostra um desenho detalhado do microreator. O leito catalítico é depositado sobre uma placa de vidro sinterizado, sendo a temperatura do leito medida através de um termopar inserido em um poço termométrico. O reator é mantido à temperatura constante pela circulação de um líquido termostaticado na dupla camisa.

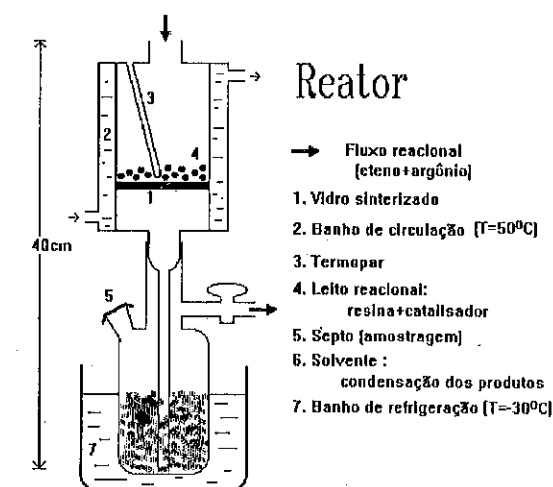


Figura 2 : Esquema detalhado do microreator

A ativação do precursor catalítico por AlEt_3 é executada no microreator a baixa temperatura (-10°C) para evitar a decomposição da espécie cataliticamente ativa. Neste trabalho, adicionou-se o ácido de Lewis na relação co-catalisador/precursor catalítico (Al/Ni) igual a 15, valor este escolhido a partir de estudos realizados anteriormente no Laboratório.⁽³⁾ Após a ativação do precursor, o leito catalítico é aquecido até 50°C (temperatura reacional), sob corrente de gás constituído por uma mistura eteno/argônio.

- Dispositivo para amostragem

O fluxo reacional, depois de ter passado através do leito catalítico, é borbulhado num líquido resfriado (-30°C) permitindo a liquefação das olefinas. A amostragem periódica das olefinas

condensadas é efetuada através da retirada de alíquotas por um septo localizado no recipiente coletor.

3- Avaliação da reação de oligomerização de eteno

A atividade e a seletividade do sistema catalítico são determinados pela análise cromatográfica de amostras, as quais foi adicionado um padrão externo (ciclohexano). A identificação dos produtos é efetuada por co-injeção com amostras dos produtos puros.

As condições de análise que permitem a separação dos isômeros do buteno são as seguintes:

Cromatógrafo HP5890A; coluna SPB1 (polimetilsiloxano, Φ_{int} de 0,53 μ m, 30m de comprimento); vazão de gás vetor de 0,32ml/min; programação de temperatura: 30°C durante 7 minutos, aquecimento de 10°C por minuto até 180°C, onde permanece por 7 minutos.

A atividade do sistema é expressa sob a forma de número de rotação (NR) ou frequência de rotação (FR), sendo:

$$NR = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de mols de eteno convertidos}}{\text{n}^{\circ} \text{ de mols de complexo}}$$

$$FR = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de mols de eteno convertidos}}{\text{n}^{\circ} \text{ de mols de complexo}} \cdot \frac{1}{\text{tempo}}$$

Resultados e Discussão

Foi desenvolvida uma aparelhagem que permite estudar o sistema catalítico constituído pelo complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ imobilizado sobre resina trocadora de ions Amberlyst-15 e em presença de co-catalisador trietilalumínio ($AlEt_3$) na reação de dimerização de eteno em fase heterogênea. Elaborou-se um microreator que permite efetuar a ativação do precursor catalítico, a reação e a coleta das amostras sob atmosfera inerte. Os complexos de níquel mostram em fase líquida propriedades catalíticas interessantes em dimerização de eteno, levando, dependendo das condições reacionais, a misturas de isômeros C_4 . A tabela 1 apresenta os resultados obtidos a partir do estudo da reação de dimerização do eteno no microreator diferencial a pressão atmosférica.

Tabela 1: Resultados de atividade e seletividade da reação de dimerização de eteno catalisada pelo sistema $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2/Amberlyst-15/AlEt_3$ em função do tempo espacial

Nº reação	Fluxo total (ml/min)	Fluxo Eteno (ml/min)	% Buteno-1	FR (h^{-1})	δ (g.h/mol)
1	154,0	154,0	100	4,1	0,52
2	165,1	134,8	100	4,8	0,60
3	143,5	68,2	100	5,1	1,19
4	155,4	62,8	100	5,7	1,30
5	161,7	37,7	100	4,85	2,16
6	176,7	58,2	100	4,88	1,40

tempo de reação=15min; $[Al/Ni]=15$; temperatura de reação=50°C; $[cat.] \approx 0,08mmol$

Para cada experiência foi coletada uma amostra contendo os produtos formados durante a primeira hora de trabalho do catalisador e uma segunda amostra correspondendo à segunda hora de reação. As análises por cromatografia gasosa mostraram que depois de uma hora o sistema é inativo. A partir das análises por cromatografia gasosa dos produtos recolhidos durante a primeira hora determina-se a frequência de rotação do sistema catalítico para cada experiência. A partir dos fluxos de eteno introduzido no microreator determina-se o tempo espacial δ (massa de catalisador x hora/mol de eteno introduzido no reator).

A partir dos dados da tabela 1 observa-se que, independente dos valores dos fluxos gasosos, o sistema catalítico leva à formação de buteno-1 como o único produto de dimerização do eteno. O fato do complexo organometálico trabalhar em sistema contínuo em fase gás/sólido evita a ocorrência das reações de isomerização de duplas ligações carbono-carbono dos oligômeros, pois em nenhum caso se observa a formação de butenos internos.

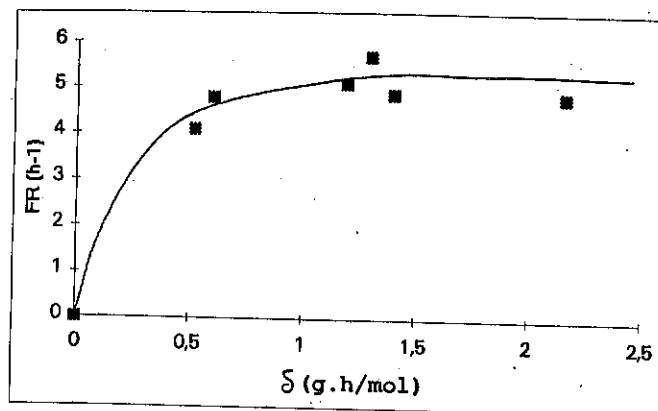


Figura 3: Representação da frequência de rotação em função do tempo espacial para a reação de dimerização de eteno catalisada pelo sistema $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{Amberlyst-15}/\text{AlEt}_3$

A figura 3 apresenta a frequência de rotação em função do tempo espacial. A curva obtida nos permite dizer que apesar das dificuldades de manipulações encontradas, o dispositivo reacional nos permite avaliar as propriedades catalíticas do sistema estudado. Pelo fato de não ter valores de atividade para tempos espaciais muito pequenos ($<0,5 \text{ g.h/mol}$) e de ter observado uma grande desativação do sistema, essa representação não permite determinar a velocidade inicial da reação.

A fim de avaliar com mais precisão o processo de desativação, procedeu-se a uma nova série de experimentos, cujos dados são mostrados na tabela 2. Nesse casos, analisaram-se amostras resultantes da acumulação de produtos durante os quinze primeiros minutos de reação.

Para as reações 7 e 8 o catalisador empregado é novo, e para as reações 7* e 8* utiliza-se o catalisador das reações 7 e 8, respectivamente, ativado novamente com AlEt_3 , depois de ter sido submetido às condições reacionais durante 60 minutos. Para as experiências 7 e 8 foram analisados amostras nas quais acumularam-se os produtos reacionais formados entre 15 e 60 minutos. Nos dois casos a quantidade de produto formado detectada por análise cromatográfica encontra-se nos limite do método analítico.

Tabela 2: Resultados do estudo da desativação do sistema $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{Amberlyst-15}/\text{AlEt}_3$.

Nº Reação	Fluxo total (ml/min)	Fluxo eteno (ml/min)	% buteno-1	NR	FR (h ⁻¹)
7	178,4	59,9	100	5,0	20,0
7*	178,4	59,9	100	3,5	14,0
8	179,6	60,9	100	5,1	20,4
8*	179,6	60,9	100	3,3	13,2

tempo de reação=15min; $[\text{Al}/\text{Ni}]=15$; temperatura de reação=50°C; $[\text{cat.}] \approx 0,08 \text{ mmol}$

Os resultados dos experimentos 7 e 8 da tabela 2 e a última observação colocam em evidência que o sistema catalítico apresenta atividade até os primeiros 15 minutos. Esse resultado é também confirmado pelos valores dos números de frequência de rotação encontrados para esses experimentos. De fato, para a reação 7, por exemplo, encontra-se um $\text{NR}=5,0$, que corresponde a 15 minutos de reação; a FR é nesse caso de 20,0, ou seja quatro vezes maior de que os valores encontrados para as experiências da tabela 1. Essas observações nos levam a deduzir que os resultados de atividade encontrados na tabela 1 correspondem à atividade do catalisador nos 15 primeiros minutos.

O complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ imobilizado sobre resina Amberlyst-15 pode ser utilizado mais de uma vez em testes catalíticos de oligomerização de eteno, como mostram as reações 7* e 8*, nas quais foi utilizado o mesmo suporte submetido a troca iônica com nova adição de ácido de Lewis. Percebe-se que o sistema é ativo num segundo teste catalítico, observando-se uma perda de 30 a 35% na frequência de rotação original, sem diminuição de seletividade.

Os resultados apresentados na tabela 2 confirmam que o sistema catalítico estudado produz buteno-1 como único produto de dimerização. É importante ressaltar que os estudos mencionados na literatura relatam que sistemas à base de níquel ativos em oligomerização de eteno podem apresentar grande seletividade na produção de buteno-1, mas sempre mostram formação de produtos de isomerização.

Conclusão

O sistema apresentado nesse trabalho $(\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{Amberlyst-15}/\text{AlEt}_3)$ representa o primeiro sistema catalítico a base de níquel que, na reação de oligomerização de eteno, produz exclusivamente buteno-1. Além desse sistema mostrar uma excepcional seletividade, ele, como alguns raros outros exemplos conhecidos da literatura⁽⁴⁾, dimeriza eteno a pressão atmosférica. Os fenômenos de desativação observados deveriam encontrar soluções na modificação da natureza do co-catalisador empregado. Estudos efetuados paralelamente no Laboratório que envolvem o mesmo precursor catalítico, indicam que o uso de compostos organoaluminio mono ou diclorados aumentam a atividade e a estabilidade dos sistemas catalíticos.

Bibliografia

- (1) Souza, R.F.; Souza, M.O.; Seferin, M.; Almeida, L.S.M.M.; Monteiro, A.L.; aceito para publicação, *New Journal of Chemistry*, July 1993.
- (2) Hathaway, B.J.; Holah, D.G. and Underhill, A.E.; *J. Chem. Soc.*, 1962, 444.
- (3) Almeida, L.; Tese de Mestrado a ser defendida; Curso de Pós-graduação do IQ-UFRGS.
- (4) Cai, F.X.; Lepetit, C.; Kemarec, D. and Olivier, D.; *J. Mol. Catal.*, 1987, 43, 93.

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

SÍNTESE E EMPREGO DO $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{PPh}_3)_3]$ EM PROCESSOS CATALÍTICOS ENVOLVENDO A N-CARBONILAÇÃO REDUTIVA DE NITROARENOS A CARBAMATOS E A SÍNTESE DE DERIVADOS DA URÉIA.

Antonio Carlos Fávero Caires¹

Antonio Eduardo Mauro²

RESUMO

Este trabalho apresenta o emprego do ciclometalato $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{PPh}_3)_3]$ em processos de catálise em fase homogênea, envolvendo a N-carbonilação redutiva do nitrobenzeno e do p-nitrotolueno em etanol, produzindo etil-fenilcarbamato e etil-4-metilfenilcarbamato, respectivamente. Foi investigada, também, a ação do ciclometalato, em reações entre p-nitrotolueno e p-toluidina e entre m-nitrotolueno e m-cloroanilina, produzindo derivados da uréia. Todas as reações foram realizadas a 140 °C, com pressão inicial de CO de 60 bar. Concluiu-se que o $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{PPh}_3)_3]$ pode ser utilizado em ambos os processos descritos, com bons rendimentos.

ABSTRACT

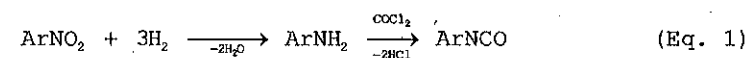
A study has been on the effect of $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{PPh}_3)_3]$ cyclometallate on the processes of homogeneous catalysis comprising a reductive N-carbonylation of either nitrobenzene or p-nitrotoluene in ethyl alcohol medium, that lead to ethyl-phenylcarbamate and ethyl-4-methylphenylcarbamate, respectively. The performance of the cyclometallate was studied too in reactions between p-nitrotoluene and p-toluidine and between m-nitrotoluene and m-chloroaniline, leading to urea derivatives. All these reactions were performed at 140 °C with initial CO pressures of 60 bar. It was concluded that $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{PPh}_3)_3]$ may be used for the above processes with good yields.

1. INTRODUÇÃO

A ativação do monóxido de carbono por compostos de metais de transição tem despertado grande interesse nos últimos anos (1). Complexos de metais do grupo VIII, da primeira e segunda séries, têm sido empregados como catalisadores numa ampla variedade de transformações, que resultam na geração de importantes matérias-primas industriais (1-8). Uma delas, os isocianatos, são utilizados industrialmente na produção de borrachas de uretanas, fibras e couro sintético (5,9). O método industrial convencional de síntese de

1 Aluno de Pós-Graduação, do Instituto de Química de Araraquara-UNESP
2 Prof. Adjunto do Instituto de Química de Araraquara-UNESP

isocianatos, consiste na hidrogenação catalítica de nitroarenos e aminoarenos e posterior fosgenação de amins conforme a equação 1 (5).



Este método, entretanto, apresenta uma série de desvantagens: o uso de fosgeno altamente venenoso, formação de grande quantidade de ácido clorídrico, como subproduto, e o elevado consumo de energia elétrica (5,9). Em substituição a este método, grande atenção tem sido dispensada a N-carbonilação redutiva de nitroarenos, através do emprego de catalisadores de ródio, paládio e platina, conforme a equação 2 (5).



Quando esta reação é realizada em meio alcoólico, a carbonilação se processa sob condições brandas, conforme a equação 3 (5).



Os produtos são arilcarbamatos que podem ser facilmente convertidos nos correspondentes isocianatos por pirólise.

O presente trabalho, apresenta o emprego do ciclometalato $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{PPh}_3)_3]$, combinado com trifenilfosfina, cloreto de estanho(IV) e trietilamina, na N-carbonilação redutiva do nitrobenzeno e do p-nitrotolueno, em etanol, com a produção dos respectivos arilcarbamatos.

Uma outra classe de compostos, de grande interesse industrial, são as uréias N,N'-substituídas (7,8), geralmente preparadas por reações de isocianatos ou fosgeno, com amins ou nitro compostos, na presença de metais de transição (10). Também podem ser obtidas por carbonilação oxidativa de amins, através de vários agentes oxidantes (6,10).

Novamente, com a utilização do mesmo sistema catalítico, exceção feita à trifenilfosfina, que não foi utilizada neste caso, foram obtidas uréias N,N'-disubstituídas, através de reações entre nitroarenos e amins. Foram estudadas reações entre o p-nitrotolueno e a p-toluidina e entre o m-nitrotolueno e a m-cloroanilina. A

exemplo dos arilcarbamatos, foram obtidos bons rendimentos nessas reações.

Em ambos os processos catalíticos relatados, os produtos foram isolados e caracterizados por técnicas de RMN e IV.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntese do $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{PPh}_3)_3]$

O ciclometalato $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{PPh}_3)_3]$ (dmba=N,N-dimetilbenzilamina; PPh_3 =trifenilfosfina) foi sintetizado pela quebra do dímero $[\text{Pd}(\text{dmba})\text{N}_3]_2$ (11) com trifenilfosfina. Uma massa de 0,2260g (0,2 mmol) do composto $[\text{Pd}(\text{dmba})\text{N}_3]_2$ foi dissolvida em 30 mL de acetona. Adicionou-se à solução, 0,2104g (0,2 mmol) de trifenilfosfina. Manteve-se a reação, sob constante agitação, por 30 min. A acetona foi então removida por destilação à pressão reduzida. O sólido amarelo resultante foi recristalizado em tolueno. Foram obtidos 0,1962g do composto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{PPh}_3)_3]$, correspondente a 90% de rendimento. Análise elementar: calc.%(enc.): C:59,4(59,2); H:4,9(4,7); N:10,2(9,8). Ponto de fusão: 117°C. $\text{IV}(\text{cm}^{-1})$: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ 2032. $\text{RMN}(\delta \text{ ppm})$: ^{31}P -98(s); ^{13}C 50(NCH_3), 72(CH_2N), 122-150(aromáticos); ^1H 2,83(s) e 2,84(s)(NCH_3), 4,05(s)(CH_2N).

2.2. N-Carbonilação Redutiva de Nitroarenos a Carbamatos.

Nestas reações foram utilizados 0,1089g (0,2 mmol) do ciclometalato $[\text{Pd}(\text{dmba})(\text{PPh}_3)_3]$, 40 mmol do nitroareno (ArNO_2), 1 mL (7,2 mmol) de trietilamina (NEt_3), 0,47 mL (4 mmol) de SnCl_4 , 0,2104g (0,8 mmol) de trifenilfosfina e 20 mL de etanol (EtOH).

A mistura constituída do etanol, da trietilamina e do nitroareno foi introduzida numa autoclave, que foi fechada e purgada com nitrogênio. Posteriormente, introduziu-se o ciclometalato de paládio dissolvido em 10 mL de etanol e finalmente, adicionou-se o SnCl_4 . Introduziu-se, então monóxido de carbono (CO) até a pressão de 60 bar. A mistura foi agitada magnéticamente, a 140 °C, por 4h. Deixou-se, então, a autoclave esfriar até a temperatura ambiente, pela retirada do banho de aquecimento, que foi feito com glicerina. Os produtos da reação foram isolados e estudados por técnicas de RMN e IV.

2.2.1. N-Carbonilação Redutiva do Nitrobenzeno a Etil-Fenilcarbamato.

Uma vez aberta a autoclave, filtrou-se a mistura reacional para a eliminação de paládio metálico formado durante o processo (0,0162g; 0,15 mmol). Ao filtrado, adicionou-se pentano para a precipitação de outros resíduos sólidos (0,8223g), oriundos em sua maior parte do cloreto de estanho(IV). Este resíduo foi eliminado por filtração. O filtrado resultante foi submetido à evaporação à pressão reduzida para a eliminação do pentano, do etanol e da trietilamina. Restou, então, no balão de evaporação, os produtos formados na reação catalítica, a maior parte da trifenilfosfina, e o nitrobenzeno que não reagiu. A trifenilfosfina foi precipitada pela adição de uma mistura água/etanol (4:1) e posteriormente eliminada por filtração (0,1585g; 0,6 mmol). O filtrado resultante foi submetido novamente a evaporação, à pressão reduzida, para a eliminação da água e do etanol. A mistura amarela oleosa resultante, composta do nitrobenzeno que não reagiu e dos produtos da reação catalítica, foi separada por destilação à pressão reduzida. O produto principal, caracterizado como etil-fenilcarbamato, destilou a 118-120 °C (4 mmHg), como um óleo amarelo. Esse composto foi recristalizado em éter, dando origem a cristais brancos aciculares (P.F.=54 °C). Foram obtidos 5,8740g (35,6 mmol) deste sólido e recuperados 2,0 mmol do nitrobenzeno. Foram gerados 2,4 mmol de anilina no processo, estimados por diferença. Etil-fenilcarbamato: IV (cm⁻¹): ν_{NH} 3318, ν_{CO} 1732. RMN (δ ppm): ¹H 1,28 (t) (CH₃), 4,20 (q) (CH₂), 6,98-7,40 (aromáticos). ¹³C 14,3 (CH₃), 61,0 (CH₂), 118,7-137,9 (4 sinais aromáticos), 153,9 (CO).

2.2.2. N-Carbonilação Redutiva do p-Nitrotolueno a Etil-4-Metilfenilcarbamato.

O método de separação adotado, foi exatamente igual ao descrito anteriormente. Foram recuperados 0,0181g (0,17 mmol) de paládio metálico, 0,6315g de resíduos sólidos, 0,2010g de trifenilfosfina e 3 mmol do p-nitrotolueno. O produto principal, caracterizado como etil-4-metilfenilcarbamato, destilou à pressão reduzida (67 °C - 1 mmHg), como um óleo amarelo. Foram obtidos 6,1921g (34,4 mmol) deste composto, que foi recristalizado em etanol dando origem a cristais brancos. Foram formados 2,6 mmol de p-toluidina no processo,

estimados por diferença. Etil-4-metilfenilcarbamato: IV (cm⁻¹): ν_{NH} 3305, ν_{CO} 1640; RMN (δ ppm): ¹H 1,32 (t) (CH₃), 4,86 (q) (CH₂), 7,46 (d.d) (aromáticos), 8,76 (s) (NH); ¹³C 16,3 (CH₃-etil), 20,3 (CH₃-Ar), 58,1 (CH₂); 118,2-137,2 (4 sinais aromáticos), 152,9 (CO).

2.3. Síntese de Derivados da Uréia.

Empregou-se nestas reações 0,1089g (0,2 mmol) do ciclometalato [Pd(dmba)(PPh₃)(N₃)], 20 mmol do nitroareno (ArNO₂), 20 mmol da amina (ArNH₂), 0,24 mL (2 mmol) de SnCl₄, 0,5 mL de trietilamina e 20 mL de dioxano como solvente. A forma de adição dos componentes na autoclave seguiu a mesma ordem e a mesma metodologia descrita em 2.2. Utilizou-se uma pressão inicial de CO de 60 bar. A reação foi mantida por 4h, sob constante agitação, a 140 °C, em banho de glicerina. Os produtos foram isolados e caracterizados por técnicas de RMN e IV.

2.3.1. Síntese da N,N'-bis(4-Metilfenil)Uréia.

Reagiu-se p-toluidina com p-nitrotolueno. Após a abertura da autoclave, o produto da reação encontrava-se parcialmente cristalizado e foi isolado por filtração. Pela concentração do solvente, à pressão reduzida, obteve-se do filtrado o restante do sólido formado. O composto foi recristalizado em etanol. Obteve-se 3,3120g (13,8 mmol) de um produto cristalino em forma de agulhas, caracterizado como N,N'-bis(4-metilfeniluréia). Foram recuperados 0,0170g de paládio metálico e 0,6900g (6 mmol) de p-toluidina. N,N'-bis(4-metilfenil)uréia: IV (cm⁻¹): ν_{NH} 3304, ν_{CO} 1640. RMN (δ ppm): ¹H 2,22 (s) (CH₃), 7,20 (d.d) (aromáticos), 8,51 (s) (NH); ¹³C 20,4 (CH₃), 118,2-137,3 (4 sinais aromáticos), 152,7 (CO).

2.3.2. Síntese de Uréias Assimétricas

Na tentativa de se obter uma uréia assimétrica, reagiu-se m-cloroanilina com m-nitrotolueno. O produto cristalino formado, foi isolado e purificado da mesma forma descrita em 2.3.1. Foram obtidos 2,1253g deste produto, cuja análise espectroscópica, mostrou tratar-se de uma mistura de três uréias distintas. Uma estimativa feita por RMN de ¹H indicou as seguintes proporções: 40% de H₃CC₆H₄NHCONHC₆H₄Cl (A), 32% de ClC₆H₄NHCONHC₆H₄Cl (B) e 28% de H₃CC₆H₄NHCONHC₆H₄CH₃ (C). O espectro de RMN de ¹³C dessa mistura, apresentou três sinais distintos de grupos CO, a 152,4, 152,5 e 152,7 ppm, indicando a formação de três uréias diferentes. O espectro de RMN de ¹H, apresentou quatro sinais de NH, sendo que dois deles (8,66 e 8,87 ppm) apresentaram a

mesma integral de área e foram atribuídos à formação da uréia (A). O sinal de NH a campo mais baixo (8,97 ppm), foi atribuído a formação da uréia (B). Um outro sinal de NH, a 8,58 ppm, foi atribuído a uréia (C). A uréia (A), apresentou ainda, o sinal do grupo $\text{CH}_3\text{-Ar}$ no espectro de RMN de ^1H em 2,28 ppm e a (C) em 3,38 ppm.

2.4. Materiais e Métodos

2.4.1. Técnicas e Equipamentos.

Os espectros de IV foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} usando a técnica de pastilha em KBr. Utilizou-se um espectrofotômetro Nicolet mod. 730FT. Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Bruker mod. AC-200, utilizando-se CDCl_3 como solvente para a análise do ciclometalato de paládio e DMSO-d_6 para análise das uréias e dos carbamatos. Para os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , utilizou-se TMS como padrão interno. O espectro de RMN de ^{31}P foi obtido em relação ao trimetilfosfito, utilizado como padrão externo. A análise elementar do ciclometalato de paládio foi realizada na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP-SP). As reações catalíticas foram feitas numa autoclave de aço inox de 150 mL de volume interno, possuindo uma válvula de admissão de CO , uma válvula de purga, um sistema para a injeção de líquidos, um manômetro e uma válvula de segurança, que permite a operação até a pressão de 100 bar. Externamente, esta autoclave possui um sistema que permite a circulação de um banho quente de glicerina. A agitação é feita magnéticamente

2.4.2. Reagentes e Solventes.

O monóxido de carbono, utilizado nas reações catalíticas, da Oxigênio do Brasil, continha pureza mínima de 99,9% e foi utilizado sem nenhuma purificação. Os reagentes utilizados, distribuídos pela Aldrich e Merck, eram todos de grau de pureza P.A. e também não sofreram nenhum processo de purificação prévia. Foram utilizados solventes anidros tratados por métodos convencionais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Nas reações de síntese dos carbamatos, empregou-se o sistema ciclometalato de paládio(II)/ $\text{SnCl}_4/\text{NET}_3/\text{PPh}_3$, em condições otimizadas por Watanabe (5) para reações catalisadas por complexos de platina. O cloreto de estanho(IV) é um efetivo co-catalisador para complexos de platina em reações de hidroformilação (2). Estudos indicaram que este

ácido de Lewis promove uma inserção migratória de monóxido de carbono na ligação metal-carbono (12), ou na ligação nitrogênio-metal, gerando neste caso, o complexo aril isocianato (5). Estudos realizados (2,5), mostraram a influência dos ligantes contendo átomo de fósforo(III) nestes sistemas, sendo que a trifenilfosfina, foi o ligante que conduziu a maiores rendimentos dos produtos. Embora não haja uma relação linear entre os valores de pKa dos ácidos conjugados das aminas empregadas e o rendimento do carbamato, as aminas terciárias, com alta basicidade, aumentam muito o rendimento das reações de N-carbonilação (5). Com o emprego do sistema mencionado acima, empregando o ciclometalato, obteve-se o etil-fenilcarbamato (35,6 mmol) e o etil-4-metilfenilcarbamato (37,0 mmol). No primeiro caso, o rendimento foi de 89%, com 95% de transformação do substrato. Técnicas de RMN, indicaram a formação de 2,4 mmol (6,0%) de anilina no processo. No segundo caso, foi obtido um rendimento de 86% do produto, com 92,5% de transformação do substrato. Foram formados 2,6 mmol (6,5%) de p-toluidina no processo.

Tsuji (1), mostrou que reações entre nitro compostos e aminas, produzindo uréias, quando catalisadas por compostos de platina, sofrem grande influência do sistema empregado, ou seja, quando o complexo de platina é utilizado em combinação com cloreto de estanho(IV) e trietilamina, são obtidos altos rendimentos dos produtos. A ausência do cloreto de estanho(IV) ou da trietilamina, diminui drasticamente o rendimento da reação catalítica. Mostrou, ainda, existir uma relação ótima entre a concentração de trietilamina e a de cloreto de estanho(IV). A temperatura ideal para essas reações, segundo o mesmo autor, é 140 °C. Um decréscimo acentuado no rendimento da reação é observado quando se utiliza 100 °C de temperatura. A utilização de outros ácidos de Lewis, em substituição ao cloreto de estanho(IV), tais como o cloreto de ferro(III) e o cloreto de alumínio(III), resultou numa menor eficiência do sistema catalítico.

Nas reações de síntese de derivados da uréia, foi empregado o mesmo sistema catalítico, descrito para os carbamatos, exceção feita à trifenilfosfina, que não foi utilizada neste caso. Na reação entre p-toluidina e p-nitrotolueno, um rendimento de 69,0% de N,N'-bis(4-metilfenil)uréia foi obtido e 6,0 mmol de p-toluidina, que não reagiram, foram recuperados, indicando que a reação foi seletiva, uma

vez que toda a p-toluidina que não deu origem ao produto de catálise foi recuperada. Na reação entre a m-cloroanilina e o p-nitrotolueno, obteve-se uma massa de 2,1253g de uma mistura de três uréias, sendo que a uréia assimétrica, $H_3CC_6H_4NHCONHC_6H_4Cl$, foi formada em maior quantidade, correspondendo a 40% da massa do produto.

Tanto na síntese dos carbamatos, como na síntese das uréias substituídas, as reações se processam com a formação de um complexo intermediário aril-nitreno, $Ar-N[M]$ (5,8), sendo que no caso das uréias há evidências, também, da formação de um intermediário carbamoyl (8). Nos dois sistemas catalíticos estudados, o emprego do ciclometalato $[Pd(dmba)(PPh_3)_2]$, que possui uma ligação σ metal-carbono, conduziu a bons resultados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, FAPESP e FINEP pelo suporte financeiro.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- (1) TSUJI, Yasushi et alii. Platinum Complex Catalyzed Synthesis of Urea Derivatives from Nitroarenes and Amines under Carbon Monoxide. *Journal of Organometallic Chemistry*, Lausanne, **290**(2):249-255, July, 1985.
- (2) HAYASHI, Teruyuki et alii. Platinum Chloride-Diphosphine-Tin(II) Halide Systems as Active and Selective Hydroformylation Catalysts. *Bulletin of the Chemical Society Japan*, Tokio, **54**(11): 3438-3446, November, 1981.
- (3) WATANABE, Yoshihisa et alii. The Platinum Complex-Catalyzed Reductive N-Carbonylation of Dinitroarenes to the Biscarbamates. *Bulletin of the Chemical Society Japan*, Tokio, **56**(11): 3011-3012, November, 1984.
- (4) WATANABE, Yoshihisa et alii. Platinum Complex Catalyzed Reductive N-Acylation of Nitro Compounds. *The Journal of Organic Chemistry*, Washington, **49**(23): 4451-4455, November, 1984.
- (5) WATANABE, Yoshihisa et alii. The Platinum Complex Catalyzed Reductive N-Carbonylation of Nitroarenes to the Carbamates. *Bulletin of the Chemical Society Japan*, Tokio, **56**(11): 3343-3348, November, 1983.
- (6) CENINI, Sergio et alii. Ruthenium Carbonyl Catalyzed Reductive Carbonylation of Aromatic Nitro Compounds. A Selective Route to

Carbamates. *The Journal of Organic Chemistry*, Washington, **53**(6): 1243-1250, March, 1988.

- (7) LEE, Sang Moo et alii. Stoichiometry of Palladium Catalyzed N,N'-Diphenylurea Synthesis from Nitrobenzene, Aniline and Carbon Monoxide. *Journal of Molecular Catalysis*, Lausanne, **73**(1): 43-49, April, 1992.
- (8) KIM, Kye Duck et alii. Palladium-Catalyzed N,N'-Diphenylurea Synthesis from Nitrobenzene, Aniline and Carbon Monoxide. Part 3. Evidence of Carbamoyl Intermediate. *Journal of Molecular Catalysis*, Lausanne, **75**(1): L1-L6, September, 1992.
- (9) OZAKI, Shoichiro. Recent Advances in Isocyanate Chemistry. *Chemical Reviews*, Washington, **72**(5): 457-496, October, 1972.
- (10) GIANNOCARO, Potenzo. Palladium-Catalyzed N,N'-Disubstituted Urea Synthesis by Oxidative Carbonylation of Amines under CO and O₂ at Atmospheric Pressure. *Journal of Organometallic Chemistry*, Lausanne, **336**(1-2): 271-278, December, 1987.
- (11) Caires, Antonio Carlos Fávero et alii. Synthesis and Crystal Structure of the Novel Cyclopalladate Complex Di-(μ ,N-S- η^2 -Quinoline-2-Thiolate) Bis[(N,N-Dimethyl-Benzylamine-C²,N)] Palladium(II). *Gazzetta Chimica Italiana*, Parma, In Press, 1993.
- (12) BUTT, Susan Beda et alii. Activation of Coordinated Carbon Monoxide Toward Alkyl and Aryl Migration (CO Insertion) by Molecular Lewis Acids and X-Ray Structure of the Reactive Intermediate $Mn[COAlBr_2CH_3](CO)_4$. *Journal of the American Chemical Society*, New York, **102**(15): 5093-5100, July, 1980.

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

ESTUDO DOS DERIVADOS DA 1,1'-BIS(DIFENILFOSFINA) FERROCENO EM REAÇÕES DE TRANSFORMAÇÃO DO BUTADIENO

- Annelise Engel Gerbase¹
- Roberto Fernando de Souza²
- Eduardo Joaquim de Souza Vichi³
- Luciana Detoni⁴

RESUMO:

Os complexos metálicos derivados da 1,1'-bis(difenilfosfina): fdppFe(NO)₂ (1), [fdppCo(NO)₂]⁺[SbF₆]⁻ (2), fdppFe(CO)₃ (3) e fdppNiCod(4) foram testados nas reações de transformação do butadieno-1,3. Na ausência do cocatalisador, AlEt₂Cl, os compostos não apresentaram atividade catalítica. Na presença de cocatalisador, numa razão molar M_T/Al de 1/20 (M_T = metal de transição) e utilizando tolueno como solvente, somente os compostos (2) e (4) mostraram-se cataliticamente ativos na polimerização do butadieno, com rendimentos de 11% e 80% respectivamente. Nos dois casos, os polímeros obtidos apresentaram predominância do isômero 1,4-cis (>80%). Foram detectados oligômeros em concentrações inferiores a 1%.

ABSTRACT:

Metallic complexes with 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (fdpp) ligand: fdppFe(NO)₂ (1), [fdppCo(NO)₂]⁺[SbF₆]⁻ (2), fdppFe(CO)₃ (3) and fdppNiCod(4) were used as catalysts in butadiene reactions. In the absence of the cocatalyst, AlEt₂Cl, they did not show any activity. Using AlEt₂Cl, in a molar ratio M_T/Al=1/20 (M_T=transition metal) and with toluene as solvent, the compounds (2) and (4) showed to be actives in the butadiene polymerization, with a yield of 11% and 80% respectively. The polymers obtained were predominantly 1,4-cis (>80%). Traces of oligomers were also detected.

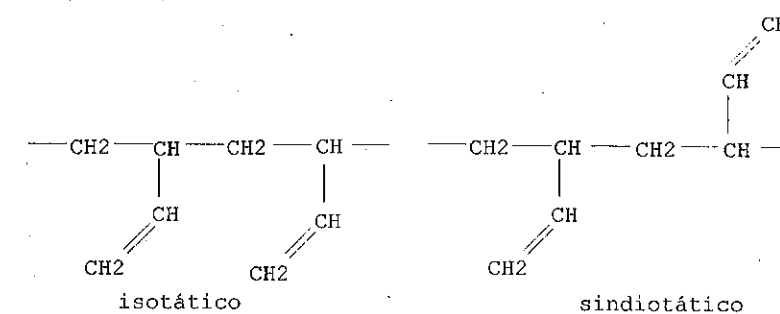
1 - INTRODUÇÃO:

A polimerização com butadieno leva à produção de vários tipos de elastômeros sintéticos, dos quais os tres mais importantes são PB (polibutadieno), SBR (stireno-butadieno), e NBR (acrilonitrila-butadieno) [1]. O butadieno polimeriza sob variadas condições obtendo-se as estruturas correspondentes a adição 1,2 e 1,4 do monômero.

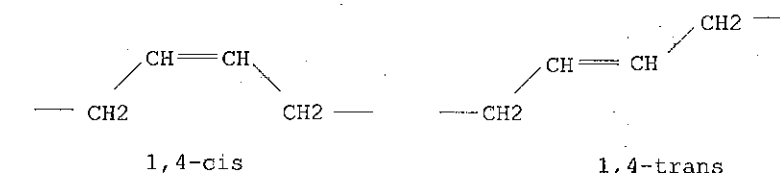
A adição 1,2 leva a formação de unidades vinílicas na

¹Msc, Professor, Instituto de Química - UFRGS
²PhD, Professor, Instituto de Química - UFRGS
³PhD, Professor, Instituto de Química - UNICAMP
⁴Bolsista de Iniciação Científica - UFRGS

microestrutura do polímero que dependendo de sua disposição na cadeia polimérica resultará numa estrutura isotática ou sindiotática.



A adição 1,4 forma uma dupla ligação interna que pode apresentar orientação cis ou trans.



Informações sobre a microestrutura do polímero formado (isomeria, sequência e taticidade) são obtidas analisando-o por espectroscopia vibracional e ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C [2-5].

Dentre os vários tipos de polibutadienos estereoregulares que podem se obtidos, aqueles com alto teor do isômero 1,4-cis são os que apresentam propriedades mais satisfatórias, sendo produzidos em larga escala [1].

Os sistemas catalíticos, à base de metais de transição, que promovem uma alta seletividade neste tipo de polibutadieno incluem os chamados catalisadores Ziegler, contendo principalmente compostos de Ti, Co e Ni, junto com cocatalisadores do tipo alquilalumínio [6].

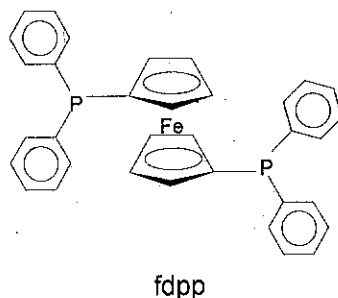
Na oligomerização, o butadieno pode ser convertido em diferentes oligômeros, cíclicos ou lineares, dependendo das condições de reação e do catalisador utilizado. Os produtos cíclicos mais importantes são: vinilciclohexeno, 1,5-ciclooctadieno e 1,5,9-ciclododecatrieno; dos lineares citam-se os n-octatrienos. Diversos desses compostos tem produção industrial de larga escala [7,8].

Na ciclodimerização, os catalisadores à base de Ni tem sido

extensivamente utilizados[9]. Compostos de Ni(0) mostraram-se particularmente efetivos nestas reações quando usados na presença de ligantes doadores de elétrons tais como fosfitos e fosfinas. Catalisadores a base de Ni(II) apresentaram alta atividade catalítica quando na presença de cocatalisadores de alquil-alumínio. Compostos de ferrodinitrosilas, na presença de redutores, mostraram-se extremamente seletivos na ciclodimerização de dienos[10,11].

É conhecido que a presença de ligantes fosfinados (fosfinas e fosfitos) podem modificar a atividade e seletividade de vários sistemas catalíticos devido às diferentes propriedades básicas e estereoespecíficas que os mais variados tipos de fosfinas podem apresentar[12]. Dentre estes efeitos destaca-se o controle de crescimento de cadeia delimitando inclusive o tipo de reação que pode ocorrer: oligomerização ou polimerização.

Recentemente tem crescido o interesse no estudo de complexos derivados da 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno (fdpp) devido a potencialidade catalítica que vários destes compostos tem apresentado em diferentes reações[13-15].



Este ligante possui um átomo de ferro na sua estrutura e pode se ligar a outro metal através de seus grupamentos fosfina, formando diversos tipos de compostos heterobimetálicos [16,17]. A presença de diferentes metais em um mesmo composto pode gerar propriedades químicas diferentes incluindo efeitos catalíticos cooperativos.

Neste trabalho foi estudada a reação de transformação do butadieno, utilizando um sistema catalítico baseado em complexos derivados da fdpp: fdppFe(NO)₂ (1), [fdppCo(NO)₂]⁺[SbF₆]⁻ (2), fdppFe(CO)₃ (3) e fdppNicod (4) (cod=ciclooctadieno-1,5), associados ou não a um cocatalisador de AlEt₂Cl.

2 - EXPERIMENTAL:

As sínteses e reações foram realizadas sob atmosfera inerte, utilizando técnica de schlenk e linha de vácuo/Argônio. Os solventes foram secos segundo os métodos padrões e utilizados imediatamente após a secagem.

Os compostos fdppFe(NO)₂, [fdppCo(NO)₂]⁺[SbF₆]⁻ e fdppFe(CO)₃ foram preparados e caracterizados conforme descrito anteriormente [18-20].

O composto fdppNicod foi preparado pela adição gota a gota de uma solução de 166 mg (0,3 mmol) de fdpp em 20 ml tolueno em outra solução de 82 mg (0,3 mmol) de Ni(cod)₂ em 10 ml tolueno sob agitação e à temperatura ambiente. Após 2 horas de reação, a solução foi evaporada até 2 ml e 10 ml de éter etílico foram adicionados ocorrendo a precipitação de um produto laranja que foi lavado com éter etílico. O precipitado foi seco sob pressão reduzida, obtendo-se um rendimento de 50%. O produto foi analisado por RMN de ¹H e ³¹P{¹H} em C₆D₆ utilizando, respectivamente, TMS e H₃PO₄ 85% como referência (δ=0 ppm).

Um teste catalítico típico consistiu em colocar num reator de vidro, previamente purgado com Argônio, em torno de 0,04 mmol do complexo, seguido da adição de 25 ml de tolueno, 15 ml de butadieno condensado e da quantidade necessária de AlEt₂Cl 0,18M de modo a manter uma razão M/Al de 1/20. A mistura foi deixada reagir durante 5 horas, à 50 °C sob agitação magnética. O polímero era precipitado pela adição de etanol e a solução etanólica resultante analisada por Cromatografia Gasosa para verificar a presença de possíveis oligômeros. O polímero resultante foi analisado por Espectroscopia Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C{¹H} em CDCl₃.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H, ³¹P{¹H} e ¹³C{¹H} foram realizadas num espectrômetro Varian VXR200.

Os espectros de Infravermelho foram obtidos em filme sobre cristal de KBr em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 1430.

Para as análises por Cromatografia Gasosa utilizou-se um Cromatógrafo Gasoso HP5890 com detector de ionização de chama e coluna capilar HP-1 de 50 m de comprimento e de 0,2 mm de diâmetro interno e

0,11 μm de espessura de filme. As condições de análise utilizadas foram: temperatura do injetor e detector= 230°C, temperatura inicial= 35°C durante 5 min com velocidade de aquecimento de 25°C/min e temperatura final de 180°C por 10 min, vazão do gas de arraste, H_2 , de 31ml/min.

As determinações da massa molar média dos polímeros foi feita por Cromatografia por Permeação em Gel, com detector de índice de refração, utilizando colunas de 10^4 , 10^3 e 500 Å e Tetrahydrofurano como solvente.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Foram realizados testes catalíticos de transformação do butadieno com e sem cocatalisador alquilalumínio. Quando a reação foi feita na ausência de AlEt_2Cl , observou-se, para todos os complexos estudados, somente a formação de vinilciclohexeno, porém com baixa conversão (aproximadamente 0,8%), atribuída a reação de dimerização do tipo Diels-Alder.

Na presença de AlEt_2Cl , somente os complexos $[\text{fdppCo}(\text{NO})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ e fdppNicod apresentaram-se cataliticamente ativos para a polimerização obtendo-se polibutadieno com diferentes microestruturas conforme mostrado na tabela abaixo:

Tabela: Polimerização do butadieno em presença de $[\text{fdppCo}(\text{NO})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ e fdppNicod

Complexo	Conversão ^{a)} (%)	M_n (D) ^{b)}	Composição ^{c)}		
			PBV (%)	PBC (%)	PBT (%)
$[\text{fdppCo}(\text{NO})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$	11	56000 (1,64)	12	81	7
fdppNicod	80	11000 (6,4)	1	83	16

PBV: 1,2-polibutadieno, PBC: 1,4-cis-polibutadieno, PBT: 1,4-trans-polibutadieno; ^{a)} Conversão: massa do polímero x 100/massa de butadieno; ^{b)} M_n = Massa Molar Média, D = polidispersão; ^{c)} Composição obtida por RMN de ^1H e ^{13}C em CDCl_3

Foram detectadas por cromatografia gasosa pequenas quantidades de oligômeros do butadieno nas soluções resultantes das reações com os compostos, $\text{fdppFe}(\text{NO})_2$ e $\text{fdppFe}(\text{CO})_3$, $[\text{fdppCo}(\text{NO})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ e fdppNicod . Como as quantidades de oligômeros detectados foram

inferiores a 1% estes tiveram sua presença atribuída à reação de Diels-Alder sempre observada.

Os polímeros formados foram reprecipitados a partir de Tolueno/Etanol e analisados por espectroscopia de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C para determinar sua composição nos diversos isômeros: 1,2-polibutadieno, 1,4-cis-polibutadieno e 1,4-trans-polibutadieno.

Quando não se procedeu a reprecipitação do polímero resultante da reação com fdppNicod , observou-se seu escurecimento durante o processo de secagem. A análise do polibutadieno resultante mostrou uma proporção equivalente de unidades cis e trans, além de um aumento na proporção de unidades vinílicas. Este fato sugere que compostos de Ni ainda ativos foram se decompondo e promoveram a isomerização cis-trans, mesmo após o final da reação catalítica.

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C é uma técnica que permite não só a determinação de direta e com maior precisão da composição do polímero, bem como o estudo da seqüência e taticidade das unidades monoméricas.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos polímeros formados nas reações com os complexos $[\text{fdppCo}(\text{NO})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ e fdppNicod são apresentados nas figuras 1 e 2.

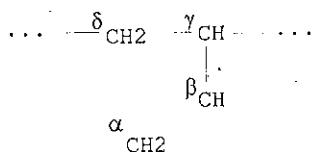
Pela análise dos espectros de RMN de ^1H foi possível determinar as quantidades relativas das unidades 1,2 e 1,4. Os picos a 2,03ppm e 5,33ppm foram respectivamente atribuídos aos prótons alifáticos e olefínicos dos isômeros 1,4-cis e trans, cujas intensidades relativas estão de acordo com a razão $H_{\text{alif}}/H_{\text{olef}} = 2/1$. Os tres sinais observados na região de 4,85 a 5,00ppm foram atribuídos aos prótons das unidades 1,2 [2,21]. A quantidade de unidades vinílicas em relação ao total de unidades 1,4 foi estimado baseando-se na intensidade relativa dos sinais correspondentes.

Através dos espectros de RMN de ^{13}C pode-se determinar a concentração relativa dos isômeros 1,4-cis e 1,4-trans pela razão entre as intensidades dos picos observados a 27,37 ppm e 32,71 ppm, atribuídos aos grupos metilênicos das unidades cis e trans respectivamente.

Na região de 128,00 a 130,00 ppm foram observadas as ressonâncias

dos carbonos olefínicos das unidades 1,4. A análise dos picos presentes nesta região fornece informações sobre a seqüência de ordenamento das unidades monoméricas [3]. Nos dois polímeros analisados o pico de maior intensidade corresponde a 129,51 ppm e foi atribuído a predominância das seqüências de tríades ccc, tcc, cct. Este fato é consistente com a elevada percentagem de unidades cis observadas, tanto no espectro de ^{13}C quanto nos espectros de infravermelho.

Os picos de menor intensidade observados a 34,23ppm, 43,70ppm, 114,39ppm e 142,48ppm foram atribuídos respectivamente aos carbonos δ , γ , α e β das unidades 1,2- enquanto que o sinal a 24,94ppm foi relacionado ao carbono metilênico de uma unidade cis ligada a outra vinílica [3].



O sistema a base de $[\text{fdppCo}(\text{NO})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ mostrou baixa atividade catalítica, provavelmente devido a baixa solubilidade do complexo no solvente utilizado. Testes em outros solventes seriam necessários para determinar a extensão da limitação da atividade pela falta de complexo solúvel no meio reacional. O polímero obtido foi predominantemente 1,4-cis.

Numerosos tipos de catalisadores de Níquel são empregados na polimerização do butadieno, desde complexos π -alílicos, até compostos de Ni(II) e Ni(0), na presença ou não de cocatalisadores do tipo ácido de Lewis, compostos alquilalúminio ou compostos de Boro [1]. Os polímeros obtidos variam bastante conforme o sistema utilizado podendo ser predominantemente cis (>90%), predominantemente trans (>90%) ou até misturas equibinárias cis:trans em seqüência não alternada, porém sempre com concentrações inferiores a 10% de unidades vinílicas [22-24].

O polímero obtido com o complexo fdppNicod, apresentou microestrutura com elevada proporção de isômero 1,4-cis e somente traços de formação de unidades 1,2, resultado de relevante importância tecnológica, uma vez que são as unidades vinílicas que constituem

limitações na aplicabilidade dos polímeros conferindo reatividade e alterando as propriedades dos materiais obtidos.

A caracterização do composto fdppNicod apresentou dificuldades devido sua grande instabilidade em solução, principalmente em solventes clorados. A análise de RMN de ^1H na região relativa aos prótons do anel ciclopentadienila da fdpp (3,9ppm a 4,7ppm) mostrou a presença de 2 picos, 4,70 e 4,30ppm, em posições diferentes daqueles atribuídos aos prótons da fdpp não complexada, 4,19 e 3,92ppm. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ apresentou somente um sinal em campo baixo a 35,00ppm correspondendo a somente um tipo de fósforo ligado a metal, uma vez que o sinal do fósforo da fdpp livre situa-se em campo alto a -16,69ppm. Concluiu-se que no composto acima a fdpp encontra-se complexada de forma bidentada. No entanto, a análise de RMN de ^1H não foi conclusiva sobre a existência de ciclooctadieno complexado.

4 - CONCLUSÕES:

Dos quatro complexos testados somente o $[\text{fdppCo}(\text{NO})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ e o fdppNicod ca talisaram a polimerização do butadieno. O composto a base de Ni apresentou maior atividade (80%) que o de Co (11%). Nos dois casos os polímeros obtidos apresentaram elevada proporção de isômero 1,4-cis. Os compostos não são ativos para a oligomerização do butadieno.

AGRADECIMENTOS: FAPERGS, MCT-RHAE

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley, 2, 537 (1985)
- [2] H.Y.chen, *Anal.Chem.*, 34, 1134 (1962)
- [3] F.Conti, A.Segre, P.Pini, L.Porri, *Polymer*, 15, 5 (1974)
- [4] R.S.Silas, J.Yates, V.Thornton, *Anal.Chem.*, 31, 529 (1959)
- [5] D.Morero, A.Satambrogio, L.Porri, F.Ciampelli, *Chim.Ind.*, XLI (8), 758 (1959)
- [6] G.Henrici-Olivé, S.Olivé, *Coordination and Catalysis-Monographs in Modern Chemistry*, Verlag Chemie, 9, 210 (1977)
- [7] *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª Edição, John Wiley, 4, 313 (1978)

- [8] G.W.Parshall, W.A.Nugent, *CHEMTECH*, 314 (1988)
- [9] W.Keim, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 29, 235 (1990)
- [10] I.Tkatchenko, *J.Organomet.Chem.*, 124, C39 (1977)
- [11] D.Ballivet-Tkatchenko e C. Billard, *J.Pol.Sc.:Pol.Chem.Ed.*, 19, 1967 (1981)
- [12] J.Skupinska, *Chem. Rev.*, 91, 613 (1991)
- [13] W.Cullen, T-J Kim, F.W.B.Einstein, T.Jone, *Organometallics*, 2, 714 (1983)
- [14] T.Hayashi, M.Konishi, K-I Yokota, M.Kumada, *J.Organomet.Chem.*, 285, 359 (1985)
- [15] P.W.N.M.Van Leeuwen, C.F.Roobeek, *J.Molec.Catal.*, 31, 345 (1985)
- [16] T.S.Andy Hor e L-T Phang, *J.Organomet.Chem.*, 373, 319 (1989)
- [17] B.Longato et al, *J.Organomet.Chem.*, 407, 369 (1991)
- [18] A.E.Gerbase, E.J.S.Vichi, 14^o Reunião Anual da SBQ, Caxambú/MG, maio (1991). *Química Nova-Suplemento*, 14, (1991)
- [19] A.E.Gerbase, E.J.S.Vichi, R.F.de Souza, L.Detoni, 16^o Reunião Anual da SBQ, Caxambú/MG, maio (1993). *Química Nova-Suplemento*, 16, (1993)
- [20] R.L.Keiter et al, *Organometallics*, 7, 2466 (1988)
- [21] F.C.Stehling, K.W.Bartz, *Anal.Chem.*, 38, 1467 (1966)
- [22] J.Furukawa, *Acc.Chem.Res.*, 13, 1 (1980)
- [23] L.Porri, M.C.Gallazzi, G.Vitulli, *Polym.Let.*, 5, 629 (1967)
- [24] L.Porri, G.Natta, M.C.Gallazzi, *J.Polym.Sci.C*, 16, 2525 (1967)

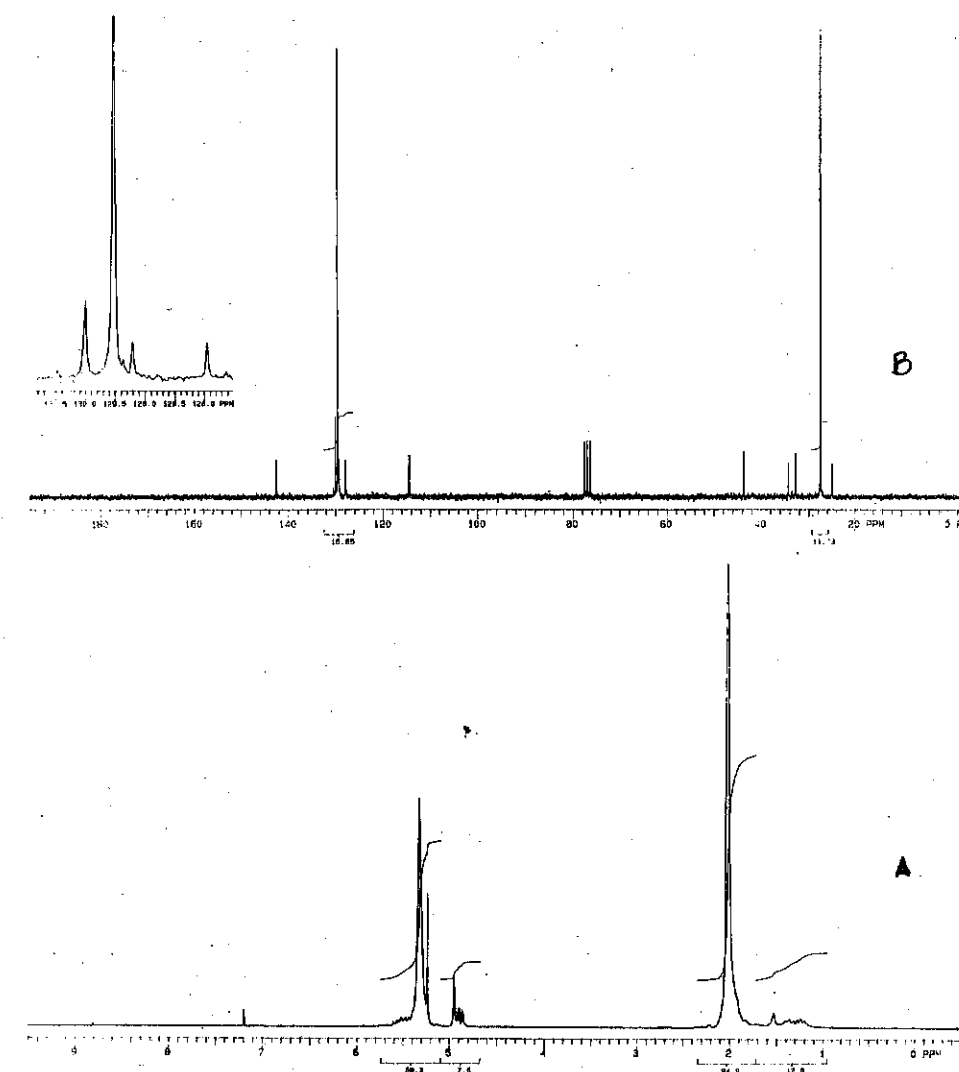


Figura 1: Espectros de RMN de ^1H (A) e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (B) do polímero obtido na reação catalítica com o complexo $[\text{fdppCo}(\text{NO})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$.

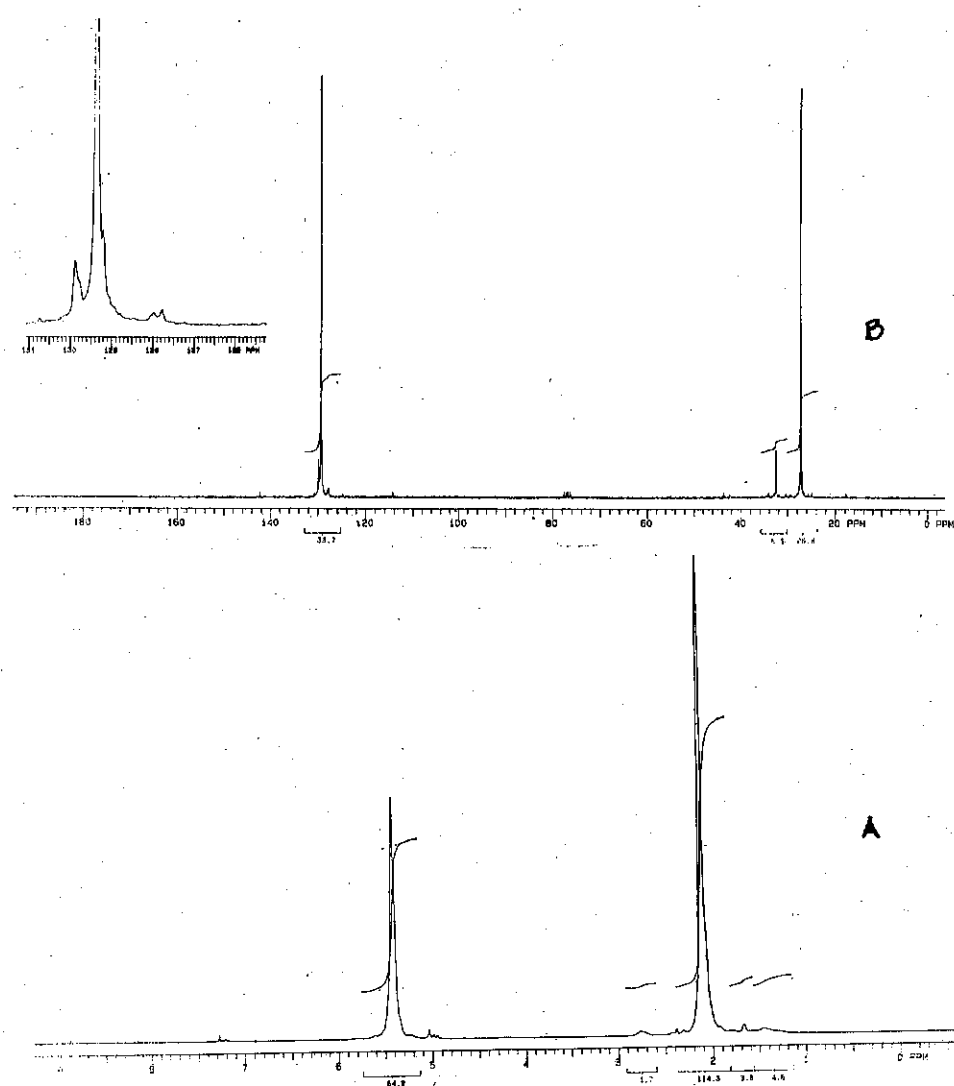


Figura 2: Espectros de RMN de ^1H (A) e $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ (B) do polímero obtido na reação catalítica com o complexo fdppNicoD.

OXIDAÇÃO BIOMIMÉTICA DE CICLOEXANO COM PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO CATALISADA POR SAIS DE COBRE(II)

· Ricardo Pereira¹
· Ulf Schuchardt²

RESUMO

A oxidação de cicloexano com peróxido de hidrogênio em piridina em presença de sais de cobre(II) foi estudada em condições ambientais. O sistema mostrou-se altamente seletivo, produzindo somente ciclohexanona. A eficiência e o número de turnover foram estudados em função das quantidades de água adicionada, do catalisador, de substrato e da presença do contra-íon do sal de cobre e de ácido acético. O melhor resultado foi obtido com cloreto cúprico na ausência de ácido acético usando 20 mmol de cicloexano e 15 mmol de peróxido de hidrogênio, obtendo-se 2,4 mmol de ciclohexanona com eficiência de 32%. Reações acumulativas permitiram a obtenção de 6,6 mmol de ciclohexanona e 1,3 mmol de ciclohexanol em 180 min de reação, fornecendo uma concentração de produtos oxidados de 0,23 M.

ABSTRACT

The oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide in pyridine in the presence of copper salts was studied under ambient conditions. The system is shown to be highly selective forming only cyclohexanone. The efficiency and the turnover number were studied as a function of the quantities of added water, of catalyst, of substrate and of the presence of the counter-ion in the copper salt and of acetic acid. The best result was obtained with cupric chloride in the absence of acetic acid, using 20 mmol of cyclohexane and 15 mmol of hydrogen peroxide, which produced 2.4 mmol of cyclohexanone with an efficiency of 32%. Accumulative reactions allowed to obtain 6.6 mmol of cyclohexanone and 1.3 mmol of cyclohexanol in 180 min of reaction time, which corresponds to a concentration of oxidized products of 0.23 M.

1. **INTRODUÇÃO**

A funcionalização oxidativa de hidrocarbonetos saturados por reação direta com oxigênio molecular não é um procedimento recomendável por duas razões: a) a interação do oxigênio triplete com uma molécula orgânica singlete é associada com uma alta energia de ativação, devido à necessidade de um "spin-flip"; b) a autooxidação de hidrocarbonetos é tipicamente uma reação radicalar em cadeia que, apresenta baixa seletividade (1). Entretanto, a oxidação enzimática é um processo biológico altamente eficiente. A metanomonooxigenase é capaz de

¹Bacharel em Química, aluno de Mestrado em Química 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.

hidroxilar hidrocarbonetos com alta seletividade, sendo esta reação a fonte usual de energia de algumas bactérias. O grupo prostético desta enzima, responsável pela atividade catalítica, é composto por um complexo solúvel de ferro ou um complexo de cobre heterogeneizado na membrana (2). Em 1983, Barton *et al.* (3) descobriram um sistema que simula esta enzima, capaz de oxidar hidrocarbonetos saturados com alta eficiência e seletividade. O sistema foi chamado Gif (de Gif-sur-Yvette, França onde foi descoberto) e consiste de um sal de ferro dissolvido em piridina/ácido acético, um agente redutor (normalmente zinco metálico) e oxigênio molecular. Suas principais características são sua reatividade ($C_{sec} > C_{terc} > C_{prim}$), sua seletividade (produto principal: cetonas) e o fato de ser capaz de realizar esta reação a pressão e temperatura ambientes. Para evitar o uso de zinco, desenvolveu-se o sistema homogêneo $GoAgg^{II}$ (Agg de Aggieland, EUA, onde foi descoberto) que utiliza tricloreto férrico e peróxido de hidrogênio (4). A oxidação ocorre através de um mecanismo não radicalar e estudos espectroscópicos mostram que o responsável pela inserção de oxigênio na ligação carbono-hidrogênio é o ferro em alto estado de oxidação (5). Geletii *et al.* (6) desenvolveram um sistema análogo de cobre que apresenta seletividade e reatividade semelhantes. Este sistema foi chamado $GoChAgg$ (de Chernogolovka, Rússia, onde foi descoberto) (7). Embora apresente comportamento semelhante aos sistemas que contêm ferro, o sistema $GoChAgg$ pode também ser modificado para produzir olefinas a partir de hidrocarbonetos saturados (8).

Neste trabalho estudamos a otimização do sistema $GoChAgg$ na oxidação de cicloexano. Avaliamos a influência do contra-íon e da água sobre a atividade do catalisador. Tentamos ainda acumular produtos de oxidação com a finalidade de obter concentrações elevadas de cicloexanona e cicloexanol.

2. EXPERIMENTAL

Cicloexano foi purificado por agitação durante 12 h na presença de ácido sulfúrico concentrado e destilação. Os demais reagentes, de grau analítico, foram utilizados sem purificação prévia. A concentração da solução de peróxido de hidrogênio foi determinada pelo método iodométrico descrito por Baccan *et al.* (9).

As reações foram realizadas em um erlenmeyer de 125 mL sob atmosfera inerte (argônio) e agitação magnética, em banho de água, à temperatura ambiente. Em uma reação típica, uma solução de cicloexano (20 mmol), piridina (28 mL) e cloreto de cobre(II) (1,0 mmol) foi

colocada no erlenmeyer e a reação foi iniciada pela adição de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio a 30% (1,0 mL, 10 mmol). Nas oxidações com acompanhamento cinético, alíquotas de 0,5 mL foram retiradas do meio reacional a cada 5 min e a reação foi interrompida através da adição de 3 gotas de ácido ortofosfórico 85%. Nos experimentos padrão, o tempo de reação foi de 1 h. Nas reações acumulativas, 1,0 mL de peróxido de hidrogênio foi adicionado a cada 30 min.

Os produtos foram analisados em um cromatógrafo a gás CG-37, dotado de uma coluna recheada (4 m x 3,2 mm) com 15% de Carbowax 20M sobre Chromosorb W-HP, acoplada a um detector de ionização em chama. A quantificação do reagente (cicloexano) e dos produtos (cicloexanona e cicloexanol) foi feita pelo método do padrão interno (ciclooctano) e os tempos de retenção foram 1,6 min (cicloexano, ano), 4,5 min (ciclooctano, oct), 18,5 min (cicloexanona, ona) e 23 min (cicloexanol, ol). A temperatura da coluna foi mantida a 110°C durante 20 min, elevando-se a seguir à razão de 10°C/min até 170°C. A eficiência das reações em relação ao peróxido de hidrogênio foi calculada considerando que cada mol produz 0,5 mol de ona ou 1 mol de ol. O balanço de massa mostra a porcentagem de ano inicial, encontrado como ano, ona e ol.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, estudou-se o comportamento do sistema em função da atmosfera. Experimentos realizados sob argônio e aberto ao ar mostraram pouca influência da atmosfera no rendimento, o que contrasta com os resultados obtido por Carvalho *et al.* (10) para o sistema $GoAgg^{II}$. Observou-se que a formação de produtos de acoplamento (bipiridilas) ocorre mesmo na presença de argônio, embora em menor proporção. Em ambos os casos, o balanço de massa em relação ao cicloexano fechou em 100%, não ocorrendo produtos de acoplamento entre o cicloexano e a piridina.

A oxidação de cicloexano foi acompanhada cineticamente durante 1 h. Os resultados são mostrados na Tabela 1. Observa-se que a eficiência cresce quase linearmente durante 30 min, tempo necessário para o término da reação. Por outro lado, o sistema $GoAgg^{II}$ precisa de 10 h para a reação se completar (11). Para tornar o sistema $GoAgg^{II}$ mais rápido, é necessário adicionar ácido picolínico. Este novo sistema chamado $GoAgg^{III}$ precisa de somente 15 min para completar a reação e foi extensivamente estudado por nós (12). O sistema $GoChAgg$ apresenta a vantagem de não necessitar de um outro ligante para obter uma velocidade apropriada.

Tabela 1 - Acompanhamento cinético da oxidação de cicloexano pelo sistema GoChAgg. Condições : 20 mmol de cicloexano, 1,0 mmol de cloreto cúprico, 28 mL de piridina, 10 mmol de peróxido de hidrogênio, 28°C.

tempo (min)	ona (mmol)	ol (mmol)	NT	efic. (%)
5	0,32	0	0,3	6
10	0,60	0	0,6	12
15	0,93	0	0,9	19
20	1,15	0	1,1	23
25	1,36	0	1,3	27
30	1,53	0	1,5	31
60	1,65	0	1,6	33

O comportamento do sistema GoChAgg em relação à presença de água difere bastante do sistema análogo GoAgg^{II}. O primeiro mantém praticamente a mesma eficiência com até 5 mL de água adicionada ao meio reacional (Figura 1), enquanto que o sistema que contém ferro sofre desativação nas mesmas condições (13). Este fato revela a vantagem da utilização do sistema GoChAgg em reações acumulativas, visto que a água formada como subproduto da reação não diminui a eficiência do sistema.

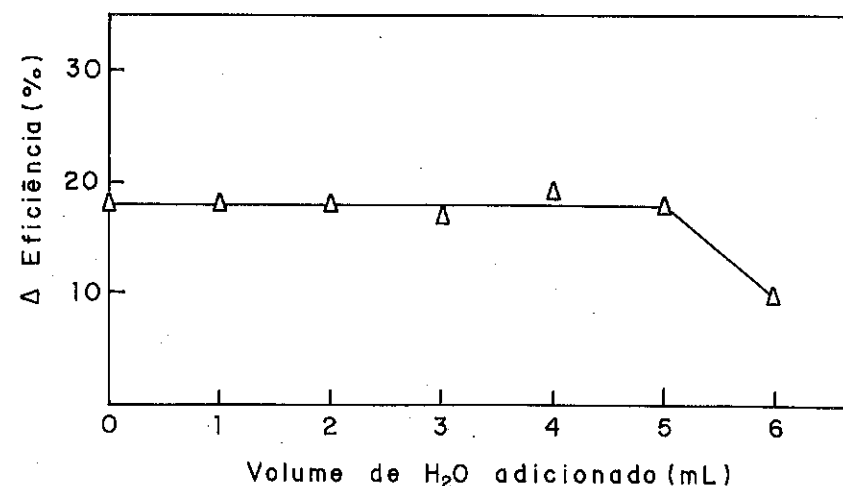


Figura 1 - Eficiência do sistema GoChAgg em função da quantidade de água. Condições : 20 mmol de cicloexano, 0,75 mmol de Cu(ClO₄)₂, 28 mL de piridina, 5 mL de ácido acético, 10 mmol de peróxido de hidrogênio, 1 h a 25°C.

Foram testados diferentes sais de cobre(II) em presença e ausência de ácido acético, a fim de avaliar a importância do contra-íon. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. - Influência do contra-íon sobre a atividade do catalisador. Condições : 20 mmol de cicloexano, 1,0 mmol de sal de cobre(II), 10 mmol de peróxido de hidrogênio, 1 h a 25°C. (a) 28 mL de piridina + 5 mL de ácido acético; (b) 28 mL de piridina.

Catal. (Cu ^{II})	ona (mmol)	ol (mmol)	NT	efic. (%)
ClO ₄ ⁻ (a)	1,07	0	1,0	21
(b)	1,18	0	1,2	24
Cl ⁻ (a)	1,00	0	1,0	20
(b)	1,65	0	1,6	33
OAc ⁻ (a)	0,95	0	0,9	19
(b)	0,18	0	0,2	4
NO ₃ ⁻ (a)	0,83	0	0,8	17
(b)	0,74	0	0,7	15
Br ⁻ (b)	0,14	0	0,1	3

Observa-se que nas condições da reação forma-se cicloexanona com 100% de seletividade. Brometo cúprico não é apropriado para a utilização como catalisador, visto que sua solubilidade é baixa mesmo na presença de ácido acético. Os outros sais, em combinação com ácido acético, fornecem número de turnover e eficiência muito semelhantes mostrando que, nestas condições, a espécie ativa é um complexo de acetato de cobre. Na ausência de ácido, o número de turnover e a eficiência dependem fortemente do contra-íon. Os melhores resultados são obtidos utilizando cloreto cúprico sem ácido acético, mostrando que o cloreto permanece ligado à espécie ativa do cobre e tem um papel importante para sua reatividade, comportamento também observado para o sistema GoAgg^{III} (13). Acreditamos que a espécie ativa seja semelhante ao complexo proposto por Barton *et al.* (14) para o sistema GoAgg^{III} (Figura 2)

A eficiência e o número de turnover dependem fortemente da quantidade de cloreto cúprico utilizada como catalisador (Tabela 3). Como esperado, o número de turnover aumenta fortemente com a diminuição da quantidade de catalisador. Por outro lado, a eficiência da reação diminui e menos cicloexanona é formada. Portanto, a quantidade de catalisador foi mantida em 1,0 mmol, produzindo assim uma quantidade

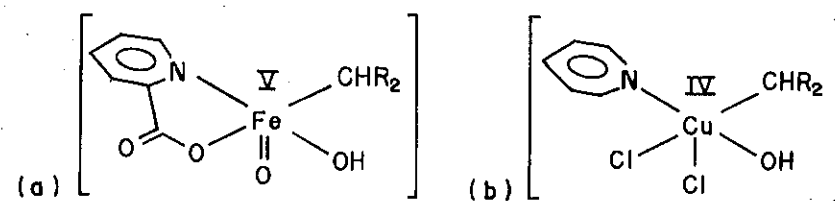


Figura 2 - Espécies ativas propostas para os sistemas GoAgg^{III} (a) e GoChAgg (b)

Tabela 3 - Eficiência e número de turnover em função da quantidade de cloreto cúprico. Condições : 20 mmol de cicloexano, 28 mL de piridina, 10 mmol de peróxido de hidrogênio, 1 h a 25°C.

CuCl ₂ (mmol)	ona (mmol)	ol (mmol)	NT	efic. (%)
0,01	0,46	0	48,0	9
0,14	1,00	0	7,3	20
1,00	1,65	0	1,6	33

significativa de cicloexanona com eficiência de 33%.

A variação da quantidade de peróxido de hidrogênio entre 5 e 15 mmol não altera a eficiência do sistema (Tabela 4). Por outro lado, não é possível adicionar uma maior quantidade de oxidante, visto que já com 25 mmol há decomposição espontânea com perda da seletividade da reação.

Tabela 4 - Eficiência e número de turnover em função da quantidade de peróxido de hidrogênio. Condições : 20 mmol de cicloexano, 1 mmol de cloreto cúprico, 28 ml de piridina, 1 h a 25°C.

H ₂ O ₂ (mmol)	ona (mmol)	ol (mmol)	NT	efic. (%)
5	0,85	0	0,9	34
10	1,65	0	1,7	33
15	2,41	0	2,4	32

O aumento da quantidade de cicloexano não altera o resultado da reação, sendo que na presença de 100 mmol são formados os mesmos 1,65 mmol de cicloexanona. Por outro lado, o aumento da quantidade de cicloexano para 100 mmol é importante na acumulação dos produtos oxidados no sistema reacional. Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que com a adição de peróxido de hidrogênio a cada 30 min, pode-se manter a mesma eficiência durante 120 min. Nas acumulações seguintes, observa-se uma diminuição da eficiência e a separação de fases, visto que os 5 mL de água tolerados pelo sistema são ultrapassados (Tabela 5).

Tabela 5 - Eficiência, número de turnover e concentração dos produtos obtidos nas reações acumulativas. Condições : 100 mmol de cicloexano, 1,0 mmol de cloreto cúprico, 28 mL de piridina, 10 mmol de H₂O₂ a cada 30 min, 25°C.

tempo (min)	ona (mmol)	ol (mmol)	NT	efic. (%)	conc. (M)
30	1,55	0	1,5	31	0,05
60	3,16	0,01	3,1	32	0,11
90	4,00	1,00	5,0	30	0,16
120	5,98	1,06	7,0	32	0,22
150	6,39	1,07	7,4	27	0,23
180	6,58	1,30	7,9	24	0,23

Mesmo assim, foi possível acumular, em seis reações, 6,58 mmol de cicloexanona mais 1,30 mmol de cicloexanol, o que corresponde a uma eficiência total de 24% e uma concentração 0,23 M de produtos oxidados como mostrado na Figura 3. Este resultado é bastante interessante, visto que cicloexanona e cicloexanol são obtidos com 100% de seletividade em uma concentração parecida com a do processo clássico (concentração de 0,32 M com apenas 80% de seletividade).

4. CONCLUSÕES

O sistema GoChAgg se mostra eficiente na oxidação de cicloexano com peróxido de hidrogênio à temperatura ambiente. Utilizando piridina como solvente e cloreto cúprico como catalisador, cicloexanona é obtida com 100% de seletividade e 33% de eficiência em apenas 30 min de reação. O sistema permite acumular os produtos de oxidação pela

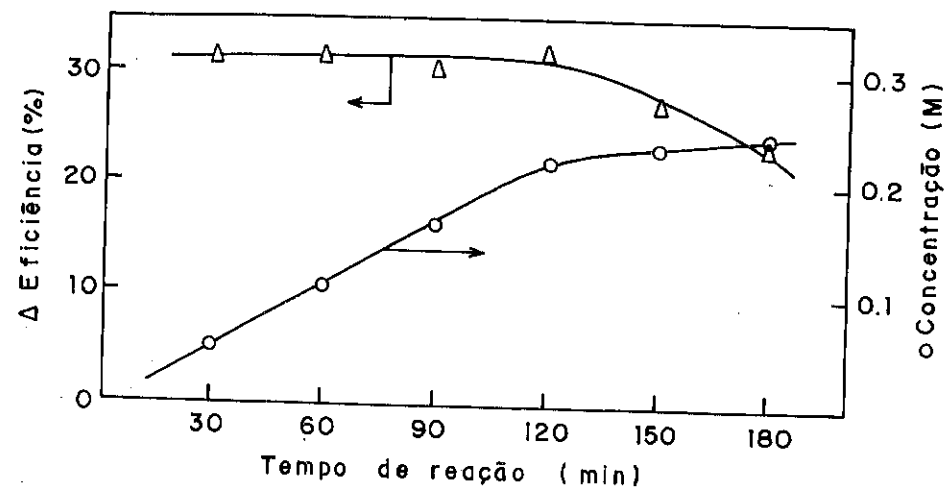


Figura 3 - Eficiência e concentração de produtos oxidados em reações acumulativas. Condições : 100 mmol de ciclohexano, 1,0 mmol de cloreto cúprico, 28 mL de piridina, 10 mmol de peróxido de hidrogênio a cada 30 min, 25°C.

adição repetitiva de 10 mmol de peróxido de hidrogênio a cada 30 min. Nas reações acumulativas, o sistema começa a produzir também ciclohexanol. Em 6 acumulações, obtivemos uma concentração de produtos de oxidação de 0,23 M com 100% de seletividade. Um maior número de acumulações não é possível em função da excessiva quantidade de água formada como subproduto. Num próximo passo, pretendemos eliminar a água formada com a finalidade de obter uma concentração maior destes produtos.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro da FAPESP e da FINEP-PADCT e as bolsas concedidas pelo CNPq.

6. REFERÊNCIAS

- (1) Emanuel, N.M., Denisov, E.T. e Maizus, Z.K., "Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbons", Plenum Press, New York, 1967.
- (2) Dalton, H., *Adv. Appl. Microbiol.*, 26 (1980) 71.
- (3) Barton, D.H.R., Gasting, M.J. e Motherwell, W.B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 14.

- (4) Barton, D.H.R., Halley, F., Ozbalik, N., Young, E., Balavoine, G. e Gref, A., *New J. Chem.*, 13 (1989) 177.
- (5) Barton, D.H.R., Bévière, S.D., Chavasiri, W., Csuhai, E. Doller, D. e Liu, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 2147.
- (6) Barton, D.H.R., Doller, D. e Geletii, Yu. V., *Mendeleev Commun.* (1991) 115.
- (7) Barton, D.H.R., Csuhai, E., Doller, D. e Geletii, Yu.V., *Tetrahedron*, 47 (1991) 9561.
- (8) Barton, D.H.R., Bévière, S.D., Chavasiri, W., Doller, D. e Hiu, B., *Tetrahedron Lett.*, 34 (1992) 567.
- (9) Baccan, N., Andrade, J.C., Godinho, O.E.S. e Barone, J.S. "Química Analítica Quantitativa Elementar", Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1979.
- (10) Carvalho, W.A., Krahembühl, C.E.Z., Collins, C.H. e Schuchardt, U.F. In: Anais do 6º Seminário Brasileiro de Catálise, Salvador, 1992, p.260.
- (11) Schuchardt, U., Krahembühl, C.E.Z. e Carvalho, W.A., *New J. Chem.*, 15 (1991) 955.
- (12) Schuchardt, U., Carvalho, W.A. e Spinacé, E.V., *Synlett*, em publicação.
- (13) Carvalho, W.A., Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1992.
- (14) Barton, D.H.R., Bévière, S.D., Chavasiri, W., Doller, D., Liu, W. e Reibenspies, J.H., *New J. Chem.*, 16 (1992) 1019.

7^o SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE
 ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE METALOPORFIRINAS HALOGENADAS
 ÂNCORADAS EM SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA

· Cynthia M.C. Prado¹
 · Hérica C. Sacco²
 · Kátia J. Ciuffi²
 · Yassuko Yamamoto³

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a variação da atividade catalítica dos respectivos sistemas homogêneos e heterogeneizados das metaloporfirinas Mn(TDCPP)⁺, Fe(TDCPP)⁺ e Fe(TFPP)⁺, na hidroxilação do cicloexano pelo iodosobenzeno (ϕ IO). Os tempos ideais de reação foram: Mn(TDCPP)IPG - 120 min. (86%); Mn(TDCPP)sol - 10 min. (21%); Fe(TDCPP)IPG - 120 min. (45%); Fe(TFPP)IPG - 60 min. (63%). O sistema Mn(TDCPP)IPG é o mais eficiente, pois se encontra ligado a um imidazol, formando um complexo pentacoordenado e favorecendo a formação da espécie catalítica ativa Mn^V(O)P²⁺ não radicalar. No caso das ferroporfirinas o sistema homogêneo é mais eficiente que o sistema heterogeneizado.

ABSTRAT

In this work, the catalytic activities of Mn(TDCPP)⁺, Fe(TDCPP)⁺ and Fe(TFPP)⁺ in their respective homogeneous and heterogenized systems as a functions of time were evaluated, in the hydroxylation of cyclohexane by iodosylbenzene. The ideal reaction times were: Mn(TDCPP)IPG - 120 min. (86%); Mn(TDCPP)sol - 10 min. (21%); Fe(TDCPP)IPG - 120 min. (45%); Fe(TFPP)IPG - 60 min. (63%). Mn(TDCPP)IPG system is the most efficient, as it is mono-ligated to imidazole, forming a pentacoordinated complex and favouring the formation of the non-radicalar activ catalytic species: Mn^V(O)P²⁺. For ironporphyrins the homogeneous system is more efficient than the heterogeneized system.

1 INTRODUÇÃO

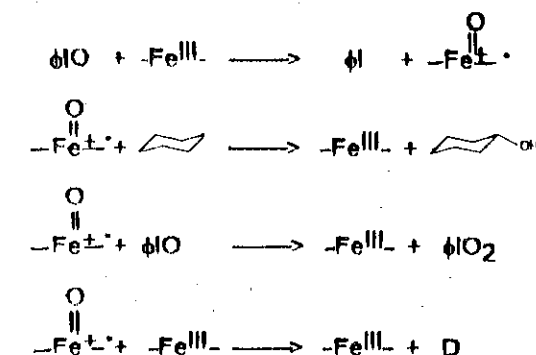
Ferroporfirinas têm sido utilizadas como modelos biomiméticos do citocromo P-450 por dois motivos: a) Entendimento da etapa essencial do ciclo catalítico de uma metaloenzima capaz de realizar a mesma reação do citocromo P-450 em organismos vivos, no seu ciclo catalítico. b) Construção de sistemas químicos simples e eficientes, capazes de reproduzir as várias reações catalisadas pelo P-450: hidroxilação seletiva de alcanos e epoxidação estereoseletiva de alcenos, levando a novos processos comercialmente viáveis de oxidação de hidrocarbonetos (1,2).

¹ Bolsista de iniciação científica, FAPESP - FFCLRP - USP

² Bolsista de Mestrado, CAPES - FFCLRP - USP

³ Prof. Dra. da FFCLRP - USP

A fim de que estes sistemas realizem mais facilmente a inserção de um átomo de oxigênio, em ligações C-H, deve-se utilizar doadores de oxigênio simples, como o iodosobenzeno (3,4). Isto resultará numa dificuldade menor em se gerar a espécie de alta valência radical oxo-ferril porfirina π -cátion, que é o intermediário responsável pela transferência do átomo de oxigênio ao hidrocarboneto (1,5). Nappa e Tolman (6) propuseram o seguinte mecanismo para a hidroxilação do cicloexano:



O passo inicial é a transferência de um átomo de oxigênio do iodosobenzeno para a Fe(III)porfirina (FeP), gerando o radical oxo-ferril porfirina π cátion. Groves (7) dá evidências espectroscópicas da existência de tal intermediário. Os passos seguintes (8) envolvem uma série de reações competitivas deste intermediário: a) com o cicloexano para dar o produto desejado; b) com o iodosobenzeno para dar iodoxibenzeno e c) com o catalisador para dar o catalisador destruído D, o que é confirmado através da observação de decomposição da ferro-porfirina quando se faz a monitoração da reação por espectroscopia de absorção UV visível.

Apesar das Mn(III)porfirinas (MnP) serem complexos biologicamente menos importantes na mimetização de heme oxigenases, MnP têm se mostrado como versáteis catalisadores para a oxigenação de uma grande variedade de substratos orgânicos, usando inúmeros doadores de oxigênio. A hidroxilação de hidrocarbonetos saturados através do sistema MnP/ ϕ IO foi descrita por Groves (9) e Hill (10) simultaneamente. As

maiores vantagens das MnP sobre os sistemas modelos de FeP são: o maior rendimento dos produtos hidroxilados e o maior tempo de vida do intermediário ativo.

Nas monooxigenases naturais, a metaloporfirina é rodeada por uma globina, criando um sítio isolado de centro ativo⁽¹¹⁾. A imobilização da metaloporfirina sobre matrizes orgânicas ou inorgânicas, isolando o sítio ativo apresenta as seguintes vantagens: a) aumento da atividade catalítica da metaloporfirina, b) prevenção da formação do dímero μ -oxo, c) facilidade na recuperação do catalisador, o qual pode ser posteriormente reutilizado⁽¹²⁾.

Silicas funcionalizadas com 3-propil imidazol (IPG) tem sido um suporte atrativo em oxidações catalíticas por serem completamente inertes até sob condições drásticas. O grupo imidazol atua como cocatalisador^(13,14) (Figura 1).

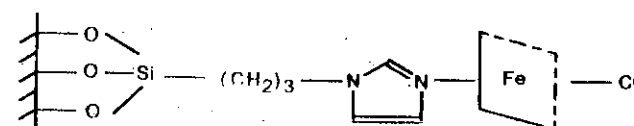


Figura 1 FeP-IPG

Catalisadores mais eficientes, estáveis e seletivos têm sido obtidos com a introdução de substituintes halogenados na posição meso-aril da tetrafenilporfirina^(9,10) (Figura 2).

Nossos estudos tem se voltado para a atividade catalítica de Fe(III) e Mn(III) porfirinas cloro e fluoro meso-aril substituídas suportadas em IPG, na hidroxilação do cicloexano utilizando ϕ IO como doador de oxigênio. O sistema Mn(TDCPP)IPG apresentou o melhor rendimento em cicloexanol (67%), enquanto o correspondente sistema homogêneo apresenta 17% de rendimento. Com o sistema Fe(TDCPP)IPG observamos um menor rendimento (25%) na atividade catalítica quando comparado com o sistema em solução. Caracterizações do sistema FeP-IPG por espectros uv-vis e EPR indicaram que o excesso de imidazol no sistema causa uma parcial desativação do catalisador via formação do complexo bis-coordenado com imidazol e redução do Fe(III) a Fe(II).

Neste trabalho avaliamos a variação da atividade catalítica das seguintes metaloporfirinas Mn(TDCPP)⁺, Fe(TDCPP)⁺ e Fe(TFPP)⁺, com o tempo nos respectivos sistemas homogêneo e heterogeneizado em IPG.

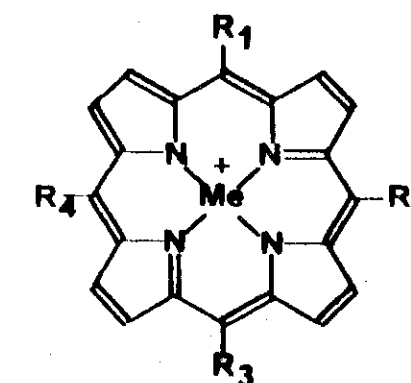


Figura 2: Metaloporfirinas - R = 2,6-diclorofenil para meso-tetrakis 2,6-diclorofenilporfirina (TDCPP⁺); R = pentafluorfenil para meso-tetrakis pentafluorfenil (TFPP⁺); Me = Mn(III) ou Fe(III).

2 PARTE EXPERIMENTAL

Diclorometano e dicloroetano foram previamente destilados e estocados sobre peneira molecular 4A. Metanol foi destilado e estocado sobre peneira molecular 3A. N,N-dimetilformamida (DMF) foi agitada sobre KOH à temperatura ambiente durante uma noite, decantada e então destilada sob pressão reduzida. A pureza do cicloexano foi determinada por análise cromatográfica.

Foram utilizadas TDCPPH₂ e TFPPH₂ da M&C century. Inserção de ferro ou manganês nestas porfirinas base-livres foram feitas segundo método adaptado de Adler et al⁽¹⁵⁾. DMF foi removida por rotoevaporação e as metaloporfirinas obtidas foram lavadas com água. Esta lavagem com água converteu a Fe(TDCPP)Br em Fe(TDCPP)OH e a Fe(TFPP)Br em Fe(TFPP)OH e seu respectivo dímero μ -oxo. A Fe(TDCPP)OH foi purificada por cromatografia em coluna de sílica, usando-se uma mistura de 5% de metanol em diclorometano como eluente. A Fe(TFPP)OH e sua forma μ -oxo foram purificadas por cromatografia em coluna de alumina e usando-se uma mistura 2 cicloexano:3 diclorometano como eluente. Para purificação da Mn(TDCPP)Cl, a eluição foi iniciada com 20% de metanol em diclorometano, a fim de se eluir a porfirina base livre que não reagiu primeiro. Depois foi adicionado metanol puro e a

Mn(TDCPP)Cl foi eluída vagarosamente, durante 48 horas. A solução de diclorometano da Fe(TDCPP)OH e da Fe(TFPP)OH, juntamente com seu respectivo dímero μ -oxo, foram borbulhadas com ácido clorídrico, o que as converteu em Fe(TDCPP)Cl e Fe(TFPP)Cl, respectivamente.

Imidazol propil gel (IPG) foi preparado de acordo com o método descrito por Basolo et al (16). Análise elementar: carbono 5,3%; hidrogênio 1,1%; nitrogênio 0,65%, o que corresponde a $2,2 \times 10^{-4}$ moles de imidazol por grama de IPG.

Preparação de metaloporfirinas suportadas em IPG: 5 a 7×10^{-7} mol de MePcl foi dissolvido em 5ml de diclorometano e adicionados a 0,50 g de IPG. A suspensão foi agitada por 20 minutos à temperatura ambiente e posteriormente decantada. O processo de suporte do catalisador foi monitorado por espectro de absorção UV-Vis da solução sobrenadante. O sólido obtido foi lavado três vezes com 3 μ l de diclorometano e seco por 3 horas à 60°C.

Síntese do iodosobenzeno (ϕ IO) que foi preparado pela hidrólise do iodobenzenodiacetato em solução de hidróxido de sódio, de acordo com método descrito por Sharefkin et al(17). Amostras foram estocadas em freezer e a pureza foi controlada por análise iodométrica.

Reações de hidroxilação foram realizadas em frascos de 2 ml contendo uma tampa com septo de silicone revestido de Teflon.

Catálise suportada: Ao frasco contendo $2,2 \times 10^{-6}$ moles de iodosobenzeno e 0,1000g do catalisador suportado e sob atmosfera de argônio, foram adicionados 200 μ l de dicloroetano e 200 μ l de cicloexano. A mistura foi agitada à temperatura ambiente pelo tempo desejado, na ausência de luz. O produto foi extraído com alíquotas de 200 μ l de dicloroetano, seguidos de cinco minutos de agitação entre cada extração, até se obter 2 ml de extrato.

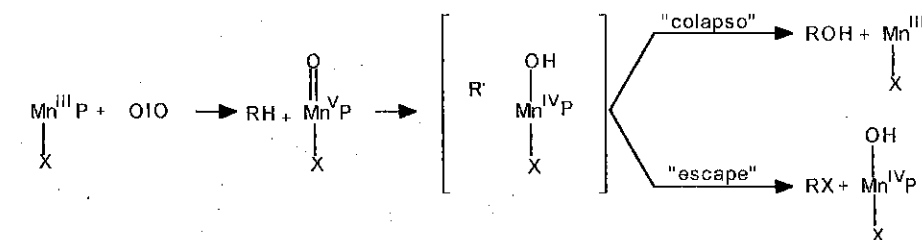
Catálise homogênea: Ao iodosobenzeno sob atmosfera de argônio foram adicionados 200 μ l de solução de MePcl $5,8 \times 10^{-4}$ mol.l⁻¹ e 200 μ l de cicloexano. A mistura foi agitada à temperatura ambiente e a reação foi inibida com 25 μ l de solução saturada de NaHSO₃ em CH₃CN.

Análise do produto: O produto foi analisado por cromatografia a gás, usando-se n-octanol como padrão interno. Os rendimentos são baseados no iodosobenzeno. Análises cromatográficas foram realizadas no cromatógrafo a gás CG-500, acoplado ao integrador CG-300. Nitrogê-

nio foi usado como gás de arraste com um detector de ionização de chama de hidrogênio. A coluna de inox (1,8 m de comprimento; 3 mm de diâmetro interno) foi empacotada com Carbowax 20M em WHP. Os produtos foram analisados pela comparação de seu tempo de retenção com amostras autênticas. Os rendimentos foram determinados através do método de padrão interno.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema Mn-porfirina-IPG é um excelente catalisador, principalmente quando comparado com o sistema homogêneo (Tabela 1). Em sistemas homogêneos o caráter radicalar leva à formação de subprodutos halogenados além do produto esperado. Smegal e Hill(10) propõem um mecanismo radicalar para as reações de oxidação catalisadas pelas Mn(III) porfirinas.



A etapa inicial neste mecanismo é a transferência do átomo de oxigênio do iodosobenzeno para a Mn(III)P⁺, gerando o complexo de alta valência Mn(V)(O)P²⁺. Este intermediário ativo reage com o hidrocarboneto para gerar Mn(IV)(OH)P⁺ e um radical orgânico (·R). O alto grau de caráter radicalar nos sistemas catalisados por Mn^{III}P⁺ tem sido atribuído à relativa estabilidade do complexo Mn(IV)(OH)P⁺. O "colapso" do par radical Mn(IV)OH leva ao produto hidroxilado e o "escape" deste radical livre para a solução leva a produtos halogenados.

Os dados da Tabela 1 indicam uma maior eficiência do sistema Mn(TDCPP)IPG heterogeneizado e coordenado ao imidazol. O efeito do imidazol neste sistema favorece a formação da espécie intermediária catalítica Mn^V(O)P²⁺, não radicalar, mimetizando o citocromo P-450 e devendo tornar o sistema mais seletivo(18).

Tabela 1 Variação do rendimento de cicloexanol com o tempo em reações catalisadas pela Mn(TDCPP)⁺ em sistemas homogêneos e heterogeneizados.

Tempo (min.)	10	15	30	60	90	120	180
solução ^a (%)	21	16	12	14	-	-	-
IPG ^b (%)	-	-	47	67	79	86	60

Condições: [MnTDCPP⁺] = $2,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, que corresponde a $1,1 \times 10^{-6}$ mol de MnP por grama de IPG; $2,2 \times 10^{-4}$ mol de imidazol por grama de IPG, agitação magnética, temperatura ambiente, atmosfera inerte; rendimento de cicloexanol baseado no ϕ IO de partida; ϕ IO/MnP = 20
^aFoi detectado apenas traços de cicloexanona (1-3%) ^bNão foi detectado cicloexanona.

Como o solvente selecionado (DCE), apresenta o mesmo tempo de retenção que o possível subproduto, cloreto de cicloexila, este não foi detectado nas condições de análise.

A tendência para a formação de complexos pentacoordenados nos sistemas MnP-IPG contribui para uma maior eficiência catalítica, tornando o sítio de reação disponível para a coordenação do manganês ao ϕ IO. A ligação trans-axial influencia a densidade eletrônica do complexo ativo e a doação π aumenta a energia do orbital π -aceptor do metal-oxo, responsável pelo início da oxidação.

No caso das Fe-porfirinas, o sistema homogêneo é mais efetivo na oxidação do cicloexano, do que nos sistemas heterogeneizados (Tabela 2), onde a Fe(III)IPG tem uma maior tendência para formar o complexo bis-imidazol, dificultando a formação do intermediário ativo na oxidação, diminuindo desta maneira a atividade catalítica.

Estudos paralelos de EPR deram a indicação que o excesso de imidazol na FeTDCPP-IPG pode provocar a desativação do catalisador através da redução do Fe(III) para Fe(II)(19). No caso da FeTFPP-IPG, não se evidenciou a presença de Fe(II). Isto explica o maior rendimento desta ferroporfirina quando comparada com a FeTDCPP-IPG.

Tabela 2 Variação do rendimento de cicloexanol com o tempo nas reações catalisadas por ferroporfirinas em sistemas homogêneo e heterogeneizado.

Tempo (min.)	5	10	15	30	60	120	150
FeTDCPPCl ^a (%)	71	87	82	73	72	74	72
FeTDCPP-IPG ^b (%)	-	-	-	14	28	45	33
FeTFPP-IPG ^c (%)	-	-	-	37	63*	43	-

Condições: [FeP] = $2,9 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, que corresponde a $1,1 \times 10^{-6}$ mol de FeP por grama de IPG; $2,2 \times 10^{-4}$ mol de imidazol por grama de IPG; agitação magnética, temperatura ambiente, atmosfera inerte, rendimento de cicloexanol baseado no ϕ IO; ^a[FeP] = $9,6 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, ϕ IO/FeP = 14; ^b ϕ IO/FeP = 20; ^c ϕ IO/FeP = 80; *reação em solução apresentou 70% de rendimento.

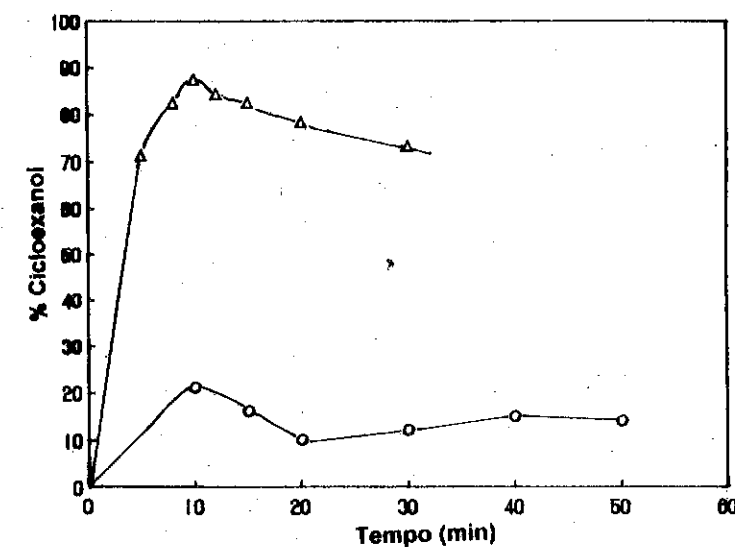


Figura 3 Variação do rendimento de cicloexanol em função do tempo de reação em sistemas homogêneos, catalisadas por: O Mn(TDCPP)Cl; Δ Fe(TDCPP)Cl

As reações em solução foram bem mais rápidas, atingindo o tempo ideal aos 10 minutos (Figura 3).

Nos sistemas heterogeneizados as reações foram bem mais lentas, no caso da FeTFPP+ o tempo ideal foi de 60 minutos, enquanto que para MnTDCPP e FeTDCPP foi de 120 minutos (Figura 4).

Para cada metaloporfirina citada, após o tempo ideal de reação, ocorre queda da atividade catalítica provavelmente causada por reações entre o cicloexanol formado e o ϕ IO, produzindo adutos alcoólatos- ϕ IO(20) provocando um aparente decréscimo do rendimento de cicloexanol.

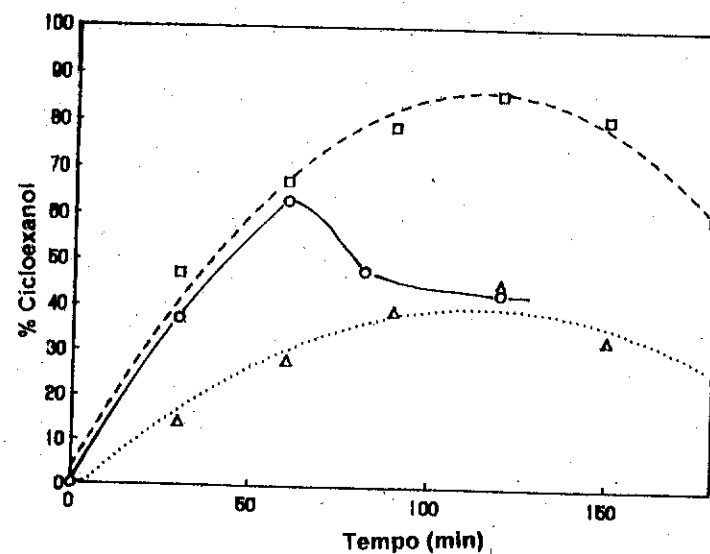


Figura 4 Variação do rendimento de cicloexanol em função do tempo de reação em sistemas heterogeneizados catalisados por \square Mn(TDCPP)-IPG; \circ Fe(TFPP)-IPG; \triangle Fe(TDCPP)-IPG

O efeito axial das bases nitrogenadas nestas reações de oxidação pode ser considerado como um avanço preliminar na mimetização dos efeitos proximal e distal envolvidos nas propriedades químicas e físicas de hemoproteínas como o citocromo P-450, peroxidases e catalases(13).

AGRADECIMENTOS

Aos Drs. Y. Gushikem e M. S. Iamamoto pelas preparações e estudos iniciais com IPG. Aos Drs. O.A. Serra, M. D. Assis, M. Moraes e O. R. Nascimento pelas valiosas discussões.

As agências financiadoras CAPES, CNPq e FAPESP.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Mansuy, D., Pure and Appl. Chem. 59, 759 (1987)
- (2) Lindsay-Smith, J.R.; Sleath, P.R., J. Am. Chem. Soc., Perkin Trans, 1165 (1983)
- (3) Groves, J.T.; Nemo, T.E.; Myers, R.S., J. Am. Chem. Soc. 101, 1032 (1979)
- (4) Groves, J.T.; Kruper, W.J.Jr., J. Am. Chem. Soc. 101, 7613 (1979)
- (5) Mansuy, D., Pure and Appl. Chem. 62, 741 (1990)
- (6) Nappa, M.J.; Tolman, C.A., Inorg. Chem. 24, 4711 (1985)
- (7) Groves, J.T.; Nemo, T.E., J. Am. Chem. Soc. 105, 6243 (1983)
- (8) Mansuy, D.; Bartoli, J.F.; Cottard, J.C.; Lange, M., Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 909 (1980)
- (9) Groves, J. T.; Kruper, W. J.; Haushalter, R. C.; J. Am. Chem. Soc. 102, 6375 (1989)
- (10) Smegal, J.A.; Hill, C.L., J. Am. Chem. Soc. 105, 3515 (1983)
- (11) Van der Made, A.W.; Smeets, J.W.H.; Nolte, R.J.M.; Drenth, W., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1204 (1983)
- (12) Polo, E.; Amadelli, R.; Carassati, V.; Maldotti, A., Inorg. Chim. Acta Lett. 192, 1, (1992)
- (13) Meunier, B., Chem. Rev. 92, (1992) 1411
- (14) Tatsumi, T.; Nakamura, M.; Tominaga, H., Cat. Today 6, 163 (1989)
- (15) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Kampas, F.; Kim, J., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2443, (1970)
- (16) Leal, O.; Anderson, L.; Bowman, R. G.; Basolo, Burwell, F.R.L.Jr; J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 5125.
- (17) Sharefkin, J. G.; Saltzman, H. Org. Synth., 43, 62 (1963)
- (18) Gunter, M. J.; Turner, P. J. Mol. Catal., 66, 121, (1991)
- (19) Iamamoto, Y.; Ciuffi, K. J.; Sacco, H. C., Prado, C. M. C.; Moraes, M.; Nascimento, O. R. Resultados enviados para publicação
- (20) a) Traylor, T. G.; Marsters, J. C.; Nakano, T.; Dunlap, B. E., J. Am. Chem. Soc., 107, 5537 (1985) .b) Traylor, T. G., Pure & Appl. Chem., 63, 265, (1991)

OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO COM H₂O₂ CATALISADA POR COMPLEXOS DE NÍOBIO

. Célia Maria de Souza Batista ¹
 . Elizabeth Roditi Lachter ²

RESUMO

Novos sistemas catalíticos à base de ânions tungstato e niobato, e ligantes fosforados oxigenados foram avaliados na oxidação catalítica do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio. O uso do ligante fenil fosfonato associado ao niobato de tetrabutylamônio forneceu um sistema eficiente e quando associado ao tungstato de tetrabutylamônio forneceu um sistema menos eficiente para a reação de oxidação do álcool à aldeído.

ABSTRACT

New catalytic systems made out with niobate and tungstate anion and oxygenated phosphoric ligands were checked for the catalytic oxidation of benzyl alcohol by hydrogen peroxide. The use of ligands such phenyl phosphonated associated with tetrabutylammonium hydrogen niobate gave a efficient system and associated with tetrabutylammonium hydrogen tungstate was less efficient system.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de métodos efetivos para a oxidação seletiva de substâncias aromáticas têm sido de grande interesse no contexto da Química Fina.

Atualmente, reações de oxidação realizadas em presença de agentes oxidantes, tais como: ácido nítrico, dióxido de manganês, dicromato ou permanganato de potássio têm-se mostrado proibitivas devido ao impacto ambiental gerado por seus efluentes. Conseqüentemente, ocorre a tendência de substituir estes métodos estequiométricos por métodos catalíticos, que não gerem efluentes aquosos contendo grande quantidade de sais inorgânicos(1).

A escolha de novos agentes oxidantes está relacionada com o aspecto econômico e operacional. Embora o peróxido de hidrogênio seja um reagente dispendioso em relação ao oxigênio molecular, têm sido o reagente de escolha em Química Fina devido a simplicidade de operação. O peróxido de hidrogênio é intitulado o reagente Mr. "Clean" em Reações de Oxidação(1).

1. Aluna de Graduação da Escola de Química, UFRJ, Bolsista UFRJ.
2. Engenheira Química, D.Sc., Instituto de Química, UFRJ, Profª Adjunta.

As oxidações catalíticas, com base no mecanismo envolvido, podem ser divididas em três tipos(1), isto é: radicais livres, na qual a decomposição do H₂O₂ é induzido pelo catalisador o qual acelera a velocidade da reação e têm pouco efeito na seletividade; transferência de oxigênio de um doador de oxigênio para um substrato orgânico na presença de um metal, neste caso o oxigênio ativo pode ser uma espécie oxometal ou um peroxometal, e a oxidação com ions metálicos, a qual envolve a oxidação do substrato pelo ion metálico e inclui a desidrogenação oxidativa de álcoois. Na Química Fina, o método de escolha seria o de transferência catalítica de oxigênio (1,2).

A combinação de catalisadores do tipo metais de transição com H₂O₂ ou RO₂H têm sido amplamente aplicada na oxidação quimioselativa de álcoois(2). A oxidação de álcoois secundários à cetonas pode ser realizada na presença de peróxido de hidrogênio e catalisadores à base de Mo (3-5), V(6), Ti (7), entre outros. Complexos de Mo com ligantes oxigenados ou nitrogenados podem oxidar seletivamente álcoois primários à aldeídos, em condições estequiométricas (8). Entretanto, Lachter et ali(9) verificaram recentemente que, em presença de H₂O₂ e condições catalíticas, peroxoniobatos são promissores em reações de oxidação de olefinas e álcoois.

Os ácidos alquil e arilfosfórico são conhecidos como complexantes de metais de transição com alto grau de oxidação e são amplamente empregados em hidrometalurgia, para a extração de cátions metálicos de soluções aquosas (10). Podem ser também aplicados na síntese de complexos de metais de transição(11,12).

Nas reações com doadores de oxigênio como o peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio, surge a dificuldade em solubilizá-los em solventes orgânicos. Como solução aplica-se num método catalítico por transferência de fase em presença de sais de amônio quaternários(1, 2).

Neste trabalho são apresentados a preparação e a utilização de complexos de nióbio, com ligante do tipo fenil-fosfonato, na reação de oxidação do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio. São apresentados também, para efeito de comparação, os resultados com tungstênio.

2. PARTE EXPERIMENTAL**2.1. Materiais**

O álcool benzílico e o dicloroetano foram purificados conforme procedimento da literatura (13). O ácido fenil fosfórico e o hidróxido de tetrabutylamônio são produtos comerciais. O peróxido de hidrogênio (solução a 36% p/v) foi cedido pela PERÓXIDOS DO BRASIL S.A. O pentacloroeto de nióbio foi cedido pela CIA. BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (CBMM).

2.2. Preparação dos Complexos

A síntese do peroxoditungstato fenilfosfonato de tetrabutilamônio foi efetuada através da adição lenta de uma solução aquosa de ácido de peroxotungstático (14 m moles) a uma solução de ácido de fenilfosfórico (7 m moles) em hidróxido de tetrabutilamônio (14 m moles, solução a 20% p/v). O sólido formado foi coletado, rinsado com água fria e seco à vácuo(11). O produto foi analisado por espectrometria na região do infravermelho.

O peroxodiniobato de fenilfosfanato de tetrabutilamônio foi sintetizado a partir do pentacloreto de nióbio, o qual foi solubilizado em solução de peróxido de hidrogênio a 36% p/v e adicionado à uma solução de ácido fenilfosfórico em hidróxido de tetrabutilamônio aquoso (solução a 20% p/v) como descrito acima. O produto foi analisado por espectrometria na região do infravermelho.

2.3. Experimentos Catalíticos

As reações de oxidação foram realizadas em reator de vidro "pyrex" com três bocas de capacidade de 250ml, munido de condensador, septo e entrada de nitrogênio. O álcool benzílico (3 mmoles), o solvente (150ml), o $NbCl_5$ (0,75 mmol), o hidróxido de tetrabutilamônio (0,75 mmol), o ácido fenil fosfórico (0,375 mmol) e o peróxido de hidrogênio (3 mmoles) foram introduzidos ao balão reacional e à mistura reacional aquecida à temperatura de 50°C sob atmosfera de nitrogênio e agitação magnética. Aliquotas foram retiradas com intervalos de uma hora e analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução, em coluna OV-1 (metil-silicone).

2.4. Análise dos Produtos

Os produtos formados durante a oxidação do álcool benzílico foram analisados por cromatografia gasosa de alta resolução em cromatógrafo de fabricação CG, modelo CG-500, com detector 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 de arraste hidrogênio, 2ml/min. Condições de análise: injetor - 250°C, detector 280°C, programação 80-260°C, 10°C/min. Técnica de injeção: "split" 1:20.

A caracterização dos produtos foi feita por técnica de co-injeção com padrões e por ressonância magnética nuclear do hidrogênio (RMNH). Os espectros de RMN de 1H foram realizados em aparelho Varian, modelo Gemini de 300MHz.

Os espectros na região do infravermelho foram efetuados em instrumento Nicolet 740, com 1% em pastilha de KBr.

A presença de peróxido ao longo da reação foi detectada por teste iodométrico.

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O ligante ácido fenilfosfórico forneceu um complexo com tungstênio bem definido. A análise do espectro do infravermelho (Figura 1) indicou a presença de bandas referentes às seguintes vibrações:

957 cm^{-1} ($\nu W = O$), 844 cm^{-1} ($\nu O-O$) e 576 cm^{-1} ($\nu W < O$)

A análise do espectro de infravermelho (Figura 1) do produto obtido com nióbio indicou a presença de bandas referentes às seguintes vibrações:

567 cm^{-1} ($\nu Nb < O$), 877 cm^{-1} ($\nu O-O$)

as quais confirmam a presença de um peroxoniobato. Estão em andamento as análises elementares para confirmarmos se foi possível obter um complexo semelhante ao obtido com tungstênio.

Como não foi possível ainda obter-se um complexo com nióbio bem caracterizado, optou-se para a formação do sistema catalítico "in situ", através da mistura de quantidades apropriadas de espécies peroxotungstínicas ou peroxonióbicas e ligante.

A oxidação do álcool benzílico foi efetuada a 50°C em dicloroetano como solvente. Os catalisadores foram introduzidos na razão molar 0,25 ou 0,50 em relação ao álcool.

Os resultados da oxidação do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio em presença de niobato ou tungstato de tetra-butil-amônio complexados ou não pelo ácido fenil fosfórico estão apresentados na Tabela 1, Figura 2 e Figura 3.

As reações de oxidação conduziram sempre à formação do benzaldeído sem a formação de ácido carboxílico como sub-produto.

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que a reação com peróxido de hidrogênio e ausência de catalisador leva a formação de traços de benzaldeído após 30 horas de reação (entrada 1) e na presença de ácido peróxido nióbico e hidróxido de tetrabutil-amônio (sem ligante) o rendimento em bezaldeído após 9 horas de reação foi de 13,9% (entrada 2).

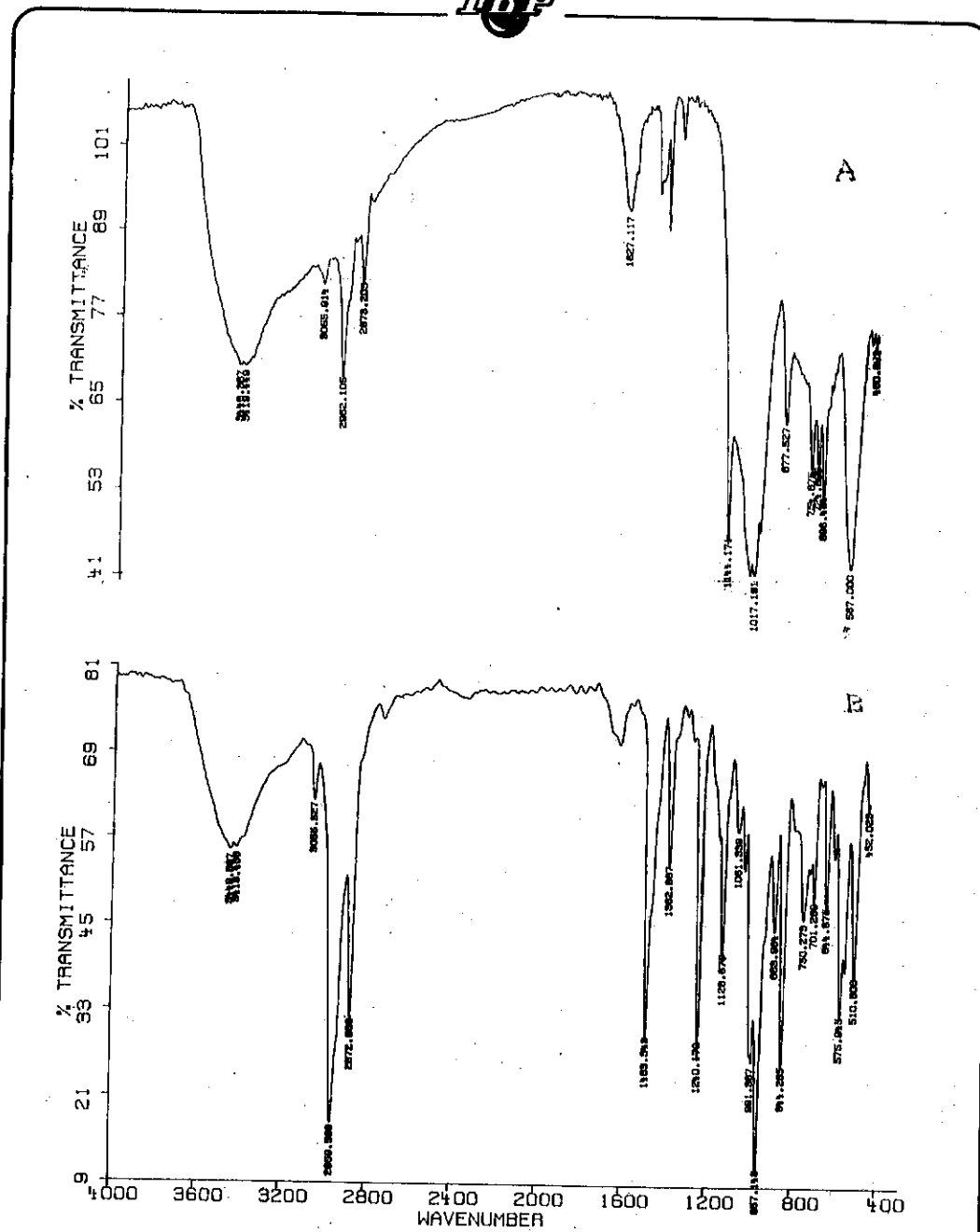


FIGURA 1
ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS COMPLEXOS OBTIDOS COM NIOBIO (A) E TUNGSTENIO (B)

TABELA I

OXIDAÇÃO DO ALCÓOL BENZILICO COM PEROXIDO DE HIDROGENIO CATALISADA POR COMPLEXOS DE NIOBIO E TUNGSTENIO

ENTRADA	ALCOOL (m mol)	H ₂ O ₂ (m mol)	SISTEMA CATALITICO (m mol)	t (h)	CONVERSAO (%)
1	1	1	--	30	0,01
2	3	3	0,75 (Nb, s/ligante)	9	13,9
3	3	3	0,75 (Nb, c/ligante)	10	50a 50b
4	3	3	1,5 (Nb, c/ligante)	8	86,6b
5	3	3	(W, c/ligante)	10	28b

a. Conversão do álcool benzílico obtida por RMN¹H
b. Conversão do álcool benzílico obtida por cromatografia com fase gasosa.

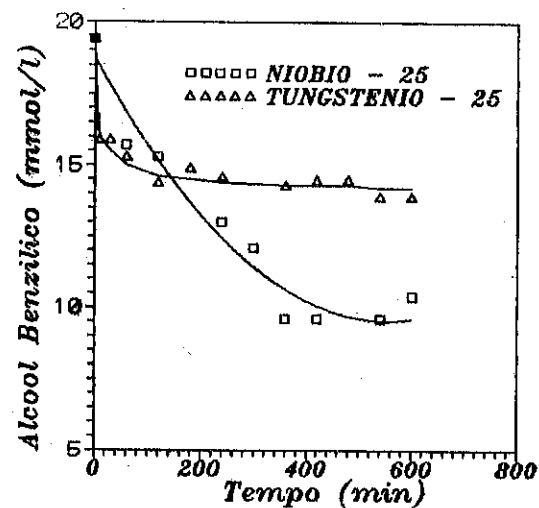


FIGURA 2

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ALCÓOL BENZILICO COM O TEMPO DE REAÇÃO

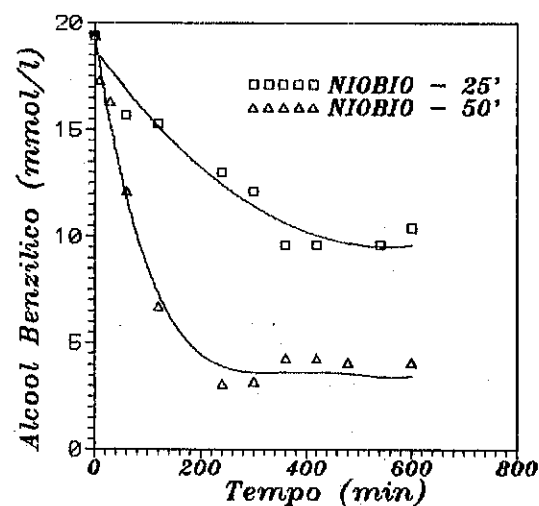


FIGURA 3

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ALCÓOL BENZILICO COM O TEMPO DE REAÇÃO

Verificou-se que a presença do ligante levou a um aumento na conversão do álcool em benzaldeído na reação catalisada por nióbio (entrada 3).

A Figura 2 e Tabela 1 mostra que o nióbio foi um catalisador mais efetivo que o tungstênio já que, nas mesmas condições de reação, houve maior conversão do álcool com o primeiro (entradas 3 e 5).

A Figura 3 e a Tabela 1 mostram que, com o aumento na concentração do catalisador, há um aumento na conversão do álcool benzílico em benzaldeído e chega-se a 86,6% após 8 horas de reação (entrada 4).

As reações com o complexo de W e Nb (complexação "in situ") sem a presença da água oxigenada na razão molar 0,3 levou à formação do benzaldeído com conversões de 25% e 45% respectivamente.

Nossos resultados foram comparáveis aos obtidos na literatura com peroxomolibdato de N-óxido-picolinato (8) e superiores aos obtidos com Cr (VI) - H₂O₂ 30% (14).

O aumento da atividade catalítica do nióbio em presença do ligante ácido fenilfosfórico deve estar relacionado ao alto caráter lipofílico deste (11). Estão em andamento estudos mecanísticos desta reação, bem como a síntese de novos complexos de nióbio com o emprego de óxidos de fosfinas e ligantes nitrogenados.

4. CONCLUSÕES

A atividade catalítica do anion niobato foi multiplicada por um fator 3,8 em presença do ligante ácido fenil fosfórico.

A reação de oxidação do álcool benzílico levou à formação do benzaldeído sem oxidação posterior ao ácido carboxílico.

Catalisadores à base de nióbio são promissores em reações de oxidação quimiosseletiva.

Os ligantes fosforados são destinados a serem fixados de maneira covalente sobre suportes poliméricos em vista de se utilizar sistemas homogêneos suportados.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP/PRONAC e ao CNPq o apoio financeiro para a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHELDON, R.A. *Chemtech*, p. 566-76, 1991.
2. SHELDON, R.A. Catalytic oxidation in the manufacture of fine chemicals *New Developments in Selective Oxidation* Amsterdam, G. Centi e F. Trifiro, (Eds.), 1990 p. 1-41.
3. KURUSU, Y. e Masuyama, Y. *Polyhedron*, 5: 289-96, 1986.
4. TROST, B.M. e Masuyama, Y. *Tetrahedron Lett.*, 25: 173-76, 1984.
5. ISHII, Y. et alli, *J.Org.Chem.*, 53: 3587-93, 1988.
6. KANEDA, K. et alli, *Tetrahedron Lett.*, 24: 5009-10, 1983.
7. YAMASAKI, K. et alli, *Chem.Express*, 1: 95-98, 1986.
8. BARTOLINI, O. et alli, Metal catalysis in Oxidation by peroxides anionic molybdenum-picolinate. N-oxide peroxocomplexes: an effective oxidant of primary e secondary alcohols in nonpolar solvents. *J.Org.Chem.*, 52: 5467-69, 1987.
9. LACHTER, E.R. et alli *Química Nova*, Vol. 14 nº 2- Suplemento, 1991.
10. LACHTER, E.R. e Gelbard, G. Epoxidação de álcoois alílicos com água oxigenada em presença de catalisadores à base de tungstênio In: Seminário Brasileiro de Catálise, 5, Rio de Janeiro, 1989, *Anais*. Rio de Janeiro, IBP, 1989 p. 457-65.
11. GELBARD, G.; Raison, F. e Lachter, E.R. Epoxidation of allylic alcohol by hydrogen peroxid in the presence of complexed peroxotungstic species. *J.Mol.Catalysis*, aceito para publicação, 1992.
12. QUENARD, M., Bonmarin, V. e Gelbard, V. Epoxidation d'olefines par léau oxygenée en présence de catalyseurs à base de tungstène VI, et de ligands phosphorés *New J.Chem.*, 113 (3): p. 183, 1989.
13. PERRIN, D.D. et alli *Purification of laboratory chemicals*. 2^{ed} Oxford, Pergamon, 1980.
14. MUZZART, J. e Abdelaziz N'ait Chromium (VI) catalyzed benzylic oxidations with commercial tert-butyl-hydroperoxide or hydrogen peroxide *J.Mol.Catal.* 1991, 66 (2) p. 155-61.

70. SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AMINAS DE RUTÊNIO(II)
COM O LIGANTE 4,4'-DITIODIPYRIDINA OCLUÍDAS NA
ZEÓLITA NaY

Clélia Mara de Paula Marques¹
Douglas Wagner Franco²
Rosemary Sanches³

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento químico de complexos metálicos de Ru(II) ocluídos na zeólita NaY, modelos de catalisadores "híbridos". Para tanto escolhemos um sistema cujo comportamento químico em solução é bem conhecido e apresenta um grande interesse em função do ligante ponte utilizado: 4,4'-ditiodipiridina (DTP). Este ligante é o primeiro exemplo da grande eficiência da ponte S-S como transportadora de elétrons. Neste trabalho são descritas as reações de troca iônica entre a zeólita NaY e o íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTP}]^{2+}$ para obtenção da amostra de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTP}]\text{-Y}$ e a reação desta amostra com $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, para obtenção do $\{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTP}]\text{-Y}$. Estas amostras foram caracterizadas por técnicas espectroscópicas.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the chemical behavior of metallic complexes of Ru(II) encapsulated in NaY zeolites.

We chose systems with well known chemical behaviour in solution and which present a great interest, because of the bridging ligand used (4,4'-Dithiodipyridine). This ligand is the first example of the great efficiency of the S-S bridge in conducting electrons. In this work we describe the ionic exchange reactions between the NaY zeolite and the complex ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTP}]^{2+}$ to obtain $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTP}]\text{-Y}$ sample. The $\{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTP}]\text{-Y}$ sample is prepared through the reaction between $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTP}]\text{-Y}$. These sample were characterized by spectroscopic techniques.

1 Professor Assistente, Depto. de Química, Universidade Federal de São Carlos

2 Professor Titular, Depto. de Química e Física Molecular, Instituto de Física e Química de São Carlos-USP

3 Professor Doutor, Depto. de Física e Ciências dos Materiais, Instituto de Física e Química de São Carlos-USP

INTRODUÇÃO

O emprego de zeólitas como hospedeiro em reações químicas, tem recentemente recebido especial atenção, uma vez que se faz necessário um melhor entendimento da influência da zeólita na estrutura eletrônica da espécie encapsulada para compreensão das alterações induzidas na reatividade das partículas ocluídas (1).

Uma grande variedade de clusters metálicos, compostos organometálicos e de coordenação tem sido encapsulados em diferentes zeólitas. Estes materiais tem tido inúmeras aplicações (2) incluindo catálise seletiva de tamanho e forma, separação e purificação de gases, fotossíntese artificial e eletro e fotocatalise.

Enquanto inúmeros sistemas eletroquímicos e fotoquímicos, que utilizam zeólitas (3) tem sido descritos, existe uma lacuna de estudos fundamentais no que concerne as velocidades e mecanismos de reações de transferência de elétrons (4) dentro dos poros da zeólita.

Com o objetivo de estudar o comportamento químico de complexos metálicos de Ru(II) e Ru(III) ocluídos na zeólita NaY, modelos de catalisadores "híbridos", escolhemos sistemas cujo comportamento químico em solução é bem conhecido (5). O íon complexo binuclear $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2\text{DTDP}^{4+}$ obtido da reação entre o pentaaminrutênio (II) com o ligante ponte 4,4'-ditiodipiridina proporciona o primeiro exemplo da grande eficiência da ponte S-S' como transportadora de elétrons. Neste trabalho são descritas as reações de troca iônica entre a zeólita NaY e os íons complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, bem como sua caracterização espectroscópica.

PARTE EXPERIMENTAL

Tratamento da zeólita NaY

A zeólita utilizada foi a Y na forma sódica, de alta pureza e cristalinidade, com composição de cela unitária $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot 250\text{H}_2\text{O} (\text{Si}/\text{Al}=2.5)$, de procedência da Union Carbide (tipo LZY-52, lote 968087061020-S-2). Para remover sítios de defeitos de sódio na rede cristalina, a amostra da zeólita NaY foi suspensa em solução 0.01 mol/l de cloreto de sódio e 0.01 mol/l de hidróxido de sódio e mantida sob agitação à temperatura ambiente por vinte e quatro horas (6). O sólido foi filtrado e lavado com abundante quantidade de água desionizada, até que a água de lavagem se apresentasse livre de íons cloreto, por precipitação de cloreto de prata. A amostra de zeólita foi então seca em estufa a uma temperatura de 120°C e depois mantida em dessecador sobre uma solução saturada de cloreto de amônia até sua utilização.

Síntese da amostra de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}]\text{-Y}$

A 0,052g de hexafluorofosfato de pentaamin-(4,4'-ditiodipiridina) rutênio(II), obtido através da reação entre o complexo recentemente preparado $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{PF}_6)_2$ e o ligante 4,4'-ditiodipiridina (5), foram adicionadas a 50.0 ml de água desionizada previamente desaerada. A

solução marrom avermelhada foi mantida a temperatura ambiente, sob agitação e atmosfera de argônio até total solubilização do complexo. A seguir, transferiu-se por pressão gasosa para um balão contendo 0,460g da zeólita NaY, submetida previamente ao tratamento vácuo-argônio. A reação de troca ocorreu por um período de tempo de oito horas sob argônio e ao abrigo da luz. A amostra foi então filtrada e lavada com quantidade abundante de água desaerada. O filtrado foi sendo analisado por espectroscopia ultravioleta-visível, até não mais se detectar a presença do complexo de rutênio no mesmo. A amostra foi então seca em dessecador à vácuo por duas horas.

Síntese da $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2\text{DTDP}\text{-Y}$

Na etapa seguinte, a 0,243g de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}]\text{-Y}$ suspensas em 25,0 ml de água desionizada desaerada e mantida a temperatura ambiente sob agitação, foram adicionadas por pressão gasosa, 0,0265g de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{PF}_6)_2$ recentemente preparado e previamente dissolvido em 25,0 ml de água desionizada desaerada. A mistura foi mantida sob atmosfera de argônio e ao abrigo da luz pelo período de três horas. Após este tempo filtrou-se a amostra em glove-bag e a amostra foi lavada com quantidade abundante de água desaerada e analisada por espectroscopia ultravioleta-visível. A amostra foi seca a vácuo por quatro horas.

Caracterização das Amostras

As amostras obtidas, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}]\text{-Y}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2\text{DTDP}\text{-Y}$ foram analisadas por espectroscopias: de absorção na região do ultravioleta-visível, de absorção na região do infravermelho e fotoacústica, e voltametria de pulso diferencial.

Os espectros na região do infravermelho, foram obtidos utilizando-se o espectrômetro Bomem MB 102 FTIR e as amostras sólidas foram preparadas sob a forma de pastilhas diluídas em brometo de potássio.

As medidas de absorção na região do UV-visível foram efetuadas em um espectrofotômetro Hewlett-Packard 8452A Diode-Array, acoplado com Keyboard HP 98155A, empregando-se uma cela retangular de quartzo, de caminho ótico, igual a 1,00 mm. Os espectros foram obtidos, com as amostras sólidas suspensas em tetracloreto de carbono.

Os espectros fotoacústicos foram obtidos em um equipamento não comercial, construído no Laboratório de Biofísica, do Instituto de Física e Química de São Carlos. Os espectros foram efetuados a partir da amostra sólida, numa frequência de 10,0 Hz para a amostra de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}]\text{-Y}$ e 15,5 Hz para a de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2\text{DTDP}\text{-Y}$.

Para obtenção dos espectros voltamétricos utilizou-se um Analisador Polarográfico Parc Modelo 264A e um Registrador X-Y Houston Modelo RE0091, utilizando-se o eletrodo de pasta de carbono modificado como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo normal de calomelano como referência. Os eletrodos de pasta de carbono modificado foram preparados utilizando nujol como aglutinante, grafite e a espécie eletroativa (complexos de rutênio e as amostras com os complexos de rutênio ocluídos na zeólita NaY).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 pode-se observar os espectros de absorção no infravermelho na região de 1860 a 1190 cm^{-1} dos sistemas: (A) zeólita NaY; (B) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}](\text{PF}_6)_2$, (C) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}]-\text{Y}$ e (D) $([\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2\text{DTDP})-\text{Y}$.

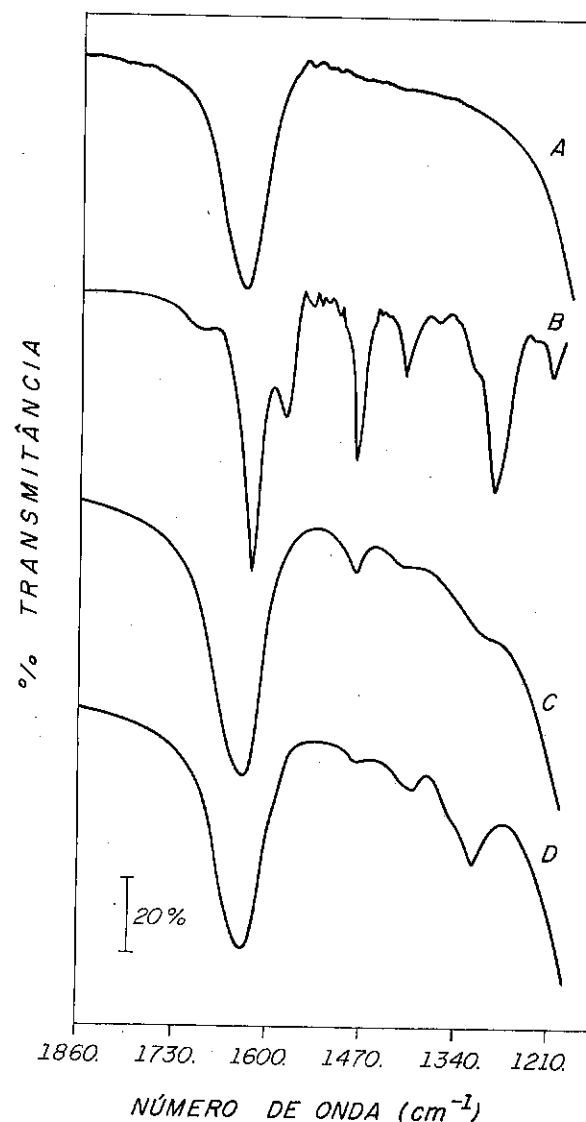


Figura 1 - Espectros de absorção na região do infravermelho em KBr das amostras de: A) Zeólita NaY; B) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}](\text{PF}_6)_2$, C) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}]-\text{Y}$ e D) $([\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2\text{DTDP})-\text{Y}$.

As frequências de interesse dos modos vibracionais: da zeólita NaY, dos complexos de rutênio (II), das amostras de zeólita com os íons complexos ocluídos e a razão das absorções óticas (A) estão reunidas na Tabela I.

Tabela I - Frequências vibracionais das amostras: de zeólita NaY dos complexos de rutênio, dos íons complexos de rutênio ocluídos e as relações das absorções óticas das amostras de zeólita.

Amostras	Vibrações	Atribuições	A_{450}/A_{550}
NaY	1630 (F)	$\delta_s \text{H}_2\text{O}$	0,57
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}](\text{PF}_6)_2$	1626 (M)	$\delta_{as} \text{NH}_3$	
	1580 (f)	$\nu_{as} \text{C}-\text{C}$	
	1480 (M)	$\nu_{as} \text{C}-\text{C}$	
	1414 (f)	$\nu_{as} \text{C}-\text{C}$	
	1384 (m.f.)	$\nu_{as} \text{C}-\text{C}$	
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}]-\text{Y}$	1284 (M)	$\delta_s \text{NH}_3$	
	1640 (F)	$\delta_s \text{H}_2\text{O}$ e $\nu_{as} \text{NH}_3$	0,58
	1480 (f)	$\nu_{as} \text{C}-\text{C}$	
	1412 (m.f.)	$\nu_{as} \text{C}-\text{C}$	
$([\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2\text{DTDP})(\text{PF}_6)_4$	1300 (o)	$\nu_{as} \text{NH}_3$	
	1633 (F)	$\delta_{as} \text{NH}_3$	
	1593 (o)	$\nu_{as} \text{C}-\text{C}$	
	1481 (M)	$\nu_{as} \text{C}-\text{C}$	
	1417 (M)	$\nu_{as} \text{C}-\text{C}$	
	1319 (o)	$\nu_{as} \text{C}-\text{H}$	
$([\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2\text{DTDP})-\text{Y}$	1286 (F)	$\delta_s \text{NH}_3$	
	1639 (F)	$\delta_s \text{H}_2\text{O}$ e $\nu_{as} \text{NH}_3$	0,59
	1476 (f)	$\nu_{as} \text{C}-\text{C}$	
	1411 (f)	$\nu_{as} \text{C}-\text{C}$	
	1351 (o)	$\nu_{as} \text{C}-\text{C}$	
	1317 (f)	$\delta_s \text{NH}_3$	

Intensidades: F(forte), M(média), f(fraca), mf(muito fraca), o(ombro)

As zeólitas submetidas às reações de troca iônica apresentam bandas mais intensas e características dos complexos de rutênio na região entre 1860 a 1200 cm^{-1} , enquanto a zeólita NaY apresenta apenas uma banda de absorção característica e bastante intensa nesta região em 1630 cm^{-1} , que é atribuída a deformação simétrica da água zeolítica. Observando-se os espectros C e D respectivamente, esta banda é bastante intensa, uma vez que ela resulta da superposição das bandas correspondentes à deformação simétrica da água zeolítica e do estiramento assimétrico H-N-H e observa-se também o aparecimento das bandas que são atribuídas às vibrações associadas aos estiramentos C-C do anel do ligante DTDP coordenado ao íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (7).

Uma análise da Tabela 1 e Figura 1 evidencia a presença dos complexos de rutênio ocluídos na zeólita NaY, uma vez que se têm nos espectros as bandas características destes complexos que antes não apareciam no espectro da zeólita NaY pura.

A posição e a intensidade das bandas de estrutura da zeólita Y no intervalo de 450 a 790 cm^{-1} não se alteraram, quando estas foram submetidas às reações de troca iônica, o que indica que houve conservação no grau de cristalinidade da zeólita (8). Conforme os dados que podem ser observados na Tabela I, a razão entre as absorções óticas A_{450}/A_{550} a cristalinidade da zeólita Y é mantida após a oclusão dos complexos de rutênio na cavidade zeolítica, segundo o critério de G. Coudurier et al (9).

Nas Figuras 2 a 4 podem ser observados respectivamente os espectros eletrônicos e fotoacústicos das amostras de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}]\text{-Y}$ e $\{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2\text{DTDP}\}\text{-Y}$.

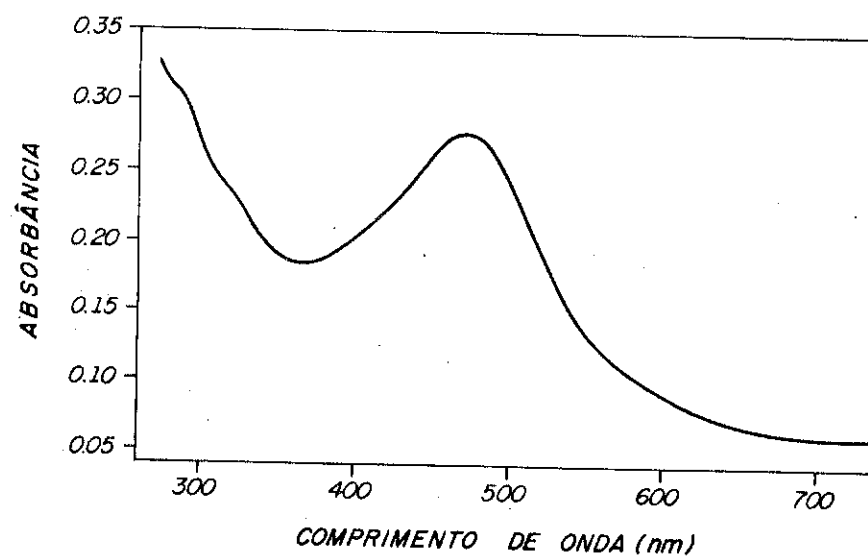


Figura 2 - Espectro eletrônico da amostra de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}]\text{-Y}$ em suspensão de tetracloreto de carbono.

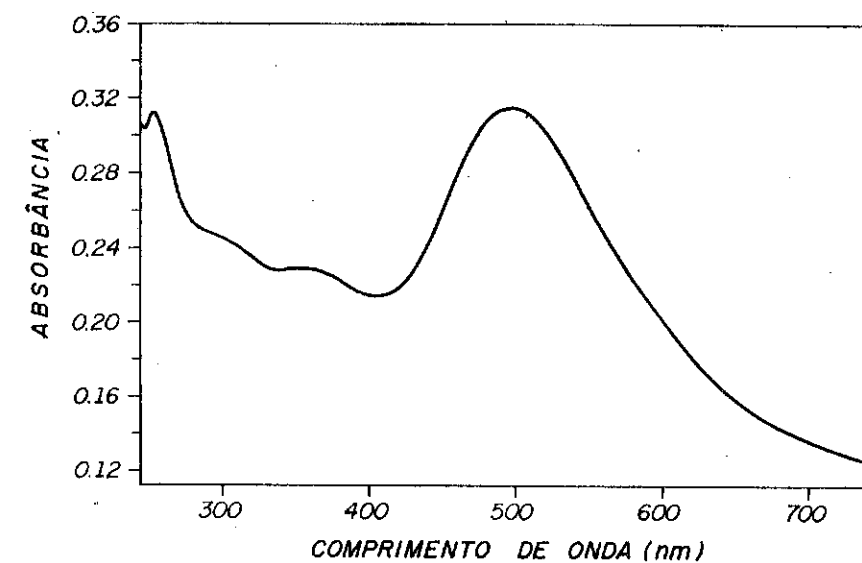


Figura 3 - Espectro eletrônico da amostra de $\{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2\text{DTDP}\}\text{-Y}$ em suspensão de tetracloreto de carbono.

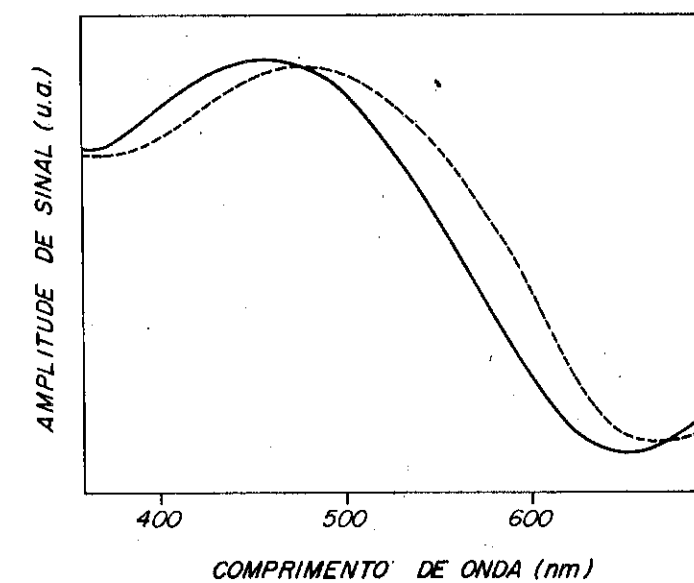


Figura 4 - Espectro fotoacústico das amostras sólidas de: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{DTDP}]\text{-Y}$ (—) e de $\{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2\text{DTDP}\}\text{-Y}$ (-----).

Na Tabela II podem ser observados os valores atribuídos as bandas de absorção na região do ultravioleta-visível correspondentes as amostras dos complexos de rutênio em solução aquosa, das amostras ocluídas na zeólita Y em suspensão de tetracloreto de carbono e das amostras sólidas (espectros fotoacústicos).

Tabela II - Valores de absorção obtidos nos espectros eletrônicos e fotoacústicos na região do ultravioleta-visível dos complexos de rutênio e dos complexos ocluídos na zeólita NaY.

Amostras	Espectroscopia	
	Eletrônica (nm)	Fotoacústica (nm)
[Ru(NH ₃) ₅ DTDP](PF ₆) ₂	457	-
{[Ru(NH ₃) ₅] ₂ DTDP}(PF ₆) ₄	466*	-
[Ru(NH ₃) ₅ DTDP]-Y	472 *	470
{[Ru(NH ₃) ₅] ₂ DTDP}-Y	490	487

*referência (7)

As bandas de absorção abaixo de 300nm foram obscurecidas e apresentam dificuldade para sua localização em meio de tetracloreto de carbono, uma vez que este solvente apresenta uma forte absorção em 246nm.

As atribuições destas bandas foram feitas tentativamente, por analogia ao comportamento destes compostos em solução. As bandas que ocorrem em 472nm para as amostras [Ru(NH₃)₅DTDP]-Y e 490nm para {[Ru(NH₃)₅]₂DTDP}-Y foram atribuídas à transição de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT). Esta banda se origina na transição eletrônica de um nível B₂ (d_π) do metal para um nível B₂ (π*) do ligante N-heterocíclico (7).

A banda em 490nm do {[Ru(NH₃)₅]₂DTDP}-Y ocorre em um valor de energia ligeiramente menor do que a banda MLCT da espécie mononuclear [Ru(NH₃)₅DTDP]²⁺ ocluída na zeólita, o que indica uma maior interação de retrodoação entre os centros metálicos [Ru(NH₃)₅]²⁺ e o ligante 4,4'-ditiodipiridina.

Analisando-se as energias das absorções de MLCT para os complexos em solução e aqueles ocluídos na zeólita Y, observa-se um deslocamento batocrômico, da ordem de 2,0-3,0 kcal a mais para os complexos ocluídos.

Resultados obtidos por voltametria de pulso diferencial empregando eletrodo de pasta de carbono modificado, permitiram avaliar os valores de potencial (E_{1/2}) para o par redox Ru(III)/Ru(II) nos complexos ocluídos. Para o sistema mononuclear -[Ru(NH₃)₅DTDP]²⁺ o valor de E_{1/2} = 0,155V e para o sistema binuclear -{[Ru(NH₃)₅]₂DTDP}⁴⁺ os valores de potencial são respectivamente -0.130V e 0.160V para (E_{1/2})₁ e (E_{1/2})₂, que correspondem aos pares {[Ru(NH₃)₅]₂DTDP}^{5+/4+} e {[Ru(NH₃)₅]₂DTDP}^{6+/5+}.

Nota-se para os complexos ocluídos na zeólita NaY um deslocamento dos valores de E_{1/2} para valores mais negativos de potencial em comparação ao sistema em meio aquoso. Isto reflete uma estabilização do estado (III) em relação ao estado de oxidação (II) para o centro metálico de rutênio no interior da cavidade zeolítica. Esta estabilização de 0,260V, corresponde em termos de energia livre a 6,1 kcal/mol. Esta estabilização, já observada para outros compostos de rutênio pode ter sua origem na carga negativa da cavidade da zeólita, que mais eficientemente se neutraliza pela espécie Ru(III)-Y.

No que diz respeito ao sistema binuclear, a diferença Δ(E_{1/2})_{1,2} entre o complexo em solução e o ocluído é da ordem de ≅ 0,030V, sugerindo que no sistema encapsulado, ocorra uma menor delocalização eletrônica entre os dois centros metálicos. Este fato esta de acordo com a maior preferência do estado (III) na cavidade zeolítica, o que dificultaria o processo de acoplamento entre os dois íons de rutênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) RAMAMURTHY, V. & SANDERSON, D.R. *Tetrahedron Letters*, 33, 2757, 1992.
- (2) OZIN, G.A. & GIL, G. *Chem. Rev.*, 89, 1749, 1989.
- (3) GRÄTZEL, M. & KALYANASUNDRARAM, K. Eds. *Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems*, Marcel Dekker, New York, 1991.
- (4) KIM, Y. II & MALLOUK, T.E. *J. Phys. Chem.*, 96, 2879, 1992.
- (5) MOREIRA, I.S. e FRANCO, D.W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 451, 1992.
- (6) PASTORE, H.O. *Alguns Aspectos em Zeólitos e Peneiras Moleculares*, Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas, 1991.
- (7) MOREIRA, I.S. *Complexos Monoculares e Binucleares de Rutênio e Ferro com a 4,4'-Ditiodipiridina. Sínteses, Caracterizações e Estudo da Transferência de Elétrons*, Tese de Doutorado, DQM, IFQSC-USP, São Carlos (1990).
- (8) GIANNETTO, G.P., *Zeólitas Características Propriedades Y Aplicaciones Industriales*, Editorial Inovacion Tecnológica, Caracas, 1990.
- (9) COUDURIER, G. et alii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1413, 1982.

Estudo da Reação de Dimerização de Eteno Catalisada pelo Complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$: Processo em Meio Homogêneo e com Catalisador Imobilizado sobre Resina Amberlyst-15

• Michèle Oberson deSouza¹
 • Roberto Fernando de Souza²
 • Lucette Almeida³
 • Marcus Seferin⁴

Resumo

Etileno é seletivamente oligomerizado conduzindo a butenos pela ação de $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ 1 e compostos alquilalumínio ($AlEt_3$ ou $AlEt_2Cl$). Este sistema, em condições de reação em fase homogênea, mostra alta atividade (frequência de rotação de $2251 h^{-1}$) e seletividade em produtos C_4 (97%) em condições suaves (10bar, 50°C). A imobilização de 1 sobre resina Amberlyst-15 aumenta fortemente a seletividade em buteno-1, até 96%.

Abstract

Ethylene is selectively dimerized into butenes by the action of $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ 1 and alkylaluminum compounds ($AlEt_3$ or $AlEt_2Cl$). This system under homogeneous phase reaction conditions (10 bar, 50°C), anchoring 1 on Amberlyst-15 resin strongly increases the selectivity for but-1-ene, up to 96%.

1. Introdução:

A preparação seletiva de buteno-1 é tema de grande interesse tecnológico, objeto de volume relevante de pesquisas [1] e realizado no Processo Alfabutol do IFP [2].

O uso de complexos de níquel na dimerização seletiva de etileno à buteno-1 encontra limitações sobretudo ligadas à existência de reações paralelas de isomerização da posição da dupla ligação carbono-carbono, gerando butenos internos, de baixo valor agregado.

Os complexos monocatiônicos de níquel, do tipo $(\eta^3\text{-alil})(\eta^4\text{-ciclooctadieno})\text{niquel}$ mostraram alta atividade e seletividade em oligomerização de olefinas [3], mas os complexos $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$

¹Professora Adjunta, Instituto de Química, UFRGS

²Professor Adjunto, Instituto de Química, UFRGS

³Estudante de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS

⁴Estudante de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS

somente mostraram atividade em oligomerização de olefinas ativadas (como o estireno), com resultados sofríveis, atribuídos a um mecanismo de atuação do tipo catiônico [4].

Neste trabalho descrevemos o comportamento catalítico do sistema $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ 1 combinado com compostos alquilalumínio, $AlEt_3$ ou $AlEt_2Cl$, na reação de dimerização seletiva de etileno a buteno-1.

2. Parte Experimental

Todas as manipulações foram efetuadas empregando técnicas de tubos Schlenk, utilizando uma linha vácuo/argônio. Todos os solventes foram purificados por destilação sob atmosfera de argônio na presença do agente dessecante adequado e os reagentes sólidos foram secados sob pressão reduzida.

Síntese do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$

A síntese do complexo bis tetrafluoroborato de hexaquis(acetonitrila) níquel(II) foi realizada reagindo-se níquel metálico com tetrafluoroborato de nitrosilo usando acetonitrila como solvente e como agente coordenante, conforme a literatura [5]:



Tipicamente, num tubo de Schlenk pesou-se 0,74g (0,0126 moles) de níquel metálico, adicionou-se 1,59g (0,0136 mmoles) de $NOBF_4$ e por fim 20ml de acetonitrila seca e destilada. Deixou-se reagir por 24 horas sob agitação, tendo-se observado desprendimento de gás NO durante o período inicial de reação. O produto formado, num rendimento de 90%, apresenta uma coloração azul. O produto seco foi recristalizado em acetonitrila / acetato de etila.

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos, tanto do sistema homogêneo quanto do sistema heterogeneizado, foram realizados num reator semi-contínuo, com adição contínua de eteno à pressão constante, através de sistema regulador de pressão de gases.

Este sistema permite o controle de tempo de reação, de concentração do catalisador e do co-catalisador, da agitação, da temperatura do reator (medida por termopar) através de banho termostático e controle da pressão de eteno durante toda a reação.

- Sistema Homogêneo

O precursor catalítico, $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$, foi pesado em tubo de Schlenk. Dissolveu-se 0,09 mmol do complexo dicatiônico de níquel em 20ml de solvente, diclorometano ou clorobenzeno.

A solução do precursor catalítico foi adicionado 1ml de ciclohexano, que na análise de cromatografia gasosa dos produtos de reação foi utilizado como padrão interno. A solução assim constituída foi adicionada à autoclave, previamente purgada com argônio, através da válvula esfera. Este sistema foi resfriado até a temperatura de -10°C . Após o resfriamento, foi adicionada a solução de co-catalisador, AlEt_3 ou AlEt_2Cl , de concentração pré-determinada.

A autoclave foi conectada à bala de eteno e, após purga por sequência pressão / descarga através da válvula de purga, conectada ao sistema de banho criostático, através do qual foi regulada a temperatura desejada para o ensaio. O eteno foi então adicionado até a pressão desejada, mantendo-se a pressão constante até o final da reação. O tempo entre a adição do co-catalisador e a adição da olefina foi fixado em 10 minutos.

Após o término da reação, a autoclave foi resfriada até a temperatura de -10°C . A mistura reacional foi retirada da autoclave e imediatamente analisada por cromatografia gasosa.

- Sistema heterogeneizado

O complexo dicatiônico de níquel, $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$, foi imobilizado sobre resina trocadora de íons macroreticular Amberlyst-15.

Quando foi usada a resina na forma sódica, forma comercializada, apenas passou por sistema de lavagem usando o próprio solvente reacional, o diclorometano. Após a lavagem decantou-se o solvente e secou-se a resina sob vácuo por 15 minutos. A resina foi colocada sob argônio para proceder à troca iônica do complexo dicatiônico de níquel previamente pesado e dissolvido em 20ml de diclorometano.

Testou-se também o sistema catalítico obtido pelo suporte do complexo de $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$, sobre a resina na sua forma ácida. A resina comercializada foi tratada com ácido clorídrico 2M até que a solução efluente apresentasse uma reação ácida com o indicador de alaranjado de metila. A resina assim trocada foi lavada com água bidestilada e seca sob pressão reduzida, para, em seguida, proceder à troca iônica como anteriormente descrito.

Análise dos Produtos de Reação

A análise dos produtos dos testes catalíticos foi feita por cromatografia gasosa usando o método do padrão interno. A substância usada como padrão interno foi o ciclohexano. A atribuição dos picos de cada produto foi feita com padrões cromatográficos usando o método de coinjeção.

3. Resultados e Discussão

como mostrado na tabela Etileno é oligomerizado gerando butenos quando colocado em contato com $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ em presença de compostos alquilalúminio, AlEt_3 ou AlEt_2Cl , como mostrado na tabela 1.

Tabela 1: Dimerização do eteno catalisada pelo sistema $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ / compostos alquilaluminio. Condições de reação: $\text{Ni}^{+2} = 0.1 \text{ mmol}$; volume de solvente = 20 ml; pressão = 10 bar.

Reação	Cocatal.	Al/Ni	Temp. (°C)	Solvente	Tempo (min)	Seletividade %C ₄ ^a	% α -C ₄ ^b	FR ^c (h ⁻¹)
1	AlEt ₃	3	50	CH ₂ Cl ₂	180	95	33	104
2	AlEt ₃	5	50	CH ₂ Cl ₂	60	95	34	1221
3	AlEt ₃	5	50	CH ₂ Cl ₂	180	96	28	420
4	AlEt ₂ Cl	10	50	CH ₂ Cl ₂	180	96	23	156
5	AlEt ₂ Cl	14	50	CH ₂ Cl ₂	180	84	15	1151
6	AlEt ₂ Cl	16	50	CH ₂ Cl ₂	180	83	11	2451
7	AlEt ₃	5	50	PhCl	60	94	54	521
8	AlEt ₃	5	-10	PhCl	15	97	97	5
9	nenhum	-d	50	CH ₂ Cl ₂	180	-	-	0
10	AlEt ₃	-e	50	CH ₂ Cl ₂	180	-	-	0

^a Porcentagem (%) de produtos da reação de dimerização determinada por CG em coluna OV1 (30m de comprimento, 0,32mm de diâmetro). ^b Porcentagem (%) de buteno-1 na fração C₄ da reação de dimerização. ^c FR (Frequência de Rotação) = moles de eteno consumidos por mol de 1 por hora. ^d reação sem cocatalisador. ^e reação sem complexo de níquel.

O sistema em meio homogêneo conduz sempre a quantidades de trimeros extremamente baixas. A tabela 1 mostra que a seletividade em butenos (% C₄) se situa na faixa 83%-97% (reações 6 e 8) e a seletividade em buteno-1 na fração C₄ (% α -C₄) se encontra na faixa 15%-54% (reações 5 e 7). Os melhores valores de seletividade foram obtidos quando o solvente utilizado foi o clorobenzeno como solvente de reação (reações 7 e 8). Uma exceção aparece para a reação com tempo de estada no reator muito baixo (reação 8), iniciada a baixa temperatura (-10 °C) que produz 97% de buteno-1, mas com baixa atividade (5 ciclos por hora).

Testes em branco, empregando somente um dos componentes do sistema catalítico, complexo de níquel ou composto alquil-alumínio, mostraram a ausência total de reação (reações 9 e 10), nestas condições. Esta observação conduz à conclusão que o ácido de Lewis é necessário para a formação da espécie ativa em oligomerização.

A figura 1 mostra os resultados de testes catalíticos efetuados para estudar o efeito da razão alumínio/níquel sobre o comportamento do sistema catalítico em dimerização do etileno.

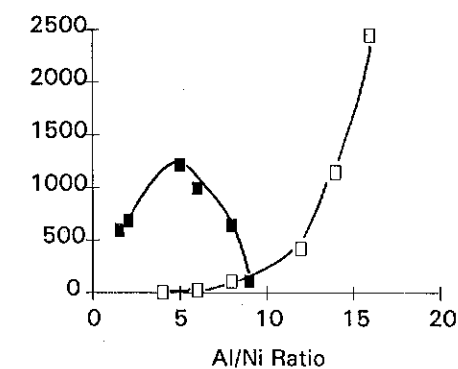


Fig.1 Atividade na dimerização do eteno a 50°C, 10 atm em CH₂Cl₂ na presença de 1 e compostos alquilaluminios, ■ AlEt₃ □ AlEt₂Cl, com a variação da relação Al:Ni.

É evidente, a partir de figura 1, a forte dependência da atividade com a razão Al/Ni. Para o caso do trietilalumínio, AlEt₃, o máximo de atividade é atingido para uma razão Al/Ni em torno de 5 enquanto que para o cloreto de dietilalumínio, AlEt₂Cl, observa-se um aumento excepcional de atividade, mas somente para valores de razão Al/Ni superiores a 10.

Estes resultados indicam fortemente que o buteno-2 é formado por isomerização do buteno-1, o qual mostrou ser produto primário da reação em testes realizados em condições de baixa atividade (reação 4). Os testes 5 e 6 mostram a desativação do catalisador durante a reação, provavelmente devida a um fenômeno ligado à decomposição das espécies organometálicas presentes, originando os precipitados pretos observados ao final da reação.

A imobilização de 1 sobre resina trocadora de íons Amberlyst-15 [6] conduz a sistemas com maior estabilidade. Os resultados obtidos para testes catalíticos realizados com o sistema heterogêneo, em reator semi-contínuo em fase líquida são mostrados na tabela 2.

Tabela 2 Dimerização de eteno catalisada por $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ 1 immobilizado em Amberlyst-15 e AlEt_3 . Condições reacionais: temperatura = 50°C ; volume de solvente (CH_2Cl_2) = 20ml; tempo = 1 hora.

Reação ^a	Al/Ni	Pressão (bar)	Selectividade %		FR ^d (h ⁻¹)
			%C ₄ ^b	%αC ₄ ^c	
11	6	10	95	69	55
12	8	10	95	70	70
13	10	10	95	68	152
14	15	10	98	67	173
15	20	10	94	68	159
16	25	10	96	96	29
17	23	10	97	81	196
18	15	20	99	91	180
19	23	30	97	93	616

^a Reação 11-16, Resina Na⁺; Reação 17-19, Resina H⁺. ^b Porcentagem (%) dos produtos da reação de dimerização. ^c Porcentagem (%) de buteno-1 na reação de dimerização na fração C₄. ^d FR (Frequência de Rotação) = moles de eteno consumidos por mol de 1 por hora.

Os sistemas heterogeneizados mostram frequências de rotação inferiores aos sistemas homogêneos, situando-se na faixa 55h⁻¹ a 616h⁻¹ (reações 9 a 17). Os produtos obtidos são essencialmente olefinas C₄, entre 94% e 99% (reações 13 e 16), com alta seletividade em buteno-1, variando entre 68% e 96% (reações 11 e 14).

Os resultados apresentados na tabela 2 mostram o aumento da atividade com o aumento da razão Al/Ni (reações 11 a 14), assim como com o aumento da pressão de etileno (reações 17 e 19). A seletividade em buteno-1 aumenta com o aumento da pressão de etileno, chegando a 93% em α-C₄ a 30bar (reação 19).

O aumento da seletividade em buteno-1 quando é empregado o sistema no qual o complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ é immobilizado sobre resina trocadora de íons pode ser explicado pela inibição da reação paralela de isomerização de posição da dupla ligação carbono-carbono.

Deve ser ressaltado que os resultados apresentados neste trabalho mostram que o complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ combinado com compostos alquil-alumínio conduz a comportamento catalítico em

oligomerização do etileno com vantagens pela combinação de:
- alto conteúdo em α-olefinas, como obtido com catalisadores do tipo Ni[P⁺O] [6];
- alta seletividade em produtos C₄, como obtido com sistemas a base de Ni(I) suportados sobre sílica [7].

Agradecimento ao CNPq

Referências Bibliográficas

- 1 R. B. A. Pardy and I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 1981, 495.
- 2 B. J. Hathaway, D. G. Holah and A. E. Underhill, *J. Chem Soc.*, 1962, 444.
- 3 A. Sen, T. Lai and R. R. Thomas, *J. Organomet., Chem.*, 1988, 358, 567.
- 4 The oligomerization of ethylene was performed in a 100ml glass-lined double-walled stainless-steel autoclave, with magnetic stirring and continuous feed of gas at the required pressure. The reactor temperature is controlled by external thermostatic circulation bath.
- 5 R. Kunin, E. Meitzner and N. Bortnick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 305; N. Bothe, F. Döschner, J. Klein and H. Widdecke, *Polymer*, 1979, 20, 850.
- 6 W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, and C. Kruger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1978, 17, 466; W. Keim and M. Peuckert, *Organometallics*, 1983, 2, 594; W. Keim, and M. Peuckert, *J. Mol. Catal.*, 1984, 22, 289.
- 7 F. X. Cai, C. Lepetit, M. Kemarec and D. Olivier, *J. Mol. Catal.*, 1987, 43, 93.

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

ESTUDO DO EFEITO DE CO-CATALISADORES TIPO ALQUILALUMÍNIO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO PROPENO INDUZIDA POR COMPLEXOS DICATIÔNICO DE NÍQUEL

• Roberto Fernando de Souza¹
 • Michèle Oberson de Souza¹
 • Sandra Einloft²
 • Claudia do N. Wyrvalski³

RESUMO

Neste trabalho são apresentados estudos sobre a influência da acidez de compostos do tipo alquilalumínio, $AlR_{3-x}X_x$ ($x=0$ a $x=3$; onde $X=Cl$), na reação de oligomerização do propeno em presença do complexo dicatiônico de níquel $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$. O sistema foi avaliado em termos de atividade catalítica e seletividade em dímeros. A variação do comportamento do sistema catalítico com a natureza do alquilalumínio, quanto a seletividade, é muito pequena, ocorrendo basicamente variações na taxa de isomerização. Quanto a frequência de rotação, a variação foi significativa. Aumentando a acidez do alquilalumínio utilizado ocorre aumento da atividade, atingindo valores de $13500h^{-1}$ quando utilizado $AlEtCl_2$. Baseado nos resultados experimentais apresenta-se um mecanismo com intermediário hidreto catiônico de níquel que explica os resultados obtidos.

ABSTRACT

This work describes the influence of the nature and amount of the cocatalyst organoaluminum compounds in propylene oligomerization reaction using $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ as catalytic precursor. The turnover rates and selectivities obtained for the reactions showed a dependence of the acidity alkylaluminum compound. The results obtained by this studies suggests a cationic nickel hydride mechanism.

¹Professor Adjunto, Dept. Físico-Química, Instituto de Química, UFRGS.

²Estudante de Doutorado, PPGEMM, UFRGS.

³Estudante de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS.

1. INTRODUÇÃO:

As olefinas ramificadas, resultantes da reação de oligomerização do propeno, com número de carbono igual a seis por molécula e com a posição da ligação carbono-carbono interna ou terminal, são de grande interesse industrial devido a suas aplicações como aditivos para aumentar o número de octanas na gasolina.

Com a preocupação ambiental, persiste a importância da preparação de olefinas que possuam alta taxa de ramificação e suscetíveis à eterificação. Neste trabalho propôs-se fazer um estudo da reação de oligomerização do propeno com um sistema catalítico inédito com a intenção de avaliá-lo como alternativo para produção seletiva de olefinas ramificadas.

2. PARTE EXPERIMENTAL:

As preparações e reações foram feitas em atmosfera inerte utilizando técnica de tubo de Schlenk⁽¹⁾ empregando uma linha de vácuo e argônio. O solvente (clorobenzeno) e o padrão interno (cicloexano) foram destilados sob argônio com agentes dessecantes apropriados, respectivamente, pentóxido de fósforo e sódio metálico.

O procedimento experimental feito pode ser dividido em três etapas:

1) Síntese e caracterização do bistratetrafluorborato hexaquisacetoneitrila de níquel II:

A preparação do $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ foi feita segundo o método descrito na literatura⁽²⁾. O complexo foi caracterizado por espectroscopia vibracional (Espectrofotômetro Perkin Elmer 1430; em nujol entre pastilhas de KBr, sendo as frequências calibradas em relação a filme de poliestireno) espectroscopia eletrônica (Espectrofotômetro Shimadzu 160-A) e análise elementar (Perkin Elmer 2400).

2) Testes catalíticos:

Os testes catalíticos foram efetuados em um reator semi-contínuo, com 100ml de capacidade, possuindo uma dupla camisa de refrigeração/aquecimento e agitação magnética.

Um teste catalítico típico é efetuado da seguinte maneira: prepara-se em um tubo de Schlenk uma solução de 30mg de $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ em 20ml de clorobenzeno. A esta solução acrescenta-se uma massa apropriada de padrão interno (cicloexano). Esta solução é

transferida para o reator previamente colocado sob atmosfera inerte. Transfere-se também para o reator resfriado, a aproximadamente -40°C , o composto alquilalúminio de modo a ter-se a relação $\text{AlR}_3\text{-X}_x/\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ (Al/Ni) desejada. O propeno é então admitido no reator para a formação da espécie ativa e a pressão é mantida a 8 atmosferas. O reator é aquecido até a temperatura desejada. Após passado o tempo reacional o reator é novamente resfriado até a temperatura ambiente e os produtos são analisados por cromatografia gasosa.

3) Caracterização dos produtos:

Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo HP5890, com detector do tipo ionização de chama em uma coluna apolar (SPB-1) com 30m de comprimento e 0,32mm de diâmetro. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio com uma vazão na coluna de 0,5ml/minuto. A vazão de hidrogênio e ar são, respectivamente, 39ml/minuto e 375ml/minuto. A análise foi feita isotermicamente, a 4°C , sendo a temperatura do injetor e detector de 150°C . A injeção foi feita de 0,5 μl de amostra e a taxa de separação utilizada foi de 100.

A análise qualitativa dos produtos obtidos foi feita através do método da co-injeção, e a análise quantitativa pelo método do padrão interno.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A oligomerização do propeno é um assunto extensamente estudado e de ampla utilização industrial. Um exemplo da sua importância é a industrialização do processo Dimersol⁽³⁾, que trata da dimerização do propeno.

O sistema Ziegler-Natta constituído por $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ em estudo é um sistema inédito nas reações de oligomerização de propeno. O objetivo deste trabalho trata do estudo da influência da natureza e da quantidade do co-catalisador tipo alquilalúminio sobre a atividade⁴ e principalmente sobre a seletividade⁵ na reação de dimerização do propeno. Foram utilizados os seguintes co-catalisadores: AlEt_3 , AlEt_2Cl , AlEtCl_2 e AlCl_3 . Estes compostos alquilalúminio, foram escolhidos de modo a permitir uma avaliação dos efeitos da variação

⁴Frequência de Rotação: F.R. = n° de moles propeno convertido / n° de moles de níquel x tempo
⁵Seletividade (%) = n° de moles de cada olefina x 100 / n° de moles total de olefinas produzidas

da acidez do co-catalisador na reação global de oligomerização. Para fazer-se o estudo proposto utilizou-se as seguintes condições reacionais: 0,063mmol de $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ em 20ml de clorobenzeno, com uma pressão de propeno de 8 atmosferas em uma temperatura de 50°C durante 30 minutos.

a) AlEt_3 (Trietil alumínio):

Os testes catalíticos empregando o trietil alumínio abrangeram relações Al/Ni entre zero e 100. Os resultados da influência do AlEt_3 sobre a frequência de rotação e seletividade nos dímeros obtidos, são mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Influência da relação Al/Ni na seletividade e atividade da reação de oligomerização do propeno em presença de $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{AlEt}_3$

Relação Al/Ni^*	Seletividade em Dímeros (%)							F.R. (h^{-1})
	M4P1	DM2,3B1	M4P2	M2P1	M2P2	DM2,3B2	n-H	
3	18,8	4,6	41,8	4,2	14,5	7,9	8,2	36
10	4,0	3,1	44,3	10,0	15,4	12,5	10,7	56
15	2,0	4,2	53,3	6,1	15,1	6,7	12,6	58
20	1,1	3,2	46,0	3,9	19,6	0,8	25,4	139
35	1,1	3,3	40,8	5,5	19,0	9,3	21,0	342
50	0,7	3,8	36,9	4,8	25,1	0,7	28,0	216
100	0,5	3,7	31,1	4,5	33,7	1,4	25,1	198

*Com a razão Al/Ni =zero não foi observada reação de oligomerização do propeno

M4P1=Metil-4 penteno-1 DM2,3B1=Dimetil-2,3 buteno-1
M4P2=Metil-4 penteno-2 DM2,3B2=Dimetil-2,3 buteno-2
M2P1=Metil-2 penteno-1 n-H=Hexeno-1+Hexeno-2+Hexeno-3
M2P2=Metil-2 penteno-2

Analisando a tabela 1 percebe-se que a variação da relação Al/Ni praticamente não influencia a seletividade em dimetil-2,3 buteno-1 e metil-2 penteno-1. A baixas relações Al/Ni ocorre claramente a predominância de metil-4 penteno-2 (41,8%). Com o aumento da razão começa a ocorrer uma inversão na seletividade. Com relações Al/Ni elevadas têm-se uma equivalência entre a quantidade de isômeros metil-4 penteno-2 (31,1%) e metil-2 penteno-2 (33,7%). O fenômeno observado pode ser explicado pela maior ocorrência de reações de isomerização em altas razões Al/Ni . Segundo um mecanismo envolvendo um intermediário hidreto catiônico de níquel, provável responsável

pela catálise observada, metil-4 penteno-2 é um produto primário e o metil-2 penteno-2 é um produto de isomerização oriundo do metil-4 penteno-2 ou metil-2 penteno-1 (ver esquema 1). No nosso caso o metil-2 penteno-2 é provavelmente resultante da isomerização do metil-4 penteno-2, pois a seletividade em metil-2 penteno-1 permaneceu praticamente inalterada com a variação da relação Al/Ni.

Quanto à atividade catalítica os dados apresentados na tabela 1 e representados na figura 1 mostram que a atividade aumenta com a elevação da relação Al/Ni atingindo o máximo em torno da relação Al/Ni=35 de $342h^{-1}$. Acima desta relação Al/Ni a frequência de rotação começa a diminuir. Esta diminuição pode ser atribuída à desativação da espécie cataliticamente ativa.

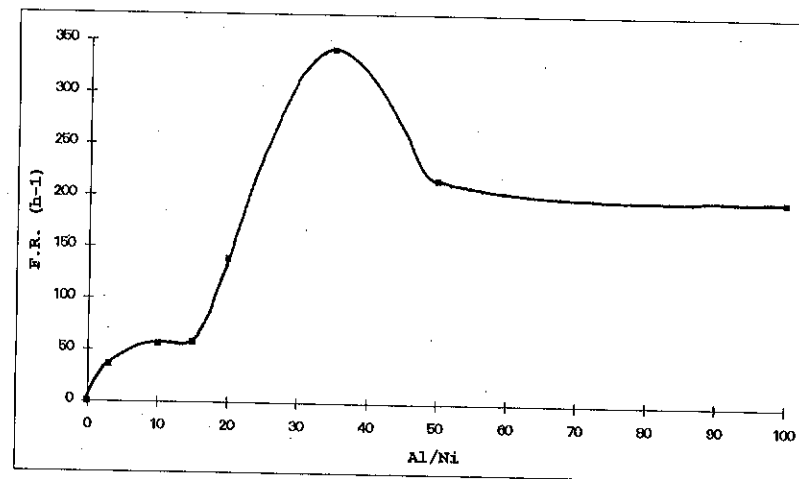


Figura 1. Variação da frequência de rotação com a relação Al/Ni empregando o co-catalisador AlEt₃

b) AlEt₂Cl (Clorato de dietil alumínio):

Os testes catalíticos empregando o AlEt₂Cl também abrangeram relações Al/Ni entre zero e 100. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Dimerização do propeno com Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/AlEt₂Cl. Influência da relação Al/Ni sobre a seletividade e a atividade

Relação Al/Ni*	Seletividade em Dímeros (%)							F.R. (h ⁻¹)
	M4P1	DM2,3B1	M4P2	M2P1	M2P2	DM2,3B2	n-H	
3	2,0	2,2	54,7	2,4	13,8	1,9	23,0	504
10	1,8	2,1	52,5	2,5	15,0	1,7	24,4	612
15	0,7	1,4	50,7	1,6	20,3	2,4	22,9	630
20	0,3	0,2	18,1	3,6	48,3	3,3	26,2	2646
30	0,3	0,3	20,5	4,2	45,2	3,2	26,3	2196
35	0,2	0,1	12,5	5,0	55,0	3,9	23,3	1620
50	0,2	0,1	16,6	4,1	51,2	3,4	24,4	1800
100	0,1	0,1	4,6	5,3	64,1	3,5	22,3	1746

* Com a relação Al/Ni=zero não foi observada reação de oligomerização

Os dados apresentados na tabela 2 mostram que a frequência de rotação apresenta o máximo em torno da relação Al/Ni=20. A figura 2 mostra a variação da atividade catalítica com a razão Al/Ni para o co-catalisador AlEt₂Cl. Comparando-se os co-catalisadores AlEt₃ e AlEt₂Cl (figuras 1 e 2) observa-se uma dependência da atividade com a relação Al/Ni para o AlEt₂Cl, caracterizando-se um máximo de atividade para uma relação Al/Ni de 20. No caso do AlEt₃, a dependência atividade relação Al/Ni é menor ocorrendo o máximo em uma relação 35. Observa-se também que os valores obtidos de frequência de rotação são bem diferentes: com AlEt₃ o máximo obtido foi de $342h^{-1}$ e com AlEt₂Cl foi $2646h^{-1}$. Este comportamento pode ser explicado pela diferença de acidez entre os dois compostos alquilalúminio. Sendo o composto AlEt₂Cl mais ácido que o co-catalisador AlEt₃, ele quando coordenado ao metal de transição vai levar à diminuição da densidade eletrônica sobre o metal aumentando globalmente a velocidade da reação de oligomerização.

Quanto às seletividades observa-se que com o aumento da relação alumínio/níquel:

*metil-4 penteno-1 e dimetil-2,3 buteno-1 apresentam uma pequena diminuição;

*metil-2 penteno-1, dimetil-2,3 buteno-2 e n-hexenos permaneceram praticamente constantes;

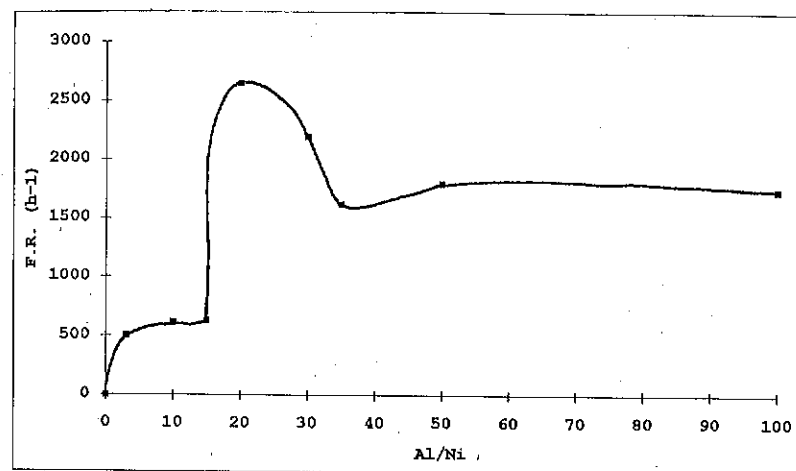


Figura 2. Variação da atividade com a relação Al/Ni empregando o composto AlEt_2Cl como co-catalisador

*metil-4 penteno-2 e metil-2 penteno-2 apresentam o mesmo comportamento quando o co-catalisador utilizado foi o AlEt_3 , isto é, para baixas relações Al/Ni há uma predominância de metil-4 penteno-2 (54,7%), enquanto que com o aumento progressivo da relação Al/Ni chega-se a ter uma grande predominância na formação de metil-2 penteno-2 (64,1%). Neste caso o fenômeno também é explicado como decorrente da isomerização da posição da ligação dupla carbono-carbono, transformando metil-4 penteno-2 em metil-2 penteno-2. Utilizando-se um composto alquilalumínio mais ácido, AlEt_2Cl comparado com o AlEt_3 , facilita-se mais a reação de isomerização. Por exemplo, para a relação Al/Ni=100 têm-se para o AlEt_3 33,7% em metil-2 penteno-2 e para o AlEt_2Cl 64,1%, o que é coerente com as explicações propostas.

3) AlEtCl_2 (Dicloreto de etil alumínio):

Os testes catalíticos utilizando o dicloreto de etil alumínio abrangeram relações entre zero e 50. Os resultados são mostrados na tabela 3.

Tabela 3. Influência da relação Al/Ni sobre a seletividade e a atividade na reação de dimerização do propeno empregando $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{AlEtCl}_2$

Relação Al/Ni*	Seletividade em Dímeros (%)							F.R. (h^{-1})
	M4P1	DM2,3B1	M4P2	M2P1	M2P2	DM2,3B2	n-H	
5	0,9	4,5	39,3	0,2	21,3	2,3	31,5	5508
10	1,1	0,3	36,3	0,5	28,2	3,8	29,8	10440
15	0,9	0,2	29,9	0,2	35,8	5,0	28,0	13500
25	0,8	3,1	25,9	0,3	40,9	4,9	24,1	12294
30	0,9	0,3	40,5	0,2	23,5	3,8	30,8	5400
50	0,8	0,5	51,7	0,0	11,0	2,5	33,5	4680

* Com a relação Al/Ni=zero não foi observada reação de oligomerização

Os dados apresentados na tabela 3 mostram que a utilização de AlEtCl_2 como co-catalisador conduz a frequências de rotação muito elevadas em comparação com AlEt_3 e AlEt_2Cl . O sistema é tão ativo e estável que o máximo da curva de frequência de rotação versus Al/Ni (figura 3), teve que ser extrapolado, uma vez que em faixas de atividades tão elevadas provavelmente encontra-se regime de controle difusional e não em controle químico.

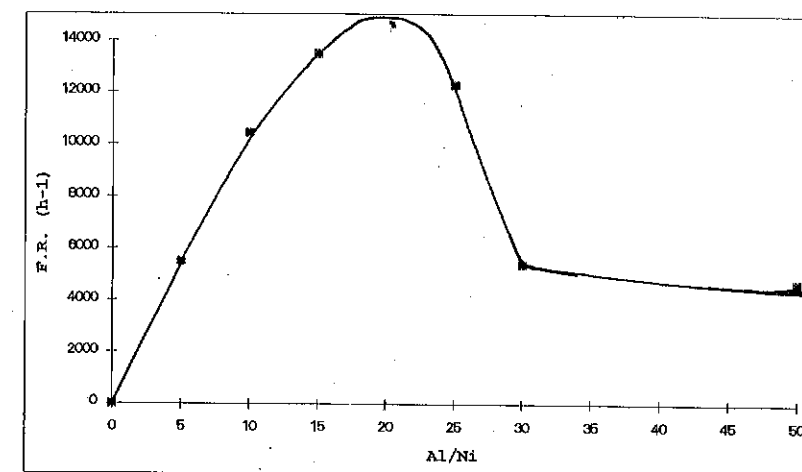


Figura 3. Variação da frequência de rotação com a relação Al/Ni utilizando AlEtCl_2 como co-catalisador

Quanto à seletividade pode-se dizer que com o aumento da relação Al/Ni o comportamento é semelhante ao descrito para os outros co-catalisadores:

*a seletividade praticamente constante de metil-4 penteno-1, metil-2 penteno-1, dimetil-2,3 buteno-2 e n-hexenos;

*uma pequena diminuição em dimetil-2,3 buteno-1;

*quanto ao metil-4 penteno-2 o comportamento esperado de uma maior taxa de isomerização a metil-2 penteno-2 com o aumento da relação Al/Ni foi confirmado. O máximo de isomerização é observado com razão Al/Ni=25 onde têm-se o menor percentual de metil-4 penteno-2 (25,9%). Com a continuação do aumento da relação Al/Ni, começa a existir uma inversão na seletividade, chegando-se a ter 51,7% em metil-4 penteno-2 e 11,0% em metil-2 penteno-2 na relação Al/Ni=100.

4) AlCl₃ (Tricloreto alumínio):

Com o tricloreto alumínio fez-se somente testes catalíticos com a relação Al/Ni=20, faixa na qual se encontram os melhores resultados quanto a atividade obtidos com os outros compostos alquilalumínio. Nessas condições não foi observada reação de oligomerização do propeno.

Fazendo uma análise global dos resultados descritos acima pode-se dizer:

*a atividade catalítica do sistema mostrou-se ser dependente da acidez do co-catalisador alquilalumínio. Quanto mais ácido for o composto, mais ativo o sistema em oligomerização do propeno (figura 4). Tal conclusão conduz a pressupor que o composto alquilalumínio faça parte integrante da espécie ativa;

*a seletividade do sistema mostrou a mesma dependência com a variação da razão Al/Ni para qualquer um dos compostos alquilalumínio testados (à exceção do AlCl₃, para o qual não é observada reação). Com o aumento da relação Al/Ni ocorre um favorecimento da reação de isomerização;

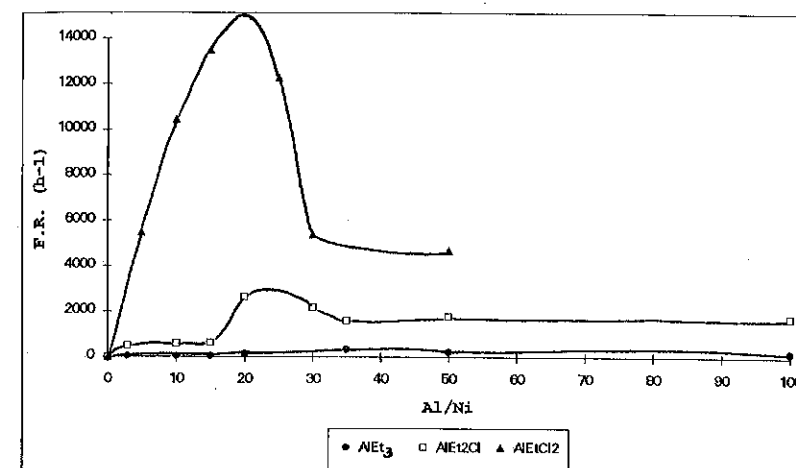


Figura 4. Influência da acidez do composto do tipo alquilalumínio sobre a atividade na reação de oligomerização do propeno em presença de Ni(MeCN)₆(BF₄)₂

*quando utilizado o AlCl₃ não ocorreu reação. Isto indica que o mecanismo da dimerização do propeno com o precursor catalítico Ni(MeCN)₆(BF₄)₂, deva envolver a formação de um intermediário hidreto catiônico de níquel, [L_nHNi]⁺;

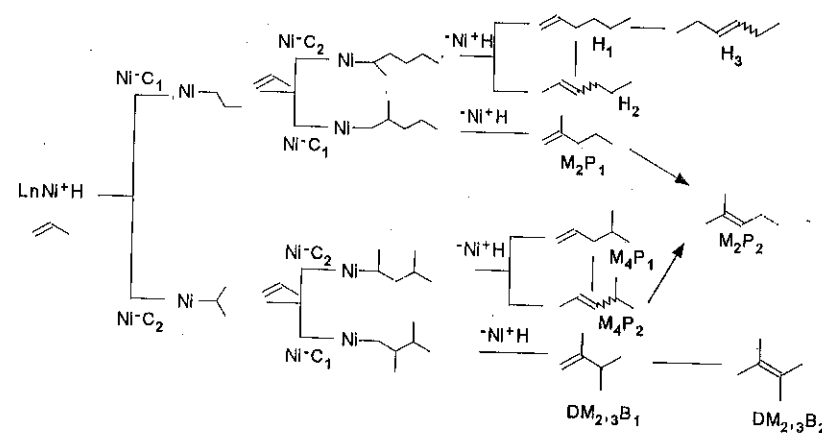
*a presença desta espécie [L_nHNi]⁺, também é compatível com as altas taxas de reação de isomerização das olefinas. Pois os produtos de isomerização são resultantes da interação entre as olefinas primárias obtidas com a espécie [L_nHNi]⁺;

A formação da espécie ativa pode ocorrer da seguinte maneira:

a) a alquilação do centro metálico pela transferência de grupos alquil provenientes do composto alquilalumínio e concomitante formação do complexo bimetalico metal de transição composto alquilalumínio;

b) ocorrência de uma reação de β-eliminação produzindo a espécie ativa [L_nHNi]⁺ e consequente liberação de olefina (esta etapa é comprovada pela detecção de eteno nos cromatogramas das reações de oligomerização do propeno empregando Ni(MeCN)₆(BF₄)₂).

Com base nestes resultados propõe-se o mecanismo para as reações de dimerização do propeno com o sistema em estudo, conforme é apresentado no esquema 1.



Esquema 1

4. CONCLUSÃO:

O sistema constituído por Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ em estudo mostrou-se ser altamente interessante para a produção seletiva de olefinas ramificadas, chegando a atingir 78% em seletividade. Os resultados mostram também a possibilidade de manipulação na seletividade e na frequência de rotação através da simples variação da natureza e/ou quantidade de co-catalisador alquilalúminio utilizado. Salienta-se ainda que trata-se de um sistema catalítico com potencial de produção seletiva de metil-2 penteno-2 que além de apresentar uma alta taxa de ramificação é uma olefina passível de sofrer eterificação produzindo um composto oxigenado com elevado número de octanas.

5. AGRADECIMENTOS:

Agradecemos à CAPES pela bolsa concedida.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. YAMAMOTO, Akio. Organotransition Metal Chemistry. New York, Wiley-Interscience, 1986. 155p.
2. HATHAWAY, B.J., HOLAN, D.G., UNDERHILL, A.E., J. Chem. Soc. 1962, p-2444.
3. CHAUVIN, Y., GAILLARD, J.F., QUANG, D.V. & ANDREWS, J.W., The IFFP-Process for the Dimerization of C₃ and C₄ olefinics Cut, Chemistry and Industry 1974, p-375.

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

REAÇÕES DE ETANOL SOBRE CATALISADOR DE ÓXIDO DE FERRO-MOLIBDÊNIO USANDO BAIXA RAZÃO MOLAR OXIGÊNIO/ETANOL.

. João Guilherme Rocha Poço ¹
 . Cláudio A. O. Nascimento ²

RESUMO

Foi estudada a transformação do etanol sobre um catalisador de óxido de ferro-molibdênio, usando baixa relação molar O₂/EtOH (0.0 e 0.05), empregando um reator de reciclo interno do tipo Berty. O objetivo é verificar o comportamento da reação com pressão parcial de etanol acima do limite de flamabilidade. Observou-se que existem reações de desidrogenação, desidratação e hidrogenação do etileno com etano. A caracterização do catalisador mostrou a formação da fase β-FeMoO₄, aumento de área específica, de volume de poros e das dimensões dos "pellets". Concluiu-se que este catalisador não é seletivo para formar acetaldeído nas condições estudadas de baixa relação O₂/EtOH.

ABSTRACT

The transformation of ethanol over an iron-molybdenum catalyst with low molar ratio O₂/EtOH, as low as 0.0 and 0.05, were studied in a Berty recycle reactor. The objective is verify the behavior of the reaction with a ethanol partial pressure over the upper flammability limit. Catalyst characterization have shown the formation of β-FeMoO₄, an increase in specific surface area, pore volume and pellet dimensions. It was concluded that there is an important presence of dehydrogenation and dehydration reactions and the hydrogenation of ethylene to form ethane. At low ratio O₂/EtOH this catalyst is not selective to form acetaldehyde.

1 - INTRODUÇÃO

O etanol tem sido no Brasil utilizado principalmente como combustível líquido e em menor escala como matéria prima para produção de insumos químicos, dentre eles o acetaldeído. O advento da álcoolquímica motivou muitos grupos brasileiros a realizarem pesquisas na década de oitenta, na procura de catalisadores eficientes para diversas reações.

Catalisadores de óxido de ferro e molibdênio, usualmente empregados na conversão de metanol a formaldeído, se mostraram viáveis na oxidação do etanol a acetaldeído [Evmenenko & Gorokhovatskii (1970), Srihari & Viswanath (1982), Oliveira et al. (1985), Maciel F^o (1985)].

¹ Pesquisador do Laboratório de Catálise do IPT S/A.
² Professor do Laboratório de Simulação e Controle de Processo /DEQ/EPUSP.

As conversões conseguidas chegaram a ultrapassar 90% por passo a temperatura de reação de 240°C, com seletividade quase total em acetaldeído. As relações molares O₂/EtOH empregadas estiveram entre 0.6 e 7.2, ou seja, dentro do limite de flamabilidade (NFPA-325M). Isto obriga a operação com altas diluições ar ocasionando dificuldades de condensação e separação dos produtos.

Em catalisador de MoO₃/SiO₂, retirando-se o oxigênio da alimentação, ocorreu uma rápida desativação do catalisador não constatando-se a transformação de etanol em acetaldeído (Iwasawa & Tanaka - 1984). Entretanto o catalisador de óxidos de ferro e molibdênio mostrou um comportamento surpreendente na ausência de oxigênio (Poço - 1992). Houve a formação de acetaldeído e de produtos que evidenciavam catálise ácida (etileno e éter). Também foram verificadas reações de hidrogenação ou transferência de hidrogênio (possivelmente do etanol) evidenciada pela presença de etano e ausência de hidrogênio no gás.

O objetivo do presente trabalho é o estudo das reações de etanol sobre um catalisador de óxidos de ferro e molibdênio, sem a presença de oxigênio e com baixas relações O₂/EtOH, como uma contribuição ao entendimento do funcionamento deste catalisador para estas reações.

2 - METODOLOGIA E EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

Foi empregado neste estudo um catalisador comercial de ferro-molibdênio na forma de pastilhas cilíndricas com dimensões de 3 x 3 mm. A massa utilizada nos ensaios é de 7.2g. O catalisador foi seco a 110 °C antes de ser colocado no reator. Antes dos ensaios o catalisador era tratado com ar (numa vazão de 500 ml/min) na temperatura da reação durante 16 horas.

O etanol alimentado é fornecido pela Merck, e é diluído com água destilada para dar uma concentração de 88.2%. A água é utilizada para diluição e eventual remoção de calor. O oxigênio empregado é proveniente de ar sintético e tem 21.16 % de oxigênio em volume.

Foi utilizado um reator do tipo Berty (fabricado pela Autoclave Engineers, Inc. modelo AFPB-B16-3 de 3 pol.). Um esquema da instalação experimental encontra-se na Figura 1.

A alimentação dos líquidos é feita por meio de uma bomba dosadora de deslocamento positivo. A tubulação que vai da bomba até o vaporizador-superaquecedor é pré-aquecida por meio de resistências elétricas. Os efluentes do reator são conduzidos até um condensador-separador. A vazão dos gases não condensados é medida através de um fluxímetro de reagentes e produtos líquidos e gasosos foram

quantificados por meio de cromatografia gasosa usando detector de condutividade. As colunas utilizadas foram Porapak Q para gases, vapores e líquidos condensados e Peneira Molecular 13X para gases leves. O método de cálculo é o de normalização utilizando-se fatores de literatura. Para a identificação das substâncias presentes tanto nos gases como nos líquidos foi realizada a espectrometria de massas dos produtos obtidos em um ensaio típico.

Foram realizadas duas séries de ensaios. A primeira delas objetivava verificar a cinética da desidrogenação oxidativa do etanol para acetaldeído com baixas relações oxigênio/etanol. Nesta condição trabalhava-se em região bastante longe do limite de flamabilidade. A segunda série de ensaios, objetivava verificar a cinética da desidrogenação e outros processos que ocorrem na ausência de oxigênio.

As condições experimentais utilizadas na primeira série foram:

- concentração do etanol em água (% em peso)	: 88.2
- vazão da solução de etanol alimentada (ml/h)	: 10.5 a 18.0
- vazão de ar sintético (ml/min.)	: 17.5 a 30.0
- vazão de nitrogênio (ml/min)	: 150 a 260
- massa de catalisador (g)	: 7.2
- temperatura do reator (°C)	: 200 a 285
- pressão (atm)	: 1.03
- rotação da turbina do reator (rpm)	: 2480
- tempo espacial, W/F (g cat * h / mol EtOH)	: 25.6 a 43.9
- relação molar O ₂ /EtOH	: 0.050 a 0.071
- relação molar EtOH/N ₂	: 0.40 a 0.45

Na segunda série de ensaios as condições utilizadas foram:

- concentração do etanol em água (% em peso)	: 88.2
- vazão da solução de etanol alimentada (ml/h)	: 6.0 a 60.0
- vazão de nitrogênio (ml/min)	: 80 a 300
- massa de catalisador (g)	: 7.2
- temperatura do reator (°C)	: 210 a 285
- pressão (atm)	: 1.03
- rotação da turbina do reator (rpm)	: 2480
- tempo espacial, W/F (g cat * h / mol EtOH)	: 7.6 a 76.8
- relação molar EtOH/N ₂	: 0.44 a 1.44

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A espectrometria de massa revelou a presença de dióxido de carbono, etileno, etano, água, propileno, acetaldeído, buteno, butadieno, butano, etanol, éter etílico, metilbuteno e acetato de etila na fase gasosa e água, acetaldeído, etanol, éter etílico, 2,3-epóxibutano, acetato de etila, crotonaldeído, 2-metil-3-propamol e n-butanoato de etila na fase líquida.

A distribuição dos produtos evidencia o caráter ácido-básico do catalisador que induz a formação tanto de substâncias originárias de catálise básica, como por exemplo o acetaldeído, e de catálise ácida, como por exemplo o etileno, éter etílico etc. Essa característica mostra que esse catalisador no sistema e condições estudadas é pouco seletivo.

Digno de nota é o aparecimento de acetato de etila, sem a presença de ácido acético e de hemiacetal, indicando que pode ser produzido por uma reação de Tishchenko (Bueno - 1987), representado pela reação:



O catalisador submetido a espectrometria de fluorescência de raios-X, que visa verificar a composição química qualitativa, revelou a presença de grandes proporções de ferro e molibdênio e traços provavelmente nessa ordem de silício, alumínio, cálcio, titânio, cobre, cloro e vanádio (teores menores que 0.1% em massa). Não houve variação de composição entre o catalisador usado com o novo.

Amostras do catalisador novo e usadas U1 (testes com O_2) e U2 (testes sem O_2) foram submetidas à espectroscopia de Difração de raios-X. Os espectrogramas obtidos encontram-se mostrados nas Figuras 2(a,b,c). Como era esperado o catalisador novo é composto de molibdato de ferro(III) e trióxido de molibdênio, com composição molar aproximada de $3.2\text{MoO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Nos catalisadores usados é identificada uma nova fase que é o molibdato de ferro(II) do tipo beta. Esta fase é formada pela reação de oxirredução entre o catalisador e o reagente orgânico.

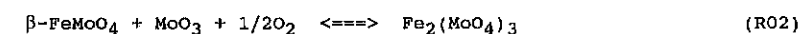
A área específica, do catalisador novo para o usado, apresentou um aumento de 3.3 para cerca de $10 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$. Ocorreu um alargamento da faixa de distribuição dos macroporos (200-2000 angstrom). Verificou-se que o volume de poros aumentou dentro desta faixa de distribuição estudada de 0.21 ml/g no catalisador novo para 0.32 ml/g no catalisador U1. Um cálculo da área específica nessa faixa também mostra um aumento de $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ no catalisador Novo para $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$ na amostra U1.

Uma possível explicação para as alterações ocorridas com o catalisador se deve às mudanças de fase cristalina, aparecimento de molibdato de ferro(II) que causa o rearranjo estrutural do catalisador. Esta ocorre com grande variação de volume das celas unitárias [Coelho (1993)].

Os espectros de infravermelho do catalisador novo, usado U1 e óxido de molibdênio puro (MoO_3) (preparado pela calcinação de molibdato de amônio a 600°C) encontram-se na Figura 3. Pela sua comparação verificam-se a existência comum das bandas 970 cm^{-1} e 884 cm^{-1} , que se referem aos grupos Mo=O e Mo-O-Mo ou Mo-O-Fe ,

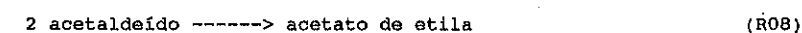
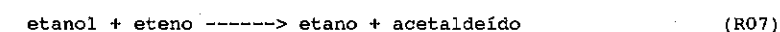
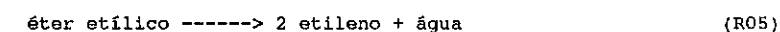
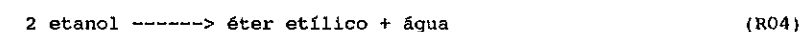
respectivamente [Niwa et al. (1981), Trifiro et al. (1971)]. No catalisador novo a banda 880 cm^{-1} aparece muito aumentada, o que pode evidenciar que o papel do ferro neste catalisador seja de aumentar a quantidade de ligações Mo-O-x ($x=\text{Fe}$ ou Mo). Entre o catalisador novo e usado (U1) observa-se uma redução das bandas em 970 e 884 cm^{-1} e o aparecimento de outros pico que poderia ser de grupos Mo=O em coordenação tetraédrica [Iwasawa et al. (1978)].

Os ensaios de redução por temperatura programada foram realizados com massa aproximada de 100 mg, vazão de 30 ml/min. de uma mistura contendo 2% de hidrogênio em nitrogênio com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Os resultados estão representados na Figura 4 e 5. Pode-se notar que uma diferença essencial entre o catalisador novo e o usado é a existência de um pico com máximo em 850°C . Este pico esta ausente em amostras de óxido de molibdênio e portanto deve se referir a alguma característica do molibdato de ferro(III) constituinte do catalisador novo que deixa de existir na amostra usada U1. Outra diferença observada entre o catalisador Novo e usado (U1) é a redução bastante acentuada do pico situado a 735°C e o crescimento do pico a 700°C . Uma possibilidade de explicação desse último pico é que o MoO_3 segregado pela redução (inverso da reação R02) do molibdato de ferro(III) pode ser mais facilmente redutível do que o que esta coordenado com o ferro. Esse MoO_3 talvez seja a espécie que é vista no infravermelho com comprimento de onda por volta de 920 cm^{-1} .



4.- MECANISMO REACIONAL PROPOSTO

A partir das espécies presentes no sistema reativo e tendo por base as reações possíveis apresentadas na literatura, concluiu-se que o mecanismo mais provável deve envolver as seguintes reações:



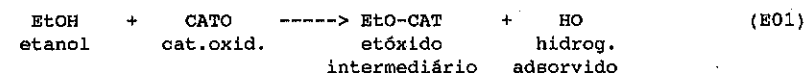
2 acetaldeído -----> outros derivados

(R09)

Os modelos cinéticos mais utilizados que colocam aspectos do comportamento das substâncias adsorvidas na superfície do catalisador, são os do tipo LHHW - (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson), entretanto dado o número de reações que devem ser consideradas e o número elevado de parâmetros esses tipos de modelos foram descartados a priori.

A proposição de um mecanismo com consistência que representava bem os dados surgiu da análise da Figura 6. Esta figura mostra a variação da pressão parcial de etano com a pressão parcial de acetaldeído. A presença de oxigênio causa um deslocamento da curva, como se houvesse um efeito de inibição ao aparecimento de etano. Concluiu-se que o etano é produto de uma possível reoxidação do catalisador. Possivelmente realizada pelo etileno (em vez de oxigênio) que removeria o hidrogênio retido na superfície do catalisador ou no seu sítio.

O mecanismo testado considera ainda informações a respeito de reações superficiais, formação de intermediários e dessorção de produtos. Se o catalisador no estado oxidado é o responsável pela reação, e uma vez que os álcoois poderiam adsorver sobre a superfície dos catalisadores, formando grupos etóxicos independentes da natureza ácida ou básica do catalisador [Takezawa et al. (1973,1975)], supôs-se que esse etóxido seria um intermediário comum às três reações do etanol.



As reações posteriores desse intermediário seriam a formação de acetaldeído, do etileno e do éter. O acetaldeído é formado pela subtração de um hidrogênio (desidrogenação) do carbono adjacente ao oxigênio. Esta é a etapa determinante da velocidade dessa reação segundo a literatura [Ismagilov et al. (1983), Nagai et al. (1985), Iwasawa et al. (1984), Takezawa et al. (1975)].

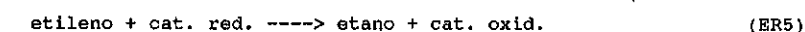
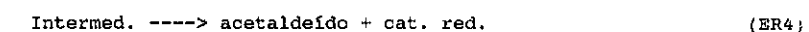
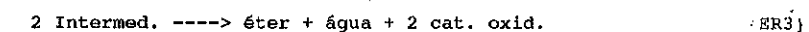
A formação do éter etílico seria devida a reação de dois grupos etóxicos adjacentes que segundo Edwards et al. (1977) teria mais possibilidade de se formar com tempos de contato elevados, quando pouco oxigênio estaria disponível na superfície do catalisador. No presente caso, acredita-se que além da ausência de oxigênio também a alta pressão parcial de etanol contribua para a formação de grande concentração de grupos etóxicos e por consequência do éter etílico.

A formação do etileno envolveria a perda de um hidrogênio para com a dessorção de etileno, conforme conclusões de Topchieva e Yun-Pin citadas por Ciola (1981).

O etano se formaria pela possível transferência de hidrogênio de hidroxilas adjacentes para o etileno presente no gás. Essas hidroxilas ligadas a átomos de molibdênio em estado reduzido.

A água se formaria pela desidratação de duas hidroxilas adjacentes pertencentes a átomos de molibdênio no estado mais oxidado. Entretanto a título de simplificação e também por não levar a melhora significativa esta reação não foi considerada em separado.

Assim o esquema completo seria das etapas:



Uma representação do mecanismo pode ser vista na Figura 7.

5 - CONCLUSÕES

O catalisador de óxidos de ferro e molibdênio, não é seletivo para a transformação de etanol a acetaldeído, com baixas relações molares oxigênio/etanol e pressões parciais elevadas de etanol. Isto se deve a presença de reações paralelas e série-paralelas que levam a formação de etileno, éter etílico, acetato de etila, derivados do acetaldeído, etc. que se realizam em sítios ácidos e/ou mistos, muito provavelmente devido a alta pressão parcial de etanol.

Também são formadas quantidades apreciáveis de etano, variáveis com o teor de oxigênio na alimentação. Isto pode indicar que o etileno age como agente oxidante do catalisador, removendo hidrogênio ligado à superfície provavelmente de grupos hidroxilas.

A estrutura do catalisador variou durante a realização dos ensaios, com aumento de superfície específica, redução de Mo=O e Mo-O-x (x = Mo ou Fe) e aparecimento de molibdato de ferro(II). Durante a reação houve um aumento no tamanho

dos "pellets" e fragilização dos mesmos, mostrando que a alterações sofridas a nível químico influenciaram na estrutura mecânica dos mesmos.

Foi proposto um mecanismo para explicar as reações que ocorrem de desidrogenação, desidratação e hidrogenação na ausência de oxigênio através da suposição da formação de um intermediário etóxido, como mostrado pelas equações ER1 a ER5.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BUENO, J.M.C. Contribuição ao Estudo da Preparação e Caracterização dos Catalisadores de Al-Zn para Transformação de Etanol em Butadieno. Tese. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1987.
- CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. Ed. USP/Ed. Moderna, São Paulo, 1981, cap. 13 e 14.
- COELHO, A.C.V. Comunicação pessoal. 1993.
- EDWARDS, J.; NICOLAIDIS, J.; CUTLIP, M.B.; BENNETT, C.O. Methanol partial oxidation at low temperature. *J. Catal.*, 50:24-34, 1977.
- EVMENENKO, N.P. & GOROKHOVATAKII, Y.B. Kinetics of the oxidation of ethanol on an iron-molybdenum catalyst. *Kinetics and Catalysis*, 11: 104-106, 1970.
- ISMAGILOV, Z.R.; NAUMENKO, S.V.; DOBRYNKIN, N.M.; POPOVSKII, V.V. Kinetic isotope effect in the mechanism of alcohol oxidation on CuO/Al₂O₃ catalyst. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 23: (1 & 2), 79-84, 1983.
- IWASAWA, Y. & TANAKA, H. Cooperative catalysis by active SiO₂-attached Mo-dimers in ethanol oxidation. *Int. Congr. Catal. (Proc.)*, 8th, V.4, IV381-IV392, Verlag Chemie, Weinheim (Fed. Rep. Ger.), 1984.
- IWASAWA, Y.; NAKANO, Y.; OGASAWARA, S. Surface properties and catalytic activity of a Mo-fixed catalyst. *J.C.S. Faraday Transactions I*, 12: 2968-2981, 1978.
- JOVANOVIĆ, N.; STANKOVIĆ, M.; JOVANOVIĆ, D. M.; JOVANOVIĆ, S. M. Study of the catalytic process of acetaldehyde formation from ethanol. *Glas. Hem. Drus. Beograd.*, 47:(4), 93-7, 1982. (apud *Chemical Abstract* 97:146533a).
- MACIEL FILHO, R. Oxidação catalítica de etanol a acetaldeído sobre catalisador de Óxido de ferro-molibdênio. Dissertação de mestrado. Faculdade de Enga. de Campinas da UNICAMP, Campinas, 1985.
- NAGAI, M. & GONZALEZ, R.D. Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde on Silica-Supported Platinum Catalysts: Preparative and Pretreatment Effects on Catalyst Selectivity. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24: 525, 1985.
- NFPA-325M - Fire hazard properties of flammable liquids, gases and volatile solids. New Orleans: National Fire Protection Agency, 1984. 95p.
- NIWA, M.; MIZUTANI, M.; TAKAHASHI, M.; MURAKAMI, Y. Mechanism of methanol oxidation over oxide catalysts containing MoO₃. *J. Catal.*, 70: 14-23, 1981.
- OVIEDO A., A.; ROZO T., G.; VARGAS, F. A. Síntesis y caracterización fisicoquímica de los catalizadores de plata para producción de acetaldeído. *Anais do 12o Simposio Iberoamericano de Catalisis*, V1, 021-030, Rio de Janeiro, IBP, 1990.

OLIVEIRA, P.G.; BON, J.G.; MORAES, C.; APPEL, L.G. Catalisadores promissores para a oxidação seletiva do etanol. *Inf. INT*, V17, n34, Rio de Janeiro, 1985.

POÇO, J. G. R. Reações de etanol sobre catalisador de óxido de ferro-molibdênio: cinética em reator do tipo Berty. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da USP. São Paulo, 1992.

SRIHARI, V. & VISWANATH, D.S. Oxidation of ethanol over ferric molybdate catalyst. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 32: 868-876, 1982.

SRIHARI, V. & VISWANATH, D.S. Vapor phase oxidation of ethanol over thorium molybdate catalyst. *J. Catal.*, 43:(1), 43-52, 1976.

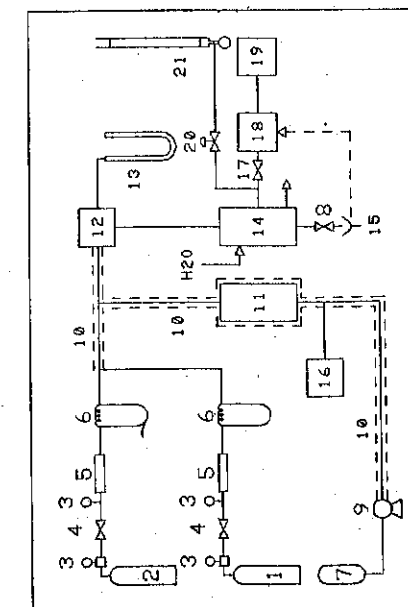
TAKEZAWA, N.; HANAMAKI, C.; KOBAYASHI, H. The Mechanism of Dehydrogenation of Ethanol on Magnesium Oxide. *J. Catal.* 38: 101, 1975.

TAKEZAWA, N.; KOBAYASHI, H. On the CH stretching bands of surface alcoholates formed on metal oxides - A reply to Morrow, Thomsn and Wetmore. *J. Catal.*, 28: 335-336, 1973.

TRIFIRO, F.; NOTARBARTOLO, S.; PASQUON, I. The nature of the active component in a Fe₂O₃-MoO₃ catalyst. II. Study of the variations occurring during high temperature treatment. *J. Catal.*, 22: 324-332, 1971.

Figura 1 - Esquema do Processo

- 1 - Cilindro de ar sintético
- 2 - Cilindro de nitrogênio
- 3 - Manômetro
- 4 - Válvula reguladora de pressão
- 5 - Tubo com recheio (empacotamento)
- 6 - Manômetro de água
- 7 - Reservatório da mistura etanol/água
- 8 - Válvula esfera
- 9 - Mini-bomba dosadora
- 10 - Tubulação aquecida
- 11 - Vaporizador
- 12 - Reator Berty
- 13 - Manômetro de mercúrio
- 14 - Conjunto condensador vaporizador
- 15 - Saída de produtos líquidos
- 16 - Variador de tensão
- 17 - Válvula de amostragem
- 18 - Cromatógrafo de gás
- 19 - Integrador
- 20 - Válvula agulha
- 21 - Fluxímetro de bolha



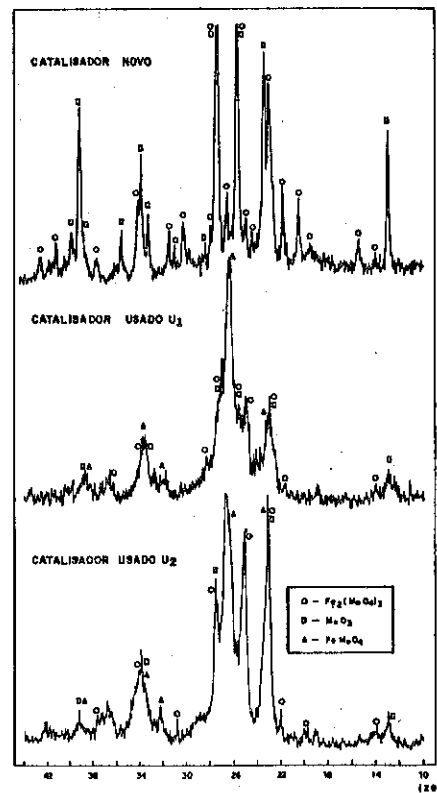


Figura 2 - Espectros de difração de raios-X

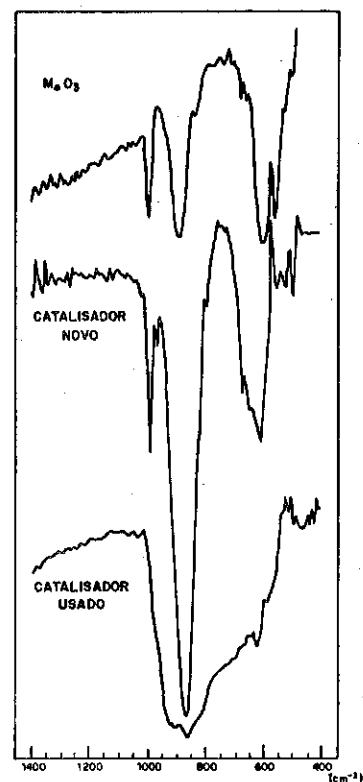


Figura 3 - Espectros de infravermelho

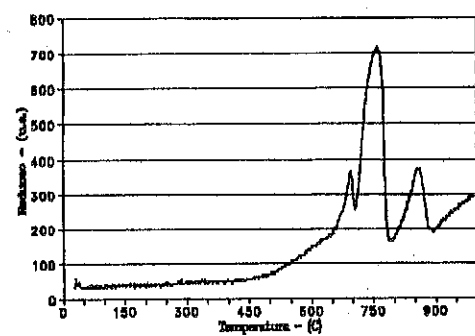


Figura 4 - TPR do catalisador novo.

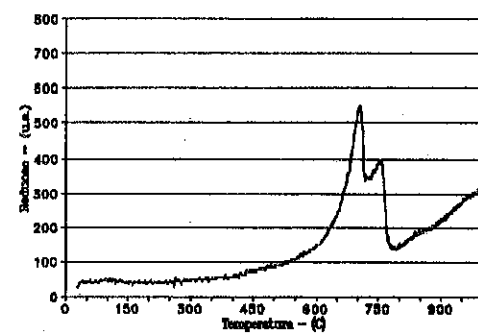


Figura 5 - TPR do catalisador usado

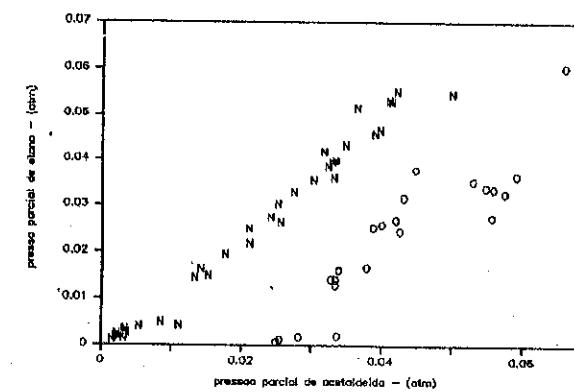


Figura 6 - Comparação de ensaios realizados na presença (O) e ausência (N) de O₂.

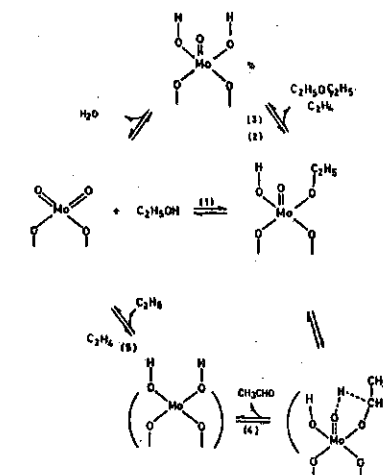


Figura 7 - Representação do mecanismo proposto.

- . W. Diano¹
- . J. Bussi¹
- . J. Castiglioni¹
- . G. Lorenzo¹
- . A. Ono¹
- . A. Spósito¹
- . R. Rubino¹

RESUMEN

El empleo de catalizadores en la gasificación de biomasa permite un aumento de la eficiencia global del proceso debido a las menores temperaturas de reacción que son requeridas. En el presente trabajo se encaró el estudio del proceso de gasificación empleando madera de Eucalyptus Camaldulensis como fuente de biomasa y como catalizador una Dolomita calcinada a 900°C con una proporción Ca/Mg = 1.

Se realizaron 2 tipos de experiencias: a) experiencias en batch basadas en el análisis de los productos obtenidos a partir de una cantidad determinada de madera (1 g), sometiéndola a un calentamiento programado desde 150°C hasta 800°C; b) experiencias en continuo basadas en el análisis de los productos provenientes del proceso con alimentación continua de aserrín de madera (alrededor de 35 mg/min).

En ambos casos se empleó un reactor de acero inoxidable 316 y como gas de arrastre una corriente de argón (40 ml/min) humidificado en proporciones definidas. El seguimiento se realizó por medidas de cromatografía gaseosa tomando muestras cada 30 minutos.

Las experiencias en batch permiten caracterizar los productos (fundamentalmente H₂, CO, CO₂, CH₄) provenientes de los dos procesos que tienen lugar: uno a baja temperatura (alrededor de 320°C) caracterizado por el rápido aumento de la cantidad de gases producidos y otro a alta temperatura (a partir de 600°C) que se caracteriza por un aumento gradual de los mismos. Se observó la marcada dependencia de la composición de los productos y de su volumen total con respecto a la temperatura del catalizador y al contenido de vapor de agua en el gas de arrastre.

En las experiencias en continuo se observa un comportamiento similar al de las realizadas en batch, y muestran que a 800°C el catalizador tiene una actividad constante durante períodos de por lo menos 8 horas. En el lecho catalítico se apreció depósito de carbón luego de cada ensayo, excepto cuando el gas de arrastre contenía más del 50% de agua.

ABSTRACT

The use of catalysts in biomass gasification allows to increase the whole efficiency of the process due to the lower reaction temperatures required. This paper studies the gasification of Eucalyptus Camaldulensis sawdust with a catalyst obtained from calcination at 900°C of a Dolomite whose ratio Ca/Mg = 1.

Two kinds of experiments were performed: a) batch experiments based on the analysis of gaseous products obtained from 1 gram of sawdust heated continuously from 150°C to 800°C and flowing through a catalyst bed kept at various constant temperatures; b) continuous feeding experiments based on the analysis of gaseous products obtained from a

¹ LAFIDESU - Facultad de Química

sawdust fed at about 35 mg/minute, heated at 800°C and flowing through a catalyst bed kept at the same temperature.

All experiments were done in a stainless steel 316 reactor using Argon as carrier at 40 ml/min and humidified at known levels. Analysis were performed with a Gas Chromatograph being samples taken every 30 minutes.

Batch experiments allowed to evaluate the amounts of products (mainly H₂, CO, CO₂, CH₄) that are produced due to two processes: one at low temperatures (about 320°C) showing a fast increase of the amount of gases produced and another, from 600°C on, characterized by a slow increase of that amount with temperature rise. There is a strong dependence of composition and content in the carrier Argon.

Continuous experiments showed a similar behaviour than those performed in batch at 800°C. The catalyst had a constant activity at least after 8 hours of pyrolysis. In the catalytic bed appeared a deposit of carbon after each run except when a carrier gas with 50% of water was used.

1. INTRODUCCION

En el caso de países fuertemente dependientes de las importaciones de petróleo, la transformación térmica de distintos tipos de biomasa representa una alternativa tanto para la producción de energía como para la de distintos compuestos químicos (1). A temperatura elevada y en presencia de vapor de agua, se obtienen mezclas gaseosas de alto poder calorífico debido a su contenido importante en hidrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos livianos.

El empleo de catalizadores permite mejorar el rendimiento del proceso y ajustar la composición de las mezclas gaseosas según los requerimientos de los procesos posteriores (2)(3). En este sentido, se pueden mencionar, por ejemplo, los catalizadores a base de níquel que han demostrado ser los más apropiados para la obtención de un gas con bajo contenido de metano (inferior a 3%) y otros hidrocarburos, tal como es requerido para los procesos de producción de metanol (4)(5).

Otros catalizadores han sido considerados atractivos por su bajo costo, como por ejemplo los compuestos de metales alcalino-térreos comúnmente empleados en procesos de gasificación de carbón (6). Entre ellos, la Dolomita, un mineral de carbonato de magnesio y calcio, ha demostrado tener una mayor actividad catalítica que la de sus componentes por separado (3). Una activación del mineral por calentamiento a 900°C mejora sensiblemente su comportamiento (7)(8).

En el presente trabajo se reportan los resultados de los estudios de la gasificación de madera de Eucalyptus Camaldulensis empleando Dolomita como catalizador.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Métodos Utilizados.

Los estudios fueron llevados a cabo por 2 métodos:

a) método batch, que se basa en someter un gramo de aserrín de madera a una pirólisis en presencia de agua y a temperatura programada (desde 150°C hasta 800°C), seguido de la descomposición de los productos de la pirólisis al atravesar el lecho catalítico.

b) método continuo, donde se estudian los productos de la transformación a partir de una alimentación continua de aserrín de madera.

Todas las experiencias fueron llevadas a cabo a presión atmosférica.

2.2 Montajes Experimentales.

Se utilizó un reactor tubular de 19mm de diámetro y 700mm de longitud y construido en acero inoxidable 316.

- 1- Controlador de flujo de gases
- 2- Bomba inyectora de agua
- 3- Pre calentador de gases
- 4- Horno de pirólisis
- 5- Horno de catálisis
- 6- Reactor
- 7- Lecho de aserrín de madera
- 8- Relleno de porcelana
- 9- Regulador de temperatura de horno
- 10- Lecho catalítico
- 11- Trampa fría para condensar agua
- 12- Medidor de flujo de gases
- 13- Toma de muestra para análisis
- 14- Cilindro de Argón

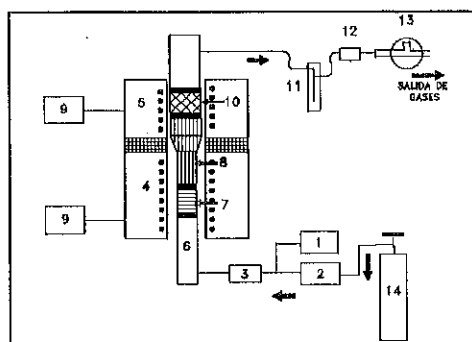


Fig. 1a - Esquema de equipo para gasificación en batch.

En el proceso batch (Fig.1a) se usaron dos hornos eléctricos, cuyas temperaturas se controlaron usando reguladores programables REX P-100 de RKC. El horno colocado en la parte inferior del reactor, se programó para calentar la zona de pirólisis a una velocidad de 2.5°C/min, donde se colocó 1 g de aserrín. El horno superior mantuvo la zona que contenía el catalizador a varias temperaturas constantes utilizando un regulador similar. En sentido ascendente se hizo pasar un flujo de argón de 40ml/min regulado por un controlador másico de flujo Aalborg AFC 2600-PRO. A esta corriente de gas se le inyectó agua en proporciones definidas por medio de una bomba de jeringa Modelo 341B de Sage Instruments y se precalentó a 100°C para

asegurar la evaporación del líquido previo a la entrada en el reactor. Los productos de salida se pasaron por una trampa fría a -5°C para condensar el agua y los productos pesados previo a la toma de muestra para el análisis por cromatografía de gases. El flujo de gases producido se midió con rotámetro y burbujímetro.

En los experimentos de alimentación continua (Fig 1b), se utilizó el mismo reactor pero un solo horno de modo que la zona de pirólisis y la de catálisis estaban a igual temperatura y se invirtió la posición de las mismas. En la parte superior del reactor se unió un alimentador de aserrín a engranaje, con un removedor en el depósito de madera; dicho depósito dejaba caer 35mg/min con variaciones inferiores al 10%. Para evitar el reflujo de gas húmedo que modificaría el régimen de alimentación del aserrín, se construyó un "by pass" de argón seco a través del alimentador. Para barrer el depósito de carbón que podría formarse en las paredes calientes del reactor, se construyó un rascador con alambre de acero que se utilizó a intervalos regulares.

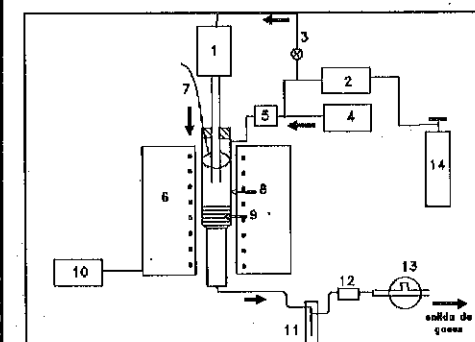


Fig. 1b - Esquema de equipo para gasificación en continuo.

- 1- Alimentador de aserrín de madera
- 2- Controlador de flujo de gases
- 3- Bypass de Ar
- 4- Bomba inyectora de agua
- 5- Pre calentador de gases
- 6- Horno de catálisis
- 7- Rascador
- 8- Reactor
- 9- Lecho catalítico
- 10- Regulador de temperatura de horno
- 11- Trampa fría para condensar agua
- 12- Medidor de flujo de gases
- 13- Toma de muestra para análisis
- 14- Cilindro de Argón

2.3 Catalizador.

El catalizador empleado es Dolomita calcinada, la cual proviene de yacimientos existentes en el departamento de Lavalleja, Uruguay, con una proporción atómica Mg/Ca = 1. En todas las experiencias se descarbonataron 8 gramos de Dolomita (10-14 DIN), in situ, en corriente de argón, mediante un tratamiento térmico a 900°C hasta constancia del flujo de gas y ausencia de dióxido de carbono a la salida del reactor. De este modo se obtiene la mezcla de los óxidos que presenta alta

actividad catalítica (7) y (8).

2.4 Madera.

La madera empleada es aserrín de Eucalyptus Camaldulensis, con tamaño de partícula entre 10 y 16 DIN. Fue analizada obteniéndose los siguientes resultados:

- * Humedad (base seca) : 10.2% de la muestra original
- * Composición en peso (base seca): carbono: 50.4%, oxígeno: 43,8%, hidrógeno: 5.4%, nitrógeno: 0.2% y cenizas: 0.2%.

2.5 Análisis de Productos.

Los productos se analizaron con un cromatógrafo Hewlett Packard 5840A, equipado con catarómetro, con argón como gas de arrastre, utilizándose dos columnas: CARBOSIEVE SII para determinar hidrógeno, monóxido de carbono, anhídrido carbónico y metano, y PORAPAK Q para determinar hidrocarburos C2-C3.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En todos los casos los productos mayoritarios son hidrógeno, monóxido de carbono, anhídrido carbónico y metano. Otros hidrocarburos, de 2 y 3 carbonos, están presentes en cantidades menores a 3%.

3.1 Experiencias en Batch.

Las experiencias en batch permitieron caracterizar 2 etapas en la pirólisis tal como se aprecia en la Figura 2:

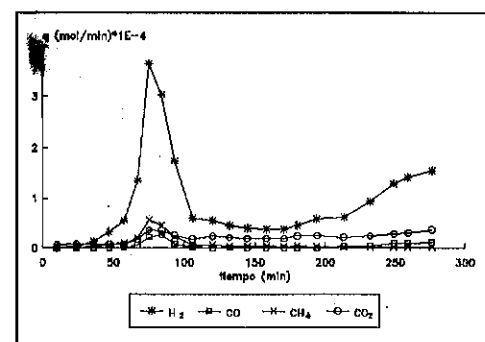
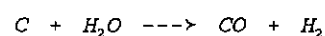


Fig. 2 - Ejemplo de la producción de gases por gramo de madera, en experimento batch.

- una a baja temperatura, con un máximo de velocidad en el entorno de 320°C en la que se degradan los distintos componentes de la madera (celulosas, hemicelulosas y ligninas).
 - una segunda etapa con aumento gradual de la velocidad a partir de 600°C en la que se gasifican residuos de alto contenido de carbono mediante la siguiente reacción con agua:



Mediante integración numérica de los valores de la Figura 2 se calcularon cantidades totales de cada uno de los gases así como el volumen total de los mismos. Estos resultados se indican en las Tablas 1 y 2 y en la Figura 3, en donde se observan los cambios debidos a la temperatura del catalizador y a la concentración de agua en el gas de arrastre.

Tabla 1 - Gasificación catalítica de Eucalyptus Camaldulensis. Influencia de la temperatura del catalizador. Porcentaje de agua=13.6%. Masa de madera = 1 gramo.

T catal. (°C)	610	645	800	820	800(*)
Vol. gases (l)	0.69	0.64	0.93	0.98	0.66
relación H ₂ /CO	21.5	20.7	3.4	3.3	0.6

(*) Experiencia realizada sin catalizador.

Tabla 2 - Gasificación catalítica de Eucalyptus Camaldulensis. Influencia del contenido de agua en el gas de arrastre. Temperatura del catalizador = 800°C. Masa de madera= 1g

% H ₂ O	0.0	6.4	13.7	25.0	40.7
Vol. gases (l)	0.74	0.98	0.93	1.25	1.22
relación H ₂ /CO	1.1	1.9	3.4	5.6	8.4

3.1.1 Influencia de la temperatura del catalizador.

En la Tabla 1 se observa que en el entorno de 600-650°C el rendimiento es bajo y los gases resultantes tienen un bajo contenido en óxidos de carbono. Ello puede explicarse por la recarbonatación de los óxidos del catalizador favorecida por las temperaturas relativamente bajas. Se deduce de lo anterior que a esas temperaturas

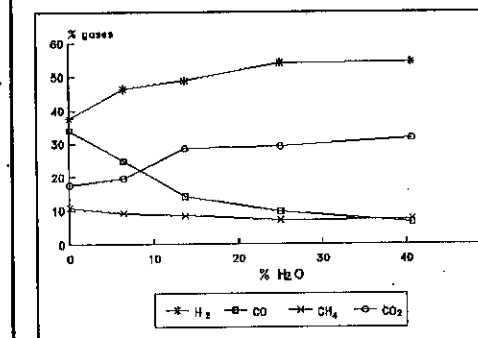


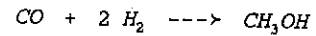
Fig. 3 - Influencia del contenido de agua en el gas de arrastre en la producción de gases.

habrá una rápida desactivación del catalizador.

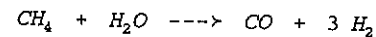
3.1.2 Influencia del contenido de agua en el gas de arrastre.

En la Figura 3 se observa que las tendencias con el aumento del porcentaje de agua son: aumento del contenido de hidrógeno y anhídrido carbónico y decrecimiento del contenido de metano y monóxido de carbono. Estos resultados son comprensibles

sobre la base de que la conversión de monóxido de carbono y agua en anhídrido carbónico e hidrógeno (water gas shift reaction) es una reacción rápida (9) y que en las condiciones de estas experiencias llega a alcanzar prácticamente el equilibrio. Dentro de este intervalo, para 6.4% de agua se obtiene una mezcla con una relación molar H₂/CO cercana a 2 tal como es requerido estequiométricamente para el proceso de síntesis de metanol



Si se tiene en cuenta el volumen total de gases creciente, el volumen de metano no varía significativamente con el cambio de humedad del argón (entre 80 y 90 μl/q). Si se comparan estos valores con el obtenido en ausencia de catalizador, y dado que son similares, se deduce una pobre acción catalítica de la Dolomita para la transformación de metano en presencia de agua mediante reacciones del tipo:



Experiencias similares realizadas con catalizadores de níquel-alúmina conducen a contenidos de metano sensiblemente menores (10).

3.2 Experiencias en continuo.

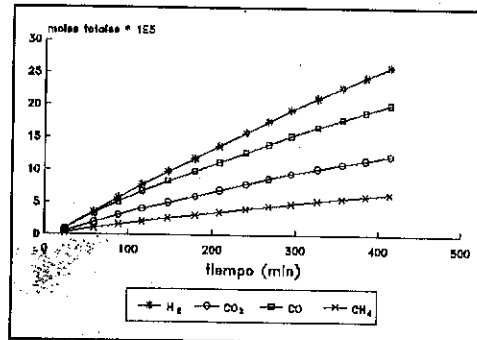


Fig. 4- Ejemplo de la producción de gases en función del tiempo para una experiencia en continuo.

constituídos mayoritariamente por naftaleno en proporciones similares a la encontrada en otros trabajos (11). Respecto a la actividad catalítica, como se ve en la Figura 4, en los períodos de tiempo empleados (6-8 horas para cada experiencia), no se observaron cambios significativos.

Tabla 3- Gasificación catalítica de Eucalyptus Camaldulensis. Influencia del contenido de agua en el gas de arrastre. Temperatura del catalizador = 800°C. Experiencias en continuo.

% H ₂ O	% gases en volumen			
	%H ₂	%CO	%CH ₄	%CO ₂
0	41.9	33.1	10.8	14.2
7.3	42.8	31.3	10.6	15.3
16.4	44.5	29.1	9.7	16.7
30	47.0	25.8	8.6	18.5
50	54.7	16.4	7.0	21.8

Una observación del catalizador luego de cada experiencia permitió apreciar la formación de depósitos de carbón; los mismos se redujeron sensiblemente al aumentar el contenido del agua en el gas de arrastre, no apareciendo depósitos para un porcentaje de agua del orden del 50%.

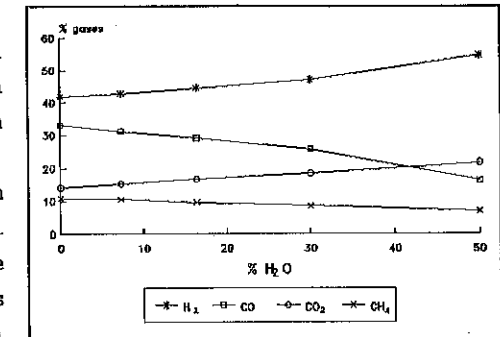


Fig. 5- Influencia del contenido de agua en el gas de arrastre en la composición de los productos.

4. CONCLUSIONES

Mediante dos métodos distintos, con equipos de pequeña escala, se ha logrado evaluar el comportamiento de un mineral de Dolomita en la gasificación de madera. Los resultados de ambos son similares. Los ensayos en continuo muestran que a 800°C la actividad catalítica se mantiene durante períodos de 6-8 horas como mínimo, no apreciándose formación de carbón en el catalizador cuando se emplea un porcentaje de agua del 50%. La mezcla gaseosa obtenida presenta un alto contenido de metano y otros hidrocarburos, lo cual la hace útil para usos energéticos. Para su empleo como Gas de Síntesis es necesario que la gasificación se realice en presencia de otros catalizadores complementarios que reduzcan el contenido en hidrocarburos.

5. BIBLIOGRAFIA

- 1 Biomass, D.O. Hall & R.P. Overend (eds) (1987).
- 2 J. Herguido, J. Corella, J.L. Rodríguez-Trujillo; Fluidization and Fluid/Particle Systems, J. Casal & J. Arnaldos (eds), 265- 271 (1990).

- 3 J. Corella, M.P. Aznar, J. Delgado, M.P. Martínez, J.L. Aragües; Catalyst Deactivation, C.H. Bartholomew & J.B. Butt (eds), 249-252 (1991).
- 4 Y. Tanaka, T. Yamaguchi, K. Yamasaki, A. Ueno, Y. Kotera; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, 225-229, (1984).
- 5 P. Corte, C. Lacoste, J.P. Traverse; J. of Anal. & Appl. Pyr., 7, 323-335, (1985).
- 6 D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, J.P. Joly, C. Salinas Martínez de Lecea; Catalysis Today, 9, 219-226 (1991).
- 7 P. Magne, A. Donnot, X. Deglise; Energy from Biomass, 3rd. Conference, W. Palz, J. Coombs & D.O. Hall (eds), Elsevier, 822-826 (1985).
- 8 K. Sjöström, G. Taralas, L. Liinanki; Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, USA, 974-986 (1988).
- 9 O. Ferretti, H. Mendiondo, J. Cendra, N. Firpo, R. Brizzi; Actas del XII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Río de Janeiro, 62-73 (1990)
- 10 J. Bussi, G. Lorenzo, A. Ono, M. Garella, W. Diano; XIX Congreso Latinoamericano de Química, Buenos Aires, Argentina (1990).
- 11 H. Aldén, B. Espenäs, E. Rensfelt; Proceedings of Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, USA (1988).

7° SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

INFLUÊNCIA DA MATÉRIA MINERAL NA REATIVIDADE DE COQUES CATARINENSES

Regina de F.P.M. Moreira¹
Eduardo Humeres²

RESUMO

Coque catarinense com 10,86% de cinzas foi submetido a subseqüentes processos de desmineralização com ácidos fortes obtendo-se amostras com 8.03, 7.16, 6.76 e 6.28% de cinzas. A superfície específica aumentou com a diminuição de cinzas. A reação de redução de SO₂ destas amostras foi estudada a 900°C num microreator de quartzo em condição diferencial. A velocidade inicial de conversão de carbono R₀ a fluxos de SO₂ maiores que 24 ml.min⁻¹ não é controlada pela difusão e é de primeira ordem com respeito à conversão de carbono. Os valores de R₀ por unidade de superfície aumentam com o teor de cinzas provavelmente pelo aumento de sítios ativos mas a distribuição de produtos não mudou. Os principais produtos foram CO₂ e S₂ que aparecem na razão 2:1, enquanto que a proporção CO₂/CO foi de 21.2, mostrando que ambos aparecem por reações diferentes. Postulou-se que a principal reação de redução de SO₂ produz CO₂ e S₂ e que o CO aparece por uma via secundária junto com COS.

ABSTRACT

Coke from Santa Catarina with an ash content of 10.86% was submitted to a sequence of demineralization processes producing samples with 8.03, 7.16, 6.76 and 6.28% ash content. The specific surface increased with decreasing ash content. The reduction of SO₂ with these samples was studied at 900°C in a quartz microreactor under differential condition. The initial rate of conversion of carbon R₀ at SO₂ flow higher than 24 ml.min⁻¹ is not diffusion controlled and is first order with respect to the carbon conversion. The values of R₀ per unit surface increased with ash content probably because the increase of active sites, but the product distribution did no change. The main products were CO₂ and S₂ that are produced in 2:1 ratio, while the ratio CO₂/CO was 21.2, showing that both are produced through different reactions. It was postulated that the main reaction of the reduction of SO₂ gives CO₂ and S₂, and that CO is produced through a secondary path along with COS.

1 - INTRODUÇÃO

Dióxido de enxofre pode ser reduzido a enxofre elementar ou sulfeto de carbono usando diversos tipos de carbono, a temperaturas superiores a 800°C.¹⁻⁴ Estas reações são particularmente interessantes para dessulfurizar gases poluentes ricos em SO₂, recuperando o enxofre na forma de produtos de interesse industrial.

As reações que ocorrem entre dióxido de enxofre e carvões aquecidos

1 Engenheira Química, M.Sc., Professora Adjunta, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina

2 Engenheiro Químico, M.Sc., Ph.D., Professor Titular, Departameto de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

produzem CO , CO_2 , COS , CS_2 , H_2S e enxofre elementar em proporção que dependem das condições da reação.⁵⁻⁸ A reação de redução de SO_2 ⁹⁻¹¹, assim como as reações de gaseificação¹²⁻¹⁴ e sulfogaseificação de carvão são influenciadas pelo conteúdo de cinzas. Particularmente os óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos parecem exercer um papel importante nas reações superficiais do carvão.¹⁶⁻¹⁹

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da diminuição do conteúdo de cinzas por desmineralização, na reatividade do coque com dióxido de enxofre.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

O coque original foi fornecido pela Carbonífera Criciúma, de Santa Catarina, foi moído e peneirado, utilizando-se a fração de granulometria -28/+32 # Tyler (0.50-0.59 mm). O dióxido de enxofre era da White Martins com 99.9% de pureza.

Desmineralização. O coque original foi submetido a tratamento com ácidos fortes para reduzir o teor de cinzas.²⁰ Para tal efeito, 70 g de coque foram adicionados a 500 ml de HCl 6N sob agitação, a 60°C, durante uma hora e então filtrado. O coque foi logo agregado agitando, a 500 ml de HF 29N, num bequer de polietileno mantendo a temperatura de 60°C, durante uma hora. Após filtração, a amostra foi misturada com 500 ml de HCl 12N, agitando por uma hora a 60°C e logo de filtrar, o coque desmineralizado foi lavado com água destilada quente até eliminação total do HCl . O coque foi então seco a 100°C na estufa. Subseqüentes tratamentos ácidos, produziram coques com teores de cinza decrescentes como aparece na Tabela I.

A superfície específica das amostras foi determinada pela adsorção de CO_2 a 25°C e calculada pelo ajuste da equação de Dubinin-Polanyi. Para efeito de comparação também foi determinada a superfície específica pela adsorção de N_2 a -196°C usando a equação de BET.²¹

Sistema experimental. Os testes de reatividade foram conduzidos no sistema experimental esquematizado na Fig.1. O sistema consistia de um

Tabela I. Características dos coques desmineralizados.

Amostra	% Cinzas	Superfície específica, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$		
		CO_2^a	N_2^b	$\text{S}_{\text{CO}_2}/\text{S}_{\text{N}_2}^c$
Coque Original	10.86	9.43	4.80	2.0
Demi I	8.03	19.35	5.04	3.8
Demi II	7.16	23.11	5.24	4.4
Demi III	6.76	25.43	5.88	4.3
Demi IV	6.28	27.25	6.11	4.5

a) Área superficial medida pela adsorção de CO_2 à temperatura ambiente, calculada pela equação de Dubinin-Polanyi; b) área superficial medida com N_2 à temperatura do nitrogênio líquido, calculada pela equação de BET; c) razão das superfícies específicas medidas com CO_2 e com N_2 .

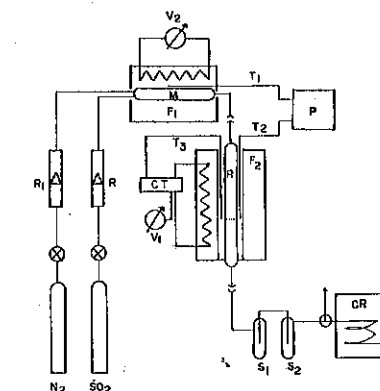


Figura 1. Sistema de reação; R_1 , R_2 , Rotômetros; M, misturador; V_1 , V_2 , variáveis; T_1 , T_2 , T_3 , Termopares; P, pirômetro multicanal; R, reator; F_1 , F_2 , fornos; CT, controle de temperatura; S_1 , S_2 , condensadores de enxofre; CR, cromatógrafo.

microreator de quartzo aquecido por um forno elétrico onde o SO_2 era injetado, logo de passar por um misturador para preaquecimento, a vazão constante. O enxofre elementar produzido era condensado à saída do reator a temperatura ambiente e os demais produtos gasosos (CO , CO_2 , COS , CS_2 , H_2S) eram analisados periodicamente num cromatógrafo gasoso, usando uma coluna Porapak-Q (6 ft, 3/16" diâmetro) e uma coluna PM-5A (6 ft, 3/16" diâmetro). O enxofre elementar produzido e a conversão de carbono foram calculadas indiretamente a partir do balanço de massa.

Em todas as experiências, 3 g da amostra eram aquecidas durante 3 horas em atmosfera de nitrogênio a 900°C para padronizar a estrutura inicial de coque e eliminar gases ou impurezas adsorvidas. Após o pré-tratamento ajustava-se a temperatura às condições da experiência interrompia-se o fluxo de nitrogênio e iniciava-se o fluxo de SO₂. Periodicamente os gases produzidos eram analisados no cromatógrafo.

Cinética. A reatividade do carbono pode ser calculada da eq. 1, onde m_t é a massa do carbono no tempo t e a conversão do carbono x_c .

$$R = - \frac{1}{m_t} \frac{d m_t}{dt} \quad (1)$$

pode ser calculada pela eq. 2, sendo m_0 a massa inicial. Substituindo

$$x_c = 1 - \frac{m_t}{m_0} \quad (2)$$

na eq. 1 resulta a eq.3.

$$R = \frac{1}{1-x_c} \frac{d x_c}{dt} \quad (3)$$

A temperatura constante e na ausência de catálise, a velocidade da reação é função da concentração dos reagentes. Assumindo uma dependência de primeira ordem com respeito à "concentração" de carbono C_c , interpretada como a concentração de sítios ativos por unidade de superfície, e considerando que o fluxo de SO₂ assegura uma concentração em excesso, a velocidade de conversão do carbono é de pseudo primeira ordem (eq. 4),

$$R = \frac{1}{1-x_c} \frac{d x_c}{dt} = k C_c \quad (4)$$

sendo k a constante de velocidade de pseudo primeira ordem, que depende da pressão parcial de SO₂ segundo a ordem que lhe corresponda.

A relação entre a conversão x_c e a concentração de sítios ativos não é conhecida e a eq. 4 não pode ser integrada para determinar a constante de velocidade k . Entretanto pode-se calcular a reatividade inicial R_0 quando a conversão $x_c \rightarrow 0$ e conseqüentemente $C_c \rightarrow C_0$, onde C_0 é a concentração inicial de centros ativos de carbono.²² Neste caso R_0 é a velocidade inicial de conversão (eq. 5) e pode ser determinada da inclinação inicial do plote x_c versus tempo.

$$R_0 = \left[\frac{d x_c}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = k C_0 \quad (5)$$

Em geral, tomava ao redor de duas horas para o reator entrar em regime estacionário, após o começo do fluxo de SO₂. Na Fig.2 mostra-se

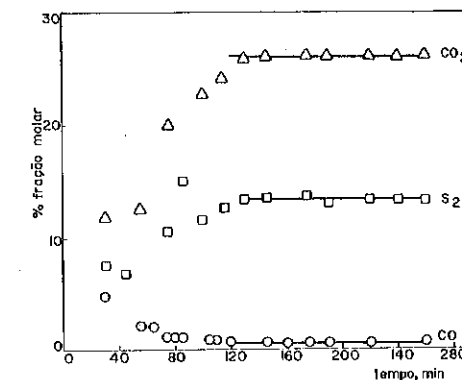


Figura 2. Distribuição de produtos para a reação do coque original com SO₂ a 900°C, calculado pelo balanço de massa; $p_{SO_2} = 1$ atm, fluxo 30 ml.min⁻¹; massa inicial de coque = 6.00 g; fração molar de COS e H₂S foi menor do que 0.5%; SO₂ nos produtos foi ao redor de 70%.

a distribuição de produtos para uma corrida típica. Os principais produtos foram sempre CO₂, enxofre elementar calculado como S₂, e CO. Os outros produtos (COS e H₂S) eram menores de 0.5% em fração molar. Em todas as experiências o reator trabalhou como reator diferencial com uma conversão de SO₂ ao redor de 70%.

Durante o período pré-estacionário observou-se uma conversão de carbono da ordem de 5% e a reatividade R_0 era calculada uma vez atingido o período estacionário para uma faixa de conversão de carbono de 10% (Fig. 3).

Plote de Arrhenius. Segundo a análise anterior, a constante de velocidade k contém o termo de concentração de SO₂ elevado a uma ordem

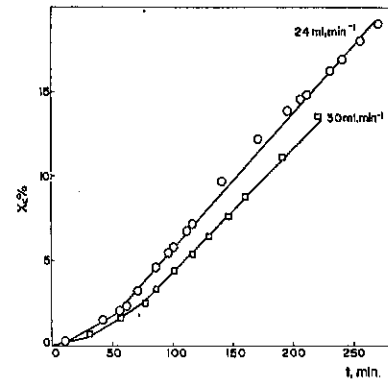


Figura 3. Conversão de carbono em função do tempo para a reação de coque original com diferentes fluxos de SO₂ a 900°C.

não conhecida ($k = k_0 [SO_2]^n$). Plotes de Arrhenius obtidos de $\ln R_0$ vs $1/T$, fornecem valores de E_a mas os interceptos são funções complexas do fator de frequência A com os termos que determinam a concentração de SO₂ e sua ordem de reação e a concentração dos sítios reativos do carbono (eq. 5).

$$\ln R_0 = (\ln A + \ln [SO_2]^n [C_c]) - \frac{E_0}{RT} \quad (6)$$

3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito do fluxo de SO₂. Para assegurar que a reatividade medida não é a etapa controlada pela difusão, estudou-se em primeiro lugar a dependência de R_0 com respeito ao fluxo de SO₂ (Fig. 4). A reatividade aumentou a fluxos baixos até um máximo a 24 ml.min⁻¹, indicando que a valores menores a reação do carbono é controlada pela difusão na camada gasosa ao redor da partícula. A valores de fluxo maiores, a reatividade do carbono diminuiu como espera-se de uma reação sólido-gás. Em toda a faixa de fluxo estudada, o SO₂ esteve em excesso, mostrado pela composição dos gases efluentes do reator.

Assumindo que a concentração de sítios ativos de carbono C_c é proporcional a massa m_t num tempo t , a ordem da reação com respeito a C_c foi calculada do plote de $\log R$ vs. m_t , segundo a eq. 7, onde p é

$$\log R = \frac{1}{1-x_c} \frac{\Delta X_c}{\Delta t} = \log(k p^n) + n \log m_t \quad (7)$$

a constante de proporcionalidade. Os plotes foram lineares e forneceram n , a ordem da reação, do coeficiente angular (Fig. 4). Pode se observar que n passa a ser unitaria a partir de fluxos de 30 ml.min⁻¹

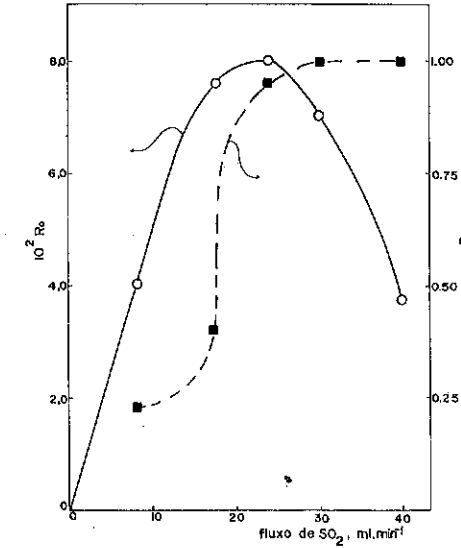


Figura 4. Reatividade do coque original com respeito ao fluxo de SO₂ ($p^3_{SO_2} = 1$ atm), a 900°C; n , ordem da reação com respeito a concentração de sítios ativos do carbono.

Reatividade de coques desmineralizados. As medidas foram realizadas a 900°C e os resultados aparecem na Tabela II, onde se observa que a reatividade do coque original é menor do que a dos coques desmineralizados. Entretanto, quando a reatividade é expressa como reatividade específica (por unidade de superfície), esta última aumenta com o teor de cinzas. O processo de desmineralização aumenta a superfície específica do coque (Tabela I) e este aumento passa a ser determinante da reatividade. A superfície específica medida a -196°C (N₂) é

Tabela II Reatividades de coques desmineralizados com respeito à SO_2 .^a

%Cinzas	$10^2 R_0, \text{min}^{-1}$	$10^2 R_{esp}, \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	
		N_2	CO_2
10.86	4.82	1.76	0.75
8.03	8.63	1.71	0.45
7.16	6.91	1.32	0.30
6.76	6.46	1.08	0.25
6.28	5.79	0.95	0.21

a) A 900°C ; $P_{\text{SO}_2} = \text{atm}$, fluxo de $\text{SO}_2 = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; massa do sólido: 6.00 g.; b) Constante de velocidade R_0 corrigida com respeito à superfície específica medida com N_2 ou com CO_2 .

menor que a 25°C (CO_2) possivelmente devido à diminuição da porosidade, de forma que a superfície a 900°C deve ser muito maior. Se considerarmos a razão das superfícies específicas medidas com CO_2 e N_2 (Tabela I) observamos que ela aumenta na medida que a desmineralização diminui o teor de cinzas, sugerindo que a porosidade aumenta nesse sentido, portanto a seqüência de reatividades específicas obtidas com os valores a -196°C e 25°C deve manter-se a 900°C porque as superfícies específicas devem tender a aumentar mais rapidamente a menores teores de cinzas.

Para os coques com 10.86% de cinzas (coque original) e 6.76% (demi III), foram calculados os plotes de Arrhenius na faixa de $800\text{--}1050^\circ\text{C}$ (Fig. 5). Observa-se que as energias de ativação são muito parecidas, sendo o $\ln A_{ap}$ (A_{ap} : fator de frequência aparente) quem determina a maior reatividade do coque original. A eq. 6 mostrou que $\ln A_{ap}$ contém um termo que depende da concentração de SO_2 e sua ordem de reação e a concentração dos sítios ativos do coque. Assim é possível que o coque com maior conteúdo de cinzas seja mais reativo como consequência da maior concentração de sítios ativos produzidos pelos sais que originam as cinzas.

Distribuição de produtos. Uma importante informação sobre o mecanismo da reação pode ser obtida da análise dos produtos (Tabela III). Não foi detectado CS_2 em nenhuma das experiências.

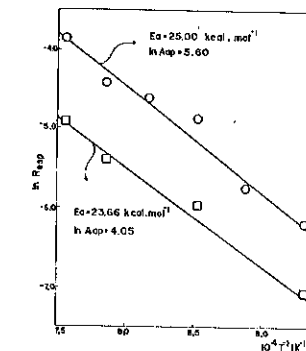


Figura 5. Plote de Arrhenius para a reação de coques com diversos conteúdos de cinzas, com SO_2 ; $P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ atm}$; fluxo $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; massa 6.00 g; R_{esp} , reatividade corrigida com respeito a superfície específica medida com CO_2 ; coque original (10.86% de cinzas); demi III (6.76% de cinzas).

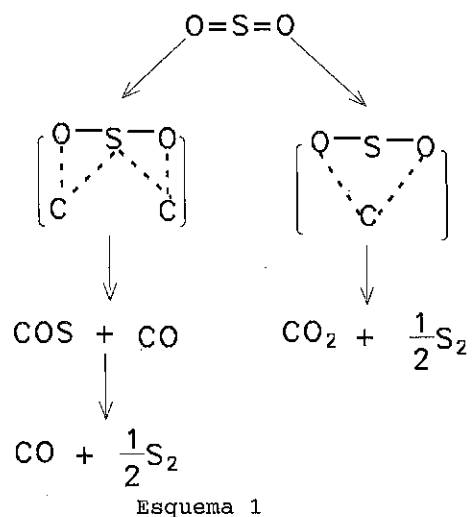
Tabela III Distribuição de produtos na reação de coques desmineralizados com SO_2 .^a

% Cinzas	% fração molar		
	CO_2	CO	S_2
10.86	21.98	0.71	10.80
8.03	27.22	2.35	16.32
7.16	23.86	1.25	11.93
6.76	23.11	0.59	14.12
2.28	22.74	0.69	16.06
Média	23.78 ± 1.41	1.12 ± 0.55	13.85 ± 1.98

a) A 900°C ; $P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ atm}$, fluxo de $\text{SO}_2 = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; massa do sólido: 6.00 g; fração molar de COS e H_2S , menor de 0.5%; SO_2 nos produtos, ao redor de 70%.

Este resultado era esperado para um reator diferencial onde a velocidade espacial é alta. O CS_2 é seguramente formado numa reação consecutiva a partir de S_2 .^{1,10,11} O H_2S é um subproduto de uma reação secundária e aparece a fração molares menores que 0.5%, igual que o COS . Porém, este último composto deve ser intermediário na redução e a pequena concentração estacionária sugere que a velocidade de decomposição deve ser maior que sua formação.

Na Tabela III, as concentrações de CO_2 , CO e S_2 aparecem como independentes do conteúdo de cinzas. Claramente os dois produtos principais são CO_2 e S_2 , enquanto que o CO e COS são produtos secundários ou intermediários em reações consecutivas. Outra informação importante da composição de produtos é que a reação de Boudouard não é uma etapa importante no mecanismo, e que a proporção de CO_2 com respeito ao CO , é cineticamente determinada. O valor da constante de equilíbrio para essa reação a 900°C é $K_e = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}} \approx 0.45$, mas a proporção CO_2/CO nos produtos é 21.2 e a proporção CO_2/S_2 é aproximadamente 2, considerando o erro experimental. No Esquema 1 trata-se de racionalizar estes resultados. A adsorção de SO_2 sobre o



o coque produz dois tipos de adsorbato que se fragmentam em forma diferente. A principal reação produz CO_2 e S_2 na proporção 2:1 sendo de primeira ordem com respeito à conversão de carbono. Uma reação secundária produz COS e CO . Por sua vez o COS fragmenta-se em CO e S_2 . Assim CO aparecerá a concentrações maiores que COS (observado experimentalmente). Tanto o CO como o CO_2 devem aparecer por rotas de diferentes porque a proporção de CO_2 / CO é muito maior que o esperado do equilíbrio de Boudouard. É possível que um adsorbato de SO_2 comum possa se decompor para uma via ou outra, mas no momento não é possível decidir entre ambas alternativas. A fragmentação do SO_2 sobre a superfície de carbonos tem sido proposta que gera como intermediários SO e $\text{C}-\text{O}$,^{23,19} ainda que não existem evidências experimentais de tais

intermediários. Por outro lado, os resultados e proposta mecanística deste trabalho são perfeitamente compatíveis com a literatura.¹¹

Agradecimentos.

Agradecemos à FINEP o financiamento parcial deste trabalho.

Referências:

- 1- BLACKWOOD, J.D. & McCarthy, D.J.; The Kinetically effective stoichiometry of reactions in the carbon sulfur dioxide system, *Aust. J. Chem.*, **26** : 723-731, 1973.
- 2- BLOMSTER, D. & Taskinen, P.; Reactions between solid carbon and gaseous sulphur dioxide at elevated temperatures, *Trans. Inst. of mining and Metall./Sec "C"*, **86**, set/1977.
- 3- LEON, A.M., Autothermal process for the production of carbon disulfide and hydrogen sulfide. United Patent, 4,695, 443, Sep. 22, 1987.
- 4- BALDWIN, A.C.; Heterogeneous reactions of sulfur dioxide with carbonaceous particles, *Int. J. of Chem.*, **14** : 269-277, 1982.
- 5- BISWAS, A.K. et alii, Studies on the reduction of SO_2 over hot carbon surface, *Indian J. Technology*, **12** : 161-166, 1974.
- 6- WALKER, P.L. Jr. & Klinzing, G.E., Equilibrium of the direct reduction of sulfur dioxide by coal, *Fuel*, **63**(10) : 1450-1454, 1984.
- 7- PANAGIOTIDIS, T. et alii, Structural changes of an anthracite char during the reaction with sulfur dioxide, *Carbon*, **26** (1) : 89-95, 1988.
- 8- JOSÉ, H.J.; Estudos da redução de dióxido de enxofre sobre coque catarinense aquecido ao rubro. Tese de Mestrado. UFSC. 1984.
- 9- RATCLIFFE, C.T. & Pap, G.; Chemical reduction of sulfur dioxide to free sulphur with lignite and coal. 1. Stead-state reaction chemistry and interaction of volatile components, *Fuel*, **59**(4) : 237-243, 1980.
- 10- RATCLIFFE, C.T. & Pap, G.; Chemical reduction of sulphur

- dioxide to free sulphur with lignite and coal 2. Kinetics and proposed mechanism, Fuel, 59 (4): 244-248, 1980.
- 11- PANAGIOTIDIS, T.; et alii; Kinetics of the reduction of sulphur dioxide using anthracite, Erdöl und kohle-Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff chemie, 41(6): 239-246, 1988.
- 12- KYOTANI, T. et alii, A TDP study of coal chars in relation to the catalysis of mineral matter, Fuel, 65(10): 1466-1469, 1985.
- 13- KÜHN, L. & Plogman, H.; Reaction of catalysis with mineral matter during coal gasification, Fuel, 62(2): 205-208 (1983).
- 14- PERALBA, M.C.R. et alii, Reatividade de um carvão redutor. Efeitos de aditivos, granulometria e cinzas, Metalurgia - ABM, 36 (271):282-374, 1980.
- 15- MOREIRA, R.F.P.M.; Catálise da reação de formação de sulfeto de carbono. Tese de Mestrado, UFSC, 1987.
- 16- MIMS, C.A. & Pabst, J.K., Role of surface salt complexes in alkali-catalysed carbon gasification, Fuel, 62 (2): 176-179, 1983.
- 17- HSHIEH, F.Y. & Richards, G.N., Factors influencing chemisorption and ignition of wood chars, Comb. & Flame, 76: 37-47, 1989.
- 18- RADOVIC, L.R. et alii, Effect of lignite pyrolysis conditions on calcium oxide dispersion and subsequent char reactivity, Fuel, 62(2): 209-212, 1983.
- ABRAMOWITZ, H. et alii, Kinetics of the reaction of sulfur dioxide with carbon, Carbon, 14 : 84-86, 1976
- 20- THOMAS, H. & WALKER, P. L.; Catalysis of lignite char gasification by exchangeable calcium and magnesium, Fuel, 63(9) : 1214-1220, 1984
- 21- KARR, C.; Analytical Methods for coals and coal products, Academic Press, New York, 1978, V.1.
- 22- RADOVIC, L.R. et alii, Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars, Fuel, 62(7):849-856, 1983.
- 23- MACAK, V.J. & Pick, P. Untersuchung des reaktionssystems $C_{(s)} + SO_{2(g)}$. Erdöl und kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff - chemie, 26(6):345, 1973.

ESTUDO DA NUCLEAÇÃO DE ZEÓLITA Y POR PROPRIEDADES TEXTURAIAS

- José Marcos Moreira Ferreira ¹
- Jorge Gusmão ¹
- Luiz Fernando de Souza Alvaro ¹
- Maria Gabriela S. S. Affonso ²
- Felipe Schlemm ²
- André Telles Ribeiro ²

RESUMO

Estudamos a atividade, ao longo de sua vida útil, dos núcleos primários de cristalização da NaY. Esta atividade foi avaliada em função de seus efeitos sobre o tempo de cristalização e propriedades texturais da NaY. Demonstramos que os núcleos passam pelos períodos de ativação, maturação e aglomeração. A ativação é um período de crescimento do número de núcleos e de formação de espécies moleculares que orientarão a síntese, seletivamente, para a fase NaY. A maturação é marcada pela constância do número e estado químico dos núcleos, enquanto que no período final da vida útil estes aglomeram, reduzindo a atividade global.

ABSTRACT

We have studied the activity and stability of primary nuclei in the synthesis of NaY, evaluating their effects on crystallization time and textural properties of the final NaY. We have demonstrated the occurrence of three periods: activation, maturation and agglomeration. Activation is characterized by the growth in the number of nuclei and by the formation of molecular species that will selectivity direct the synthesis to the NaY phase. Maturation, on the other hand, is characterized by the constancy in the number and the chemical state of nuclei, whereas an agglomeration mechanism reduces the global activity and determines the end of the nuclei active lifetime.

1. INTRODUÇÃO

Zeólitas são geralmente cristalizadas pelo aquecimento de suspensões alcalinas de aluminossilicatos, e este processo é controlado pela composição do gel e pelas condições de

1 2

¹ Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. - Gerência de Tecnologia e Serviços Técnicos
² Escola de Química / UFRJ

agitação [1]. A zeólita Y, entretanto, só é cristalizada como fase pura na ausência de agitação. Esta pureza da fase também exige a adição de núcleos primários [2], ou o envelhecimento do gel a baixa temperatura [3,4].

Em publicações anteriores [5,6] demonstramos que o processo de síntese de NaY em estudo é bem dividido em nucleação, crescimento dos cristais e terminação.

Demonstramos que a adição de núcleos primários conduz a tempos de indução bastante reduzidos, durante os quais o hidrogel inicial se transforma no verdadeiro precursor amorfo da zeólita. Propusemos um modelo cinético para a etapa de crescimento dos cristais, baseado na hipótese de que a taxa de variação da cristalinidade era diretamente proporcional à área dos cristais. A energia de ativação obtida deste modelo cinético foi de 50 KJ/mol. Demonstramos que a medida de propriedades texturais por adsorção de nitrogênio acompanha a cinética de cristalização com maior precisão que a DRX, sendo capaz de detectar o início da síntese em amostras que estão abaixo do limite de detecção da DRX. Por fim, caracterizamos a fase de terminação, e as propriedades físico-químicas e texturais da NaY final.

No presente trabalho, estudamos a etapa de nucleação quanto à estabilidade e atividade dos núcleos primários. A natureza química, estabilidade e mecanismo de atuação destes núcleos primários ainda não são bem conhecidos [7], portanto, suas propriedades serão estudadas indiretamente, pelo efeito sobre o tempo de cristalização, o diâmetro dos cristallitos, propriedades texturais e morfológicas dos agregados de NaY, estabilidade hidrotérmica e pureza de fases.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntese do NaY

A mistura contendo os núcleos primários, e o hidrogel precursor da NaY foram preparadas de acordo com os procedimentos e condições descritas por Ferreira et al. [5,6].

A cristalização do hidrogel precursor foi realizada a 100°C, sendo a mistura de cristalização distribuída em pequenos frascos de polipropileno. As amostras recolhidas ao longo do tempo foram filtradas, lavadas com água a 70°C, e secas a 120°C por uma noite. Para cada síntese, se obteve a curva de evolução da cristalinidade (DRX) com o tempo de modo a se determinar o tempo de cristalização com precisão. Este foi utilizado como medida do nível de atividades dos núcleos primários.

2.2. Difração de Raios-X (DRX)

Objetivo: determinar a cristalinidade das amostras, o tamanho do cristalito e a porcentagem de impureza da fase sólida durante o processo de cristalização.

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

O preparo das amostras e as condições de análise estão descritas por Ferreira [5,6].

2.3. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Objetivo: determinar a composição química da fase sólida durante o período de cristalização.

Utilizou-se um espectrômetro dispersivo Philips PW-1404, com tubo gerador de raios-X de Cr, controlado por um microcomputador através de software X40, fornecido pela Philips. A contagem dos pulsos foi feita por um detector proporcional de fluxo, utilizando a mistura P10 (10% de metano em argônio).

O preparo das amostras e as condições de análise são descritas por Ferreira [5,6].

2.4. Adsorção de N_2

Objetivo: determinar o volume de microporos e a área externa ou de mesoporos.

As medidas de adsorção de N_2 foram executadas no A.S.A.P. 2400 da Micromeritics. O pré tratamento aplicado as amostras foi 300°C sob vácuo de 10^{-4} torr, durante três horas. As isotermas de adsorção de N_2 na temperatura de N_2 líquido foram obtidas com oito pontos na região de P/P_0 0,08 a 0,72.

Para obter os valores do volume de microporos e área externa, foi aplicado o método de t-plot (Harkins & Jura) [8,9].

2.5. Espalhamento de Laser

Objetivo: determinar a distribuição do tamanho de partículas.

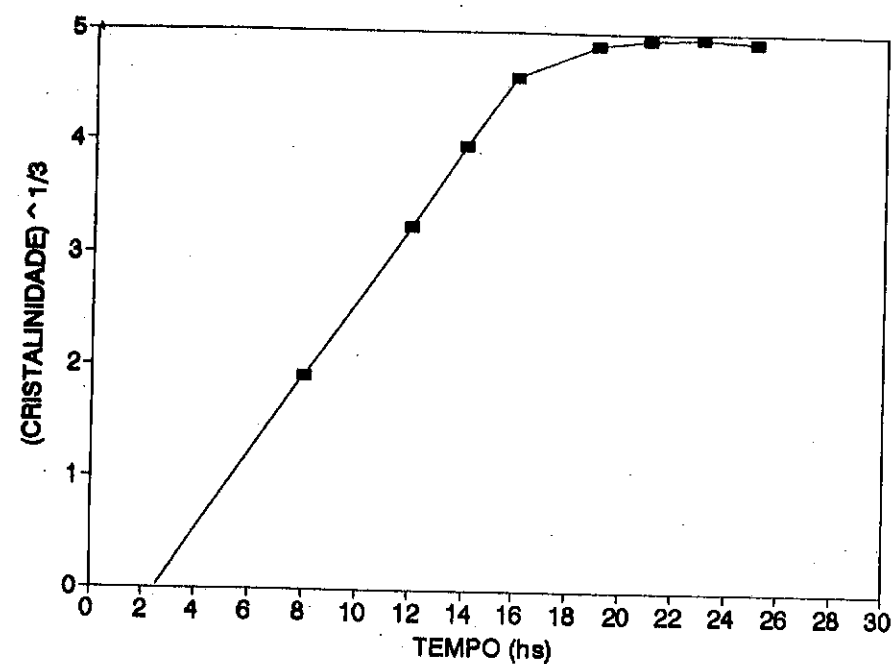
Utilizou-se um analisador de partículas marca Malvern, série 2600. A suspensão é analisada a temperatura ambiente, sendo iluminada por um fecho de raios laser com 9 mm de diâmetro, comprimento de onda $\lambda=633\text{nm}$ e potência de 2 mW. Depois de espalhados, os raios são focalizados sobre o detector por uma lente convergente, com distância focal de 63 mm, capaz de classificar partículas na faixa de 1,2 a 118 μm .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Curva de Cristalização

A figura 1 exemplifica uma curva de cristalização da NaY, aplicando o modelo cinético desenvolvido por Ferreira et al. [5]. Observamos um trecho linear entre 2,5 e 16 h, correspondente ao crescimento dos cristais. O período anterior, de 0 a 2,5 h, é o tempo de indução. Acima de 16 h há um desvio da linearidade pelo término da cristalização.

Curvas de cristalização semelhantes foram determinadas ao longo da vida útil dos núcleos primários. Destas curvas obtivemos o tempo de indução, interseção do trecho linear com o eixo do tempo, e o tempo de cristalização, tempo necessário para a cristalinidade atingir 95 %.



3.2. Atividade e estabilidade dos núcleos primários

A tabela 1 registra, para cada idade dos núcleos primários, medidas indiretas da atividade: tempo de cristalização, diâmetro dos cristalitos, pureza de fase (%Y, %S).

Consideramos idade dos núcleos o tempo decorrido do preparo, conforme descrito por Ferreira et al. [5,6], e a adição desses à mistura de cristalização.

Os tempos de cristalização indicam que a vida útil dos núcleos pode ser dividida em três períodos distintos:

- i - de 10 a 100 horas, aproximadamente - $t_c = 24$ h.
- ii - de 100 a 1400 horas - $t_c = 16 - 19$ h.
- iii - acima de 1400 horas - $t_c > 24$ h.

Os tempos elevados de cristalização do primeiro período indicam baixa atividade dos núcleos. Devemos notar que o diâmetro dos cristalitos da NaY final foi sendo, progressivamente, reduzido de 75 nm até atingir, no segundo período, um valor estável de 52 a 55 nm. Como a massa de NaY obtida em cada síntese é constante, a redução do diâmetro dos cristalitos está, necessariamente, associada ao aumento do número de núcleos primários. Em particular, para núcleos com apenas 10 hs não só o número de núcleos é restrito, como as espécies moleculares formadas ainda não conseguem direcionar a síntese exclusivamente para a fase NaY. Desta forma, obtém-se quantidade apreciável de fase NaS. O menor volume de microporos desta amostra também indica menor formação de fase Y.

Idade dos núcleos (h)	10	20	36	132	324	728	1040	1375	2148
Tempo de Cristalização (h) *	24	24	24	17	19	16	16	18	27
Diâmetro dos cristalitos (nm)	75	64	60	52	55	55	52	54	55
Diâmetro dos agregados (μm)	5.9	10	6.9	5.0	13	16	15	13	12
Pureza de fase Y (%NaY)	83	96	98	105	100	103	97	104	97
Teor de fase S (NaS)	>25	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O (%)	12.20	12.30	12.75	12.59	12.74	12.41	12.59	12.15	12.51
SiO ₂ (%)	67.24	67.02	67.00	66.94	66.80	67.28	67.21	67.70	66.93
Al ₂ O ₃ (%)	20.63	20.68	20.20	20.42	20.34	20.43	20.22	20.20	20.50
Volume de microporos (ml/g)	0.28	0.32	0.34	0.33	0.35	0.35	0.34	0.34	0.36
Área meso (m ² /g)	6.9	7.2	5.4	6.9	7.2	6.5	8.0	6.8	9.0

tabela 1 - Evolução da atividade dos núcleos primários ao longo do tempo

* - corrigido para composição final da NaY constante (Si/Al = 2.75) por ajuste logarítmico dos dados.

O diâmetro dos agregados segue tendência oposta ao diâmetro dos cristalitos: aumentou de 6 - 10 μm do primeiro período para 13 - 16 μm no segundo período. Os agregados do hidrogel amorfo precursor da NaY se fragilizam ao se transformarem em agregados de cristalitos de NaY, mais densos que a fase amorfa original. Por este mecanismo de cristalização, quanto maior o diâmetro dos cristalitos, maiores serão as fragilizações entre os cristalitos, que conduzirão à redução de diâmetro médio dos agregados.

O terceiro período é caracterizado pelo crescimento do tempo de cristalização. A aglomeração de núcleos primários, acarretando diminuição de sua população, e consequente perda de atividade global, pode explicar esta terceira fase. Devemos observar, entretanto, que a redução de atividade não é acompanhada pela perda de seletividade da síntese em relação à formação de NaY, ou seja, não se forma NaS. Desta forma, a aglomeração não modifica o poder direcionador dos núcleos.

4. Conclusão

Demonstramos, neste trabalho, que os núcleos primários de cristalização da NaY, para o processo de síntese descrito por Ferreira et al. [5,6] apresentam a seguinte evolução:

- Ativação - 10 a 100 horas - Corresponde à formação de espécies moleculares capazes de direcionar a síntese à NaY. O aumento da densidade numérica dos núcleos é refletido no diâmetro dos cristalitos e este, na distribuição de tamanho dos agregados de NaY.
- Maturação - 100 a 1400 horas - Corresponde ao período em que o número e espécie dos núcleos se mantêm constantes. O tempo de cristalização e o diâmetro de cristalito estabilizam em patamares inferiores ao período de ativação.
- Aglomeração - Acima de 1400 horas - Corresponde à perda de atividade dos núcleos por aglomeração destes.

5. Referências Bibliográficas

1. S. Kasahara, K. Itabashi e K. Iganva, "Clear Aqueous Nuclei Solution for Faujasite Synthesis", Stud. Surf. Sci. Catal. - Nev Dev. in Zeol. Sci. and Tecnology - 7th ICZ, Tokyo, 185-192, 1986;
2. H. Kacirek e H. Lechert, "Investigation on the growth of Zeolite type NaY", The Journal of Physical Chemistry, 79, No. 15, 1589-1593, 1975;
3. D. W. Breck e E. M. Flanigen, "Molecular Sieves", R. M. Barrer, London, 1968;
4. J. D. Cook e R. W. Thompson, "Modeling the effect of Gel Aging", Zeolites, 8, 322-326, 1988;
5. J. M. M. Ferreira, J. Gusmão, L. F. Álvaro, M. S. Barboza, Y. L. Lam, O. Chamberlain, E. F. Souza Aguiar e M. J. B. Cardoso, "Cinética de Cristalização de Faujasitas.", Anais do 6^o Seminário Brasileiro de Catálise, 38-49, Salvador, 1991;
6. J. M. M. Ferreira, J. Gusmão, L. F. Álvaro, E. F. Souza Aguiar e M. A. I. Duarte, "Evolução das Propriedades Texturais do Hidrogel durante a Cristalização de Faujasitas", Anais do XIII Simpósio Iberoamericano de Catálise, 1992;
7. C. J. J. den Ouden e R. W. Thompson, "Analysis of Zeolite Crystallization Using the "Crystalization Curve", Ind. Eng. Chem. Res., 31, 369-373, 1992;
8. S. J. Gregg e K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", London, Academic Press, 1982;
9. J. A. Cape e C. L. Kibby, "on the Meaning of Surface Area Measurements for Microporous Materials", J. Coll. Int. Sci., 138, 515-520, 1990.

ROTAS REACIONAIS NA REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO ALDÓLICA DA ACETONA SOBRE ZEÓLITAS BÁSICAS

. Cláudia de Oliveira Veloso¹
 . Júlio Carlos Afonso²
 . José Luiz Fontes Monteiro³
 . Eduardo Falabella Souza-Aguiar⁴

Resumo

Os produtos obtidos através da reação de condensação aldólica da acetona foram analisados pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os catalisadores utilizados foram zeólitas do tipo faujasitas com diferentes razões sílica/alumina, X e Y, sob a forma sódica e trocadas com o cátion cério. Estes catalisadores com diferentes características ácido/básicas produziram distribuições diferentes de produtos. O aumento da basicidade proporcionado pela menor razão sílica/alumina e pelo aumento do teor de cério favoreceu a hidrogenação do óxido de mesitila e da isoforona a metilisobutilcetona e a 3,3,5-trimetilciclohexanona, respectivamente, e também favoreceu a aromatização da isoforona a dimetilfenóis e a 2,3,5-trimetilfenol. Tais resultados sugeriram rotas para a reação de condensação aldólica de acetona sobre zeólitas básicas.

Abstract

The reaction products of acetone aldol condensation were analysed by gas chromatography/mass spectrometry. The catalysts used were faujasite zeolites with different silica/alumina ratios, X and Y, in both sodium and cesium-exchanged forms. These catalysts had different acid/basic properties and produced different products distributions. The increase in basicity due to lower silica/alumina ratios and to cesium content increase favoured mesityl oxide and isophore hydrogenation to methylisobutylketone and 3,3,5-trimethylcyclohexanone, respectively, and also favoured isophorone aromatization to dimethylphenol and 2,3,5-trimethylphenol. Such results suggested the pathways for the aldol condensation of acetone over basic zeolites.

1. INTRODUÇÃO

A reação de condensação aldólica de aldeídos e cetonas (1) é largamente utilizada em sínteses orgânicas, principalmente devido à formação de ligações C-C. Essa reação é tipicamente catalisada por bases, podendo também ocorrer em meio ácido. Os produtos formados são β -hidroxialdeídos e β -hidroxicetonas que desidratam facilmente formando um aldeído ou uma cetona α,β insaturados.

- 1 Eng.^a Química, aluna de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ
- 2 Eng.^o Químico, D.Sc., Professor Adjunto, Dep. Química Analítica, IQ/UFRJ
- 3 Eng.^o Químico, D.Sc., Professor Titular, PEQ/COPPE/UFRJ
- 4 Eng.^o Químico, D.Sc., Químico de Petróleo, CENPES/PETROBRÁS

Quando a reação ocorre sobre catalisadores ácidos, além dos produtos já mencionados, prevalecem outros compostos alifáticos e aromáticos.

A primeira etapa da condensação aldólica da acetona (2), quando em meio básico (3,4), é a formação da diacetona álcool, que rapidamente é desidratada formando óxido de mesitila. Segue-se, então, a formação dos trimeros 2,4-dimetilhepta-2,4-dien-6-ona (trímero 1), forona (trímero 2) e 4,4-dimetilhepta-2,6-diona (trímero 3). Através de reações 1,6-aldólicas e 1,6-de Michael internas, os trimeros 1 e 2 formam a isoforona enquanto o trímero 3 forma o 1,2,5-trimetilbenzeno. Condensações aldólicas posteriores entre a acetona e a isoforona resultam nas isoxilitonas. Adições de Michael da isoforona e do óxido de mesitila seguidas de perda de metano foram as tetralonas.

A condensação aldólica da acetona sobre catalisadores ácidos (5) também começa com a formação da diacetona álcool, que em seguida se decompõe em isobuteno e ácido acético. O isobuteno é o principal produto da catálise ácida, enquanto o ácido acético não é detetado com facilidade pois se decompõe sob as condições reacionais. Outros produtos finais são compostos aromáticos (alquilbenzenos) e alifáticos oriundos da oligomerização do isobuteno. Os sítios ácidos também favorecem a aromatização da isoforona formando xilenóis, principalmente o 3,5-xilenol.

A complexidade da mistura de produtos finais é decorrente das rotas competitivas de adição-desidrogenação, ciclização, aromatização e craqueamento. Utilizando catalisadores e condições de reação adequadas, as etapas individuais podem ser, pelo menos parcialmente, separadas, permitindo uma investigação das relações entre estrutura, propriedades ácido-básicas e atividade catalítica.

Um tipo de catalisador que pode ser utilizado para a condensação aldólica é a zeólita, pois estas apresentam propriedades ácido-básicas marcantes. As propriedades básicas das zeólitas (6,7) foram menos estudadas, porém são as mais importantes para a condensação aldólica.

As zeólitas básicas (8) apresentam basicidade de Lewis cujos sítios são os átomos de oxigênio da estrutura. A força destes catalisadores está relacionada com a carga localizada nos átomos de oxigênio. Os sítios básicos tem sido estudados em zeólitas sob a forma catiônica para várias reações (9). Em todos os casos a atividade específica destes sítios aumenta na ordem $Li < Na < K < Rb < Cs$ e para as faujasitas $Y < X$.

Neste estudo foram identificados os produtos obtidos através da reação de condensação aldólica de acetona sobre zeólitas do tipo faujasitas (X e Y), tanto na forma sódica quanto trocadas com céσιο, utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os catalisadores utilizados foram zeólitas do tipo faujasitas com razões sílica/alumina iguais a 4,87 para a zeólita Y e 2,45 para a zeólita X. As zeólitas originais sob a forma sódica e foram trocadas a 80°C por uma hora com soluções de cloreto de céσιο. Desta forma obtiveram-se catalisadores com diferentes níveis de céσιο. Os catalisadores do tipo Y apresentaram teores de óxido de céσιο de cerca de 5, 20, 30%, enquanto os catalisadores do tipo X apresentaram cerca de 10 e 35% de óxido de céσιο. Estas análises do teor de céσιο foram feitas através de cromatografia de íons. Maiores detalhes estão esclarecidos em outro estudo (10).

A reação de condensação aldólica da acetona foi realizada a 290°C com uma mistura de hidrogênio/acetona na proporção molar de 6,2: 1. Antes da reação, os catalisadores eram calcinados por duas horas a 500°C e 400°C, para zeólita Y e X, respectivamente. Com o objetivo de efetuarem-se comparações entre os produtos obtidos na reação, as velocidades espaciais foram escolhidas de tal forma que fossem obtidas conversões semelhantes para as diferentes zeólitas.

Os produtos obtidos eram condensados e então analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Foi utilizada uma coluna capilar OV-101 com programação de temperatura de 30-200°C com taxa de 6°C/min e hélio como gás de arraste a uma velocidade linear de 22cm/s.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A condensação aldólica da acetona é uma reação complexa levando à formação de numerosos produtos. A distribuição destes produtos é influenciada pelas características ácido-básicas do catalisador e pelas condições experimentais, porém aproximadamente os mesmos produtos foram obtidos, variando principalmente a seletividade entre eles.

Os resultados deste trabalho foram analisados através dos fragmentogramas de pesos moleculares, como na figura 1, onde se pode verificar: tolueno (PM=92), óxido de mesitila e seu isômero 4-metil-4-penten-2-ona (PM=98), metilisobutilcetona (PM=100), xilenos (=106), xilenóis (PM=122), C₃-alquilbenzenos (PM=120), C₄-alquilbenzenos (PM=134), C₆-alquilbenzenos (162),

trimetilfenóis (PM=136), isoforona e trimeros acíclicos (PM=138) e 3,3,5-trimetilciclohexanona.

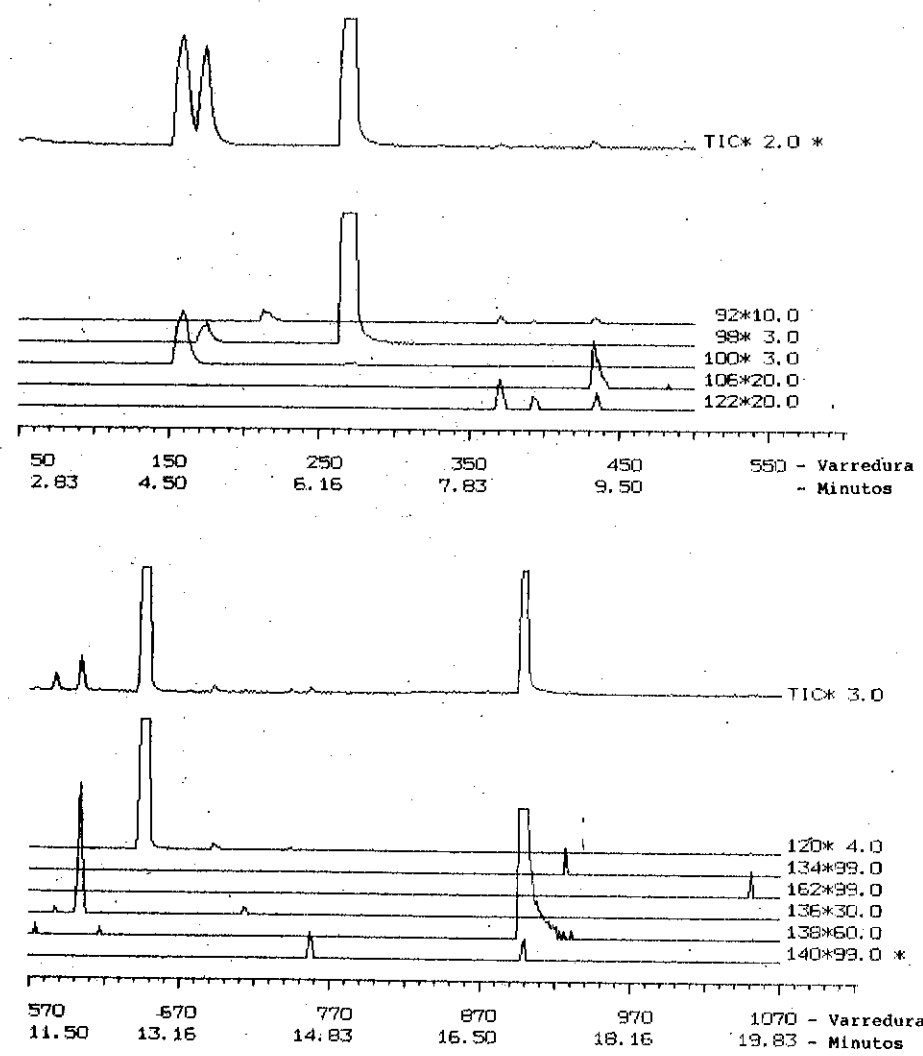
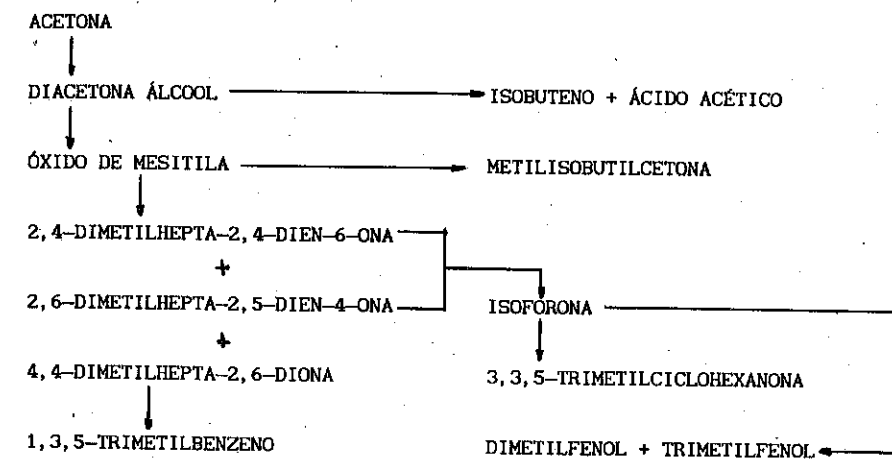


Figura 1 - Fragmentogramas de Pesos Moleculares

A partir dos produtos identificados nesse trabalho por espectrometria de massas e de resultados de outros autores (3-5), pode ser proposto o seguinte esquema reacional para a condensação aldólica da acetona sobre zeólitas:



As propriedades ácido-básicas das zeólitas são fundamentais para o direcionamento da seletividade da reação de condensação aldólica da acetona. Estas propriedades são influenciadas pela razão sílica/alumina e pelo tipo e teor dos cátions de compensação.

Comparando-se os resultados obtidos sob condições operacionais semelhantes para as zeólitas X e Y, observa-se em todos os casos a predominância do isobuteno, óxido de mesitila e do seu isômero 4-metil-4-penten-2-ona, metil-isobutil-cetona e mesitileno (1,3,5-trimetilbenzeno). Em alguns casos observaram-se pequenos teores de ácido acético, o que pode ser justificado dada a sua decomposição. Além disso, os seguintes compostos mono-aromáticos foram identificados com seletividade muito pequenas: tolueno, xilenos e C₄ e C₆-alquilbenzenos. Estes compostos são produzidos por reações de oligomerização e aromatização do isobuteno e também pelo desproporcionamento do mesitileno. As dimetiltetralinas e os C₃-alquilfenantrenos estão presentes nas amostras como traços, sugerindo a formação de precursores de coque nas zeólitas. Foi, também, observada a presença de impurezas, identificadas como sendo alcanos lineares e álcoois saturados de cadeia longa.

A razão sílica/alumina da zeólita influenciou muito a seletividade dos produtos da reação, havendo formação mais acentuada de sub-produtos para as

zeólitas de menor razão sílica/alumina (X). Esta zeólita favorece a formação de metilisobutilcetona e da 3,3,5-trimetilciclohexanona, produtos da hidrogenação de óxido de mesitila e da isoforona, e também de dimetilfenóis e do 2,3,5-trimetilfenol, estes produtos da aromatização da isoforona. Foram também identificados, como produtos da reação com a zeólita NaX, isômeros de peso molecular da isoforona (PM=138), provavelmente os trimeros acíclicos 2,4-dimetilhepta-2,4-dien-6-ona e o 2,6-dimetilhepta-2,5-dien-4-ona formados entre o óxido de mesitila e a acetona.

A substituição do cátion sódio pelo céσιο proporcionou o favorecimento das reações de hidrogenação do óxido de mesitila e da isoforona e um notável decréscimo na formação de alcanos lineares e álcoois saturados que aparecem como impurezas.

O aumento do teor de céσιο para os dois tipos de zeólitas, X e Y, resultou numa maior formação de metilisobutilcetona e de 3,3,5-trimetilciclohexanona, assim como dos dimetilfenóis e do 2,3,5-trimetilfenol. Nas zeólitas X, o aumento do teor de céσιο diminuiu a seletividade aos mono-aromáticos e aos C₃-alquilfenantrenos.

Embora a literatura sobre a basicidade das zeólitas não seja muito ampla, alguns pontos já foram descritos. Alguns autores (6,7) demonstram que o decréscimo no teor de alumínio da zeólita e o aumento da eletronegatividade do teor do cátion de compensação aumentam a basicidade da zeólita.

Segundo a literatura, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que as reações de hidrogenação do óxido de mesitila e da isoforona e a aromatização da isoforona ocorrem com o auxílio de sítios básicos. Já os sítios ácidos estariam envolvidos com a formação dos mono-aromáticos (tolueno, xilenos, C₄ e C₆-alquilbenzenos), das tetralinas e dos C₃-alquilbenzenos.

4. CONCLUSÃO

As análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa permitiram a identificação dos produtos obtidos na reação de condensação aldólica da acetona e a avaliação da influência das propriedades ácido/básicas dos catalisadores na distribuição dos produtos.

Para os dois tipos de zeólitas, X e Y, os principais produtos observados foram o isobuteno, óxido de mesitila e seu isômero 4-metil-4-penten-2-ona, metilisobutilcetona e mesitileno.

O decréscimo da razão sílica/alumina e o aumento do teor de céσιο nas

zeólitas favoreceram as reações de hidrogenação do óxido de mesitila e da isoforona e de aromatização da isoforona. Podendo-se dizer, então, que estas reações ocorrem primordialmente sobre sítios básicos, não descartando-se a possibilidade da formação de sítios superbásicos.

5. BIBLIOGRAFIA

- HOUSE, H.O., "Modern Synthetic Reactions", 2.^a edição, Bejamin, New York, 1972, p.629.
- SALVAPATI, G.S. et alii, *J. Mol. Catal.*, 54, 1989, 9.
- DABBAGH, H. & DAVIS, B.H., *J. Mol. Catal.*, 48, 1988, 117.
- LIPPERT, S. et alii, *J. Mol. Catal.*, 69, 1991, 199.
- KUBELKOVA, K. et alii, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 54, 1989, 2054.
- ONO, Y. In: *Catalysis by Zeolites*. Amsterdam, Imelik, B. et alii (eds), 1980, p.19.
- BARTHOMEUF, D., *J. Phys. Chem.*, 88, 1984, 42.
- BARTHOMEUF, D. In: *Catalysis and Adsorption by Zeolites*. Amsterdam, Ohlmann et alii (eds), 1991, p. 157.
- YASHIMA, T. et alii, *J. Catal.*, 26, 1972, 303.
- VELOSO, C. et alii. Anais do 7.^o Seminário Brasileiro de Catálise.

6. AGRADECIMENTOS

A Helena Torquilha pelas análises realizadas no equipamento GC/MS.

INFLUÊNCIA DOS ANIONS NA SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5

.Celene C. Carvalho¹
 .Marcelo A. P. Silva²
 .Mauri J. B. Cardoso³
 .Dilson Cardoso⁴

RESUMO

Estudou-se a influência do tempo de envelhecimento da mistura reacional, utilizada na síntese da zeólita ZSM-5, e dos teores dos íons fluoreto e sulfato nas propriedades dos seus cristais. Os resultados indicam que paralelamente à diminuição do tamanho dos cristais, ocorre um enriquecimento de alumínio na superfície externa com o aumento do tempo de envelhecimento da mistura reacional. Tal como encontrado por outros autores, que trabalharam em meio ácido ou neutro, neste trabalho verificou-se que mesmo em meio básico o tamanho do cristal aumenta com o teor de íons fluoreto no meio reacional.

ABSTRACT

It was studied the influence of the aging time of the reaction mixture, used for the synthesis of the zeolite ZSM-5, and the content of fluoride and sulfate ions, on the properties of the crystals. It was found that the aging of the reaction mixture produces a decrease of the size of the crystals and an enrichment of the aluminum at the external surface. As verified by other authors, that worked in acidic or neutral medium, in this work it was found that even in basic medium the crystals size increases with the content of fluoride ion in the reaction mixture.

1. INTRODUÇÃO

A síntese da zeólita ZSM-5 tem sido tema de muitos estudos, pois existe um grande interesse no controle do tamanho dos seus cristais, uma vez que diversos autores relacionam o tamanho do cristal com a paraselatividade. Alguns dos fatores que influenciam diretamente a cinética de nucleação e o crescimento dos cristais da ZSM-5 são: a ordem de adição dos reagentes ao meio (1), a composição da mistura reacional, o pH (2) e a presença de íons fluoreto em meio ácido ou neutro (3,4).

O objetivo do presente trabalho é verificar a influência dos seguintes fatores na síntese da ZSM-5:

¹ Química industrial, PPG-EQ/UFSCar
² Eng. Químico, DICAT/CENPES/PETROBRÁS
³ Eng. Mecânico, IFQSC/USP
⁴ Prof. titular, DEQ/UFSCar

1) Tempo de envelhecimento da mistura reacional utilizada na síntese.

2) Presença de íons fluoreto em meio básico.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na preparação da zeólita ZSM-5 foi utilizado o método baseado na patente de RUBIN et alii (5), o qual emprega a n-butilamina como direcionador.

Visando facilitar as condições de síntese da zeólita, alterou-se a ordem de adição dos reagentes, conforme proposto por RODRIGUES (1), evitando a formação de gel durante a preparação da mistura reacional. Foram utilizados os seguintes reagentes: silicato de sódio (Ridel de Haen: 18% Na₂O, 63% SiO₂, 18% H₂O), sulfato de alumínio (Merck: Al₂(SO₄)₃.18 H₂O), e n-butilamina (Riedel de Haen: 99%). O pH da mistura reacional, inicialmente 12,0 foi reduzido a 11,0 utilizando-se os ácidos sulfúrico (Merck: H₂SO₄, 98%, d = 1,84 g/ml) ou fluorídrico (Vetec: HF 40%, d = 1,13 g/ml). A fim de realizar-se um estudo sistemático sobre a influência dos íons fluoreto e sulfato na síntese da zeólita, acrescentou-se à mistura reacional os sais fluoreto de sódio (QM: NaF) ou sulfato de sódio (Grupo Química: Na₂SO₄), trabalhando-se sempre em pH alcalino (pH inicial = 11,0). A tabela 1 mostra a composição das misturas reacionais em estudo.

Tabela 1 - Composição química das misturas reacionais

Parâmetros	Composição
Si/Al	50
H ₂ O/SiO ₂	40
Amina/SiO ₂	0,40
OH ⁻ /SiO ₂	0,58
E ⁻ /SiO ₂ ^(*)	0,32 - 0,96
pH _{inicial}	11,0

^(*) E⁻ = equivalentes do ânion F⁻ ou SO₄⁼

As misturas reacionais foram geralmente envelhecidas de 0 a 5 dias, num banho termostático a 40°C. As realizadas na presença de fluoreto de sódio ou sulfato de sódio foram envelhecidas por 24 horas a essa mesma temperatura. A cada 24 horas eram retiradas alíquotas de 50 ml da

mistura reacional e colocadas em recipientes de teflon revestidos por autoclaves de aço inox. A etapa de cristalização foi realizada em estufa a 170°C por um período de 21 horas (6). Os sólidos resultantes foram filtrados, lavados e secos em estufa a 130°C. Para a decomposição do direcionador, as amostras foram calcinadas a 500°C num forno por 6 horas, sendo 2 horas sob fluxo de nitrogênio e 4 horas sob fluxo de ar seco. A caracterização do material foi feita utilizando-se as técnicas de difração de raios x (equipamento: Rigaku-Rotaflex, modelo RU-200 B com radiação CuK α), microscopia eletrônica de varredura (equipamento: Microscópio ZEIS DSM 960), EDX e varredura de linha (equipamento: Microscópio ZEIS DSM 960 e um microanalisador de EDX Link Analytical QX 2000) e XPX. O tamanho dos cristais indicado neste trabalho é uma média de dez medidas da maior dimensão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras sintetizadas com um ou mais dias de envelhecimento da mistura reacional apresentaram difratogramas de raios x típicos da ZSM-5, com alta cristalinidade e sem nenhuma outra fase cristalina presente. Os sólidos obtidos sem envelhecimento da mistura reacional, entretanto, eram formados por cristais acompanhados de material de baixa cristalinidade.

3.1 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO

O envelhecimento da mistura reacional é uma das técnicas utilizadas para variar o tamanho dos cristais da zeólita A (7). Igualmente, no caso da ZSM-5 observou-se que o envelhecimento da mistura reacional provoca uma diminuição no tamanho dos cristais (1,8). Este comportamento é devido a que, durante o envelhecimento há um aumento pronunciado do número de germens que darão origem aos cristais, diminuindo portanto a velocidade de nucleação heterogênea, responsável pelo crescimento do tamanho. As figuras 1 e 2 mostram claramente esta diminuição tanto nas misturas reacionais que contém íons sulfato como as que têm íons fluoreto.

Na figura 1 observa-se também que, os cristais obtidos da mistura reacional na qual o pH foi reduzido a 11,0 por adição do ácido fluorídrico são maiores que os obtidos daquela na qual utilizou-se o ácido sulfúrico. Este comportamento, segundo GUTH et alii (3,4) é devido a menor supersaturação da sílica na presença do íon fluoreto, o que diminui a velocidade de nucleação. Ao forma-se menos núcleos, os cristais crescem em tamanho.

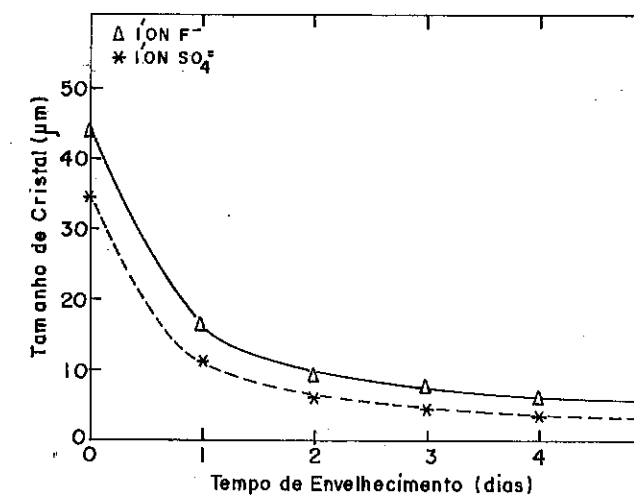


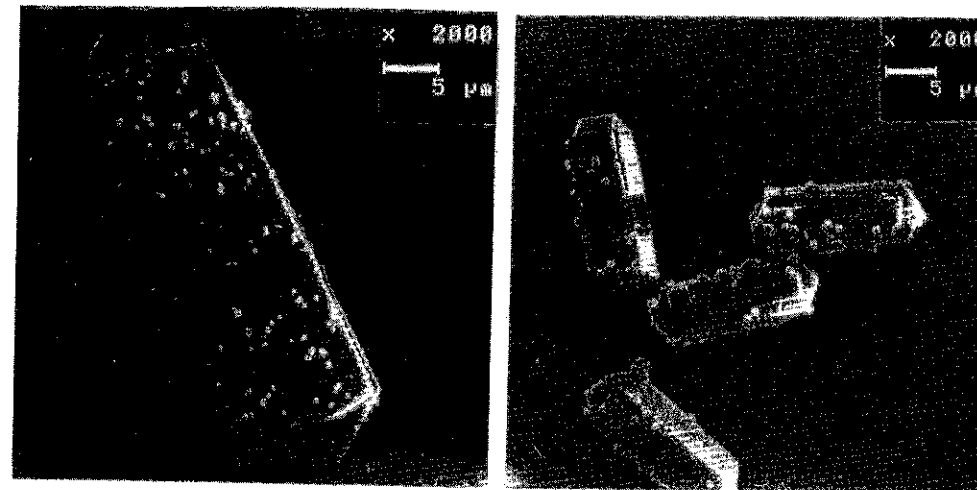
Figura 1- Influência do tempo de envelhecimento no tamanho dos cristais ($E/SiO_2 = 0,32$, E = equivalentes de F⁻ ou SO₄⁻)

Na figura 2 estão apresentadas as micrografias da zeólita ZSM-5, com ampliação constante de 2000 vezes, obtidas por envelhecimento, a 40°C, de zero, um e cinco dias da mistura reacional em presença do íon fluoreto, com $E/SiO_2 = 0,32$ (amostras 4F0, 4F1 e 4F5 respectivamente*). Nestas micrografias observa-se a diminuição do tamanho dos cristais com o tempo de envelhecimento, bem como a diminuição da quantidade de incrustações na superfície, possivelmente formados por nucleação secundária.

Uma outra influência do tempo de envelhecimento, é na composição química das camadas externas da zeólita. A partir das análises químicas de EDX (tabela 2) pode-se verificar uma tendência de enriquecimento do teor de alumínio nas camadas externas do cristal com o tempo de envelhecimento da mistura reacional, pois nas condições empregadas, a profundidade da análise é de aproximadamente 2,0 µm.

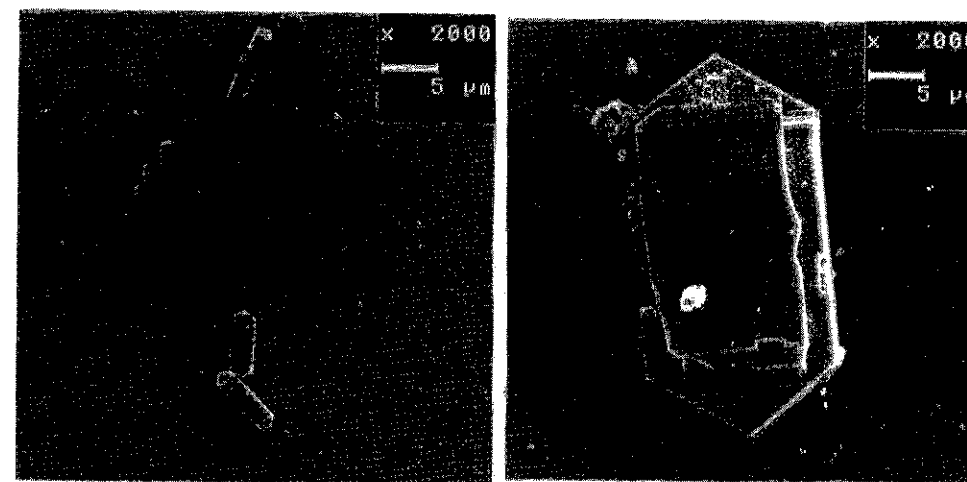
Nessa tabela é mostrada, além da composição química do cristal, também a do material, possivelmente amorfo, presente nas amostras sem

(*) O código das amostras indicam nessa ordem, o número da síntese, a presença de fluoreto ou sulfato e o número de dias de envelhecimento.



a) Amostra 4F0

b) Amostra 4F1



c) Amostra 4F5

d) Amostra 5F1

Figura 2- Micrografias da ZSM-5: a) 4F0, b) 4F1, c) 4F5, d) 5F1
(ampliação constante)

envelhecimento. Este material é rico em alumínio, e não se forma nas amostras com maior tempo de envelhecimento sendo possivelmente incorporado aos cristais. Isto explicaria o resultado citado anteriormente sobre o enriquecimento de alumínio nas camadas externas dos cristais e indicaria que é o silício o responsável pela formação dos núcleos da ZSM-5, tal como encontrado por outros autores (9,11).

Tabela 2- Composição química das camadas externas em função do tempo de envelhecimento, obtidas por EDX

Amostra	Tamanho (µm)	Cristal (EDX)		Amorfo (EDX)
		Si/Al	Al/c.u.	Si/Al
4F0	41,3	83	1,14	18
4F1	14,5	58	1,63	-
4F3	7,7	45	2,09	-
4F4	6,7	43	2,18	-
4S0	31,6	74	1,28	15
4S1	9,8	46	2,04	-
4S2	6,4	46	2,04	-
4S3	5,3	47	2,00	-

Na tabela 3 é mostrada a composição química da superfície externa da ZSM-5, obtida por XPS. Pode-se observar, mais uma vez, a indicação de que o envelhecimento da mistura reacional provoca um enriquecimento de alumínio na superfície externa do cristal, e de que a nucleação ocorre em torno das espécies de silicato, com a incorporação do alumínio em etapas posteriores (12).

A tabela 3 mostra ainda que a razão Na/Al decresce com o envelhecimento da mistura reacional, podendo ser devido a duas possibilidades: 1) que parte do alumínio estrutural esteja sendo compensado pelo cátion orgânico, como proposto por GABELICA (10) ou 2) nem todo o alumínio da superfície externa seja estrutural.

A figura 3 mostra a distribuição da razão Si/Al ao longo de um cristal da ZSM-5, cujo comprimento é $l = 8,8 \mu\text{m}$ e razão Si/Al global = 45, determinada por EDX em varredura de linha (linescan) com uma profundidade de aproximadamente de $0,5 \mu\text{m}$.

Tabela 3- Razão Si/Al e Na/Al da superfície externa do cristal da ZSM-5, obtidas por XPS

Amostra	Tamanho (μm)	Si/Al	Na/Al
1F1	9,6	63	0,99
1F4	4,9	35	0,52
1F7	3,6	30	0,53
1S1	16,4	62	0,74
1S3	5,8	41	0,46
1S7	3,2	34	0,59

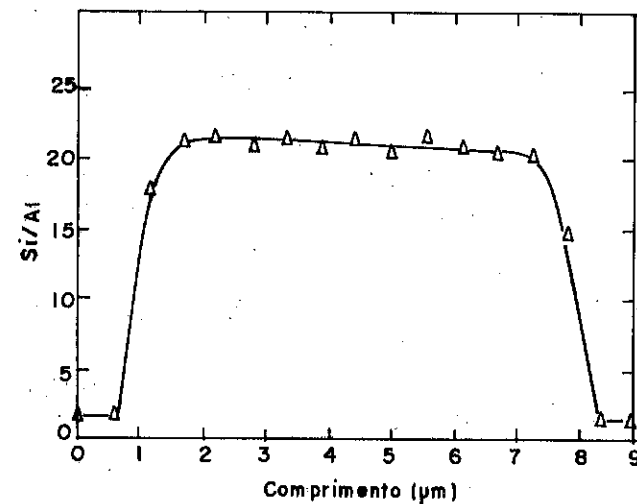


Figura 3- Perfil da razão Si/Al num cristal de ZSM-5 (4F2)

Pode-se observar por esta técnica que as extremidades do cristal são ricas em alumínio e que a parte central apresenta uma distribuição mais homogênea. Este enriquecimento de alumínio nas extremidades do cristal, foi encontrado por CHAO e CHERN (11), não havendo até o momento explicação para esse comportamento.

3.2 - INFLUÊNCIA DOS ÍONS FLUORETO E SULFATO NO TAMANHO DOS CRISTAIS
GUTH (4) e AXON (13), trabalhando em meio ácido ou neutro, e na

presença do íon fluoreto, encontraram que nessas condições há formação de cristais da ZSM-5 maiores que os sintetizados em meio básico e sem o fluoreto. Neste trabalho, portanto, averiguamos a influência do íon fluoreto no tamanho dos cristais, trabalhando em meio básico.

Na figura 4 está representada a influência do íon fluoreto, obtida através da adição de fluoreto de sódio na mistura reacional. Pode-se observar que, em meio básico há um aumento contínuo do tamanho dos cristais com o teor de fluoreto na mistura reacional. Como já dito anteriormente, segundo GUTH (3) o aumento do tamanho dos cristais possivelmente se deva à formação de complexos solúveis entre o silício e o flúor. Isto diminui a supersaturação do meio, o que resulta numa menor formação de núcleos zeolíticos que conseqüentemente, podem crescer mais.

A fim de verificar, se a influência era específica para o ânion fluoreto, sínteses similares foram realizadas adicionando-se sulfato de sódio à mistura reacional. Os resultados estão apresentados na figura 4 onde pode-se observar que o ânion sulfato tem uma influência limitada no aumento do tamanho dos cristais (até $F^-/SiO_2 = 0,56$). A partir desse valor, há uma tendência à diminuição do tamanho dos cristais. O aumento no tamanho dos cristais com o teor de sulfato, pode ser devido à formação de complexos com o alumínio. A diminuição do tamanho dos cristais para maiores teores, possivelmente seja devido ao efeito estruturante do cátion sódio no meio aquoso. Segundo GABELICA (10) a influência do íon sódio na síntese da ZSM-5 é semelhante a de um direcionador, aumentando o número de núcleos e portanto, diminuindo o tamanho dos cristais. O constante aumento dos cristais com o teor de fluoreto, sugere que aparentemente estes ânions conseguem compensar a influência do sódio, porque possivelmente formam complexos de silício mais estáveis. Vale ressaltar, entretanto que HAYHURST (14) encontrou comportamento oposto ao descrito por GABELICA (10) embora, neste caso, não esteja excluído a interferência dos ânions utilizados.

A influência do íon fluoreto na cristalização da ZSM-5 não se dá somente no tamanho dos cristais, mas também em sua morfologia. A figura 5 mostra que o aumento do teor de íon fluoreto na mistura reacional provoca uma diminuição na razão entre o comprimento e a largura dos cristais (razão l/k, eixos c e a respectivamente). Este comportamento pode ser visualizado também comparando as amostras 4F1 e 5F1 (figura 2b e 2d) sintetizadas com razão $F^-/SiO_2 = 0,32$ e $0,96$ respectivamente. Comportamento semelhante foi encontrado por HAYHURST et alii (15)

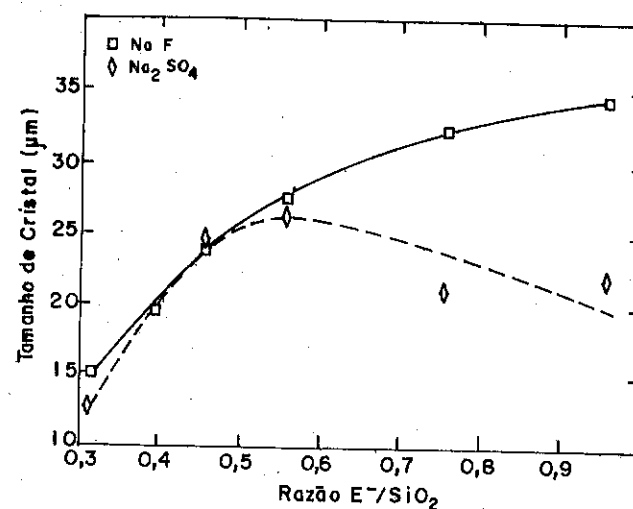


Figura 4 - Influência da razão E⁻/SiO₂ no tamanho do cristal

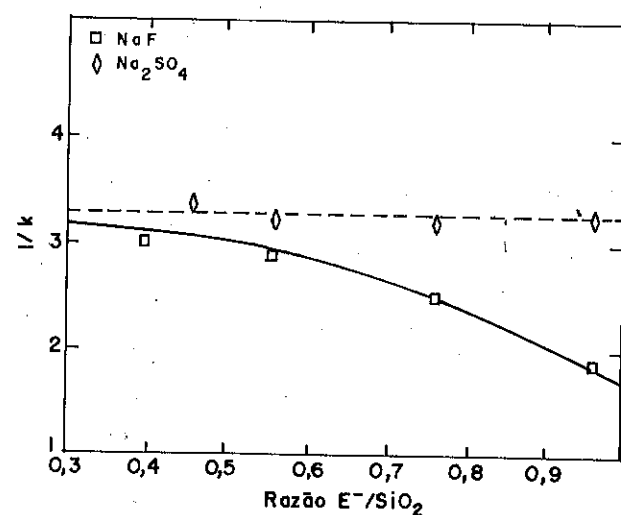


Figura 5 - Influência da razão E⁻/SiO₂ na morfologia do cristal

variando a alcalinidade do meio (razão OH⁻/SiO₂). Segundo esse autor, a diminuição da razão l/k é devida ao maior aumento da velocidade de crescimento das faces a e b em relação à face c. HAYHURST sugere que o aumento da velocidade de crescimento das faces laterais se deve ao aumento da concentração de ânions silicato monomérico com a alcalinidade e que estes devem ser responsáveis pela cimentação das cadeias mais longas já possuidoras da estrutura da ZSM-5. Estas hipóteses podem ser extendidas ao efeito do ânion fluoreto, tendo em vista sua capacidade de diminuir a policondensação (4).

Nesta figura pode-se observar também que o teor de sulfato não tem influência na razão comprimento/largura (l/k) do cristal da ZSM-5, como resultado de sua fraca interação com o silicato.

4. CONCLUSÃO

O envelhecimento da mistura reacional utilizada na síntese da ZSM-5 acarreta uma diminuição do tamanho dos cristais formados. Paralelamente há um enriquecimento do teor de alumínio na superfície dos cristais, indicando que é o silício o responsável pela formação dos núcleos da ZSM-5 e que o alumínio vai se incorporando progressivamente. O aumento do teor de íons fluoreto provoca um aumento no tamanho dos cristais e uma diminuição na razão comprimento/largura do cristal. Ambos comportamentos se devem à interação do fluoreto com o silício, seja formando complexos que diminuem a supersaturação do meio, ou aumentando a concentração de silicatos monoméricos.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP e à CAPES pelo apoio concedido na realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) RODRIGUES, M.G.F. e CARDOSO, D., Síntese da ZSM-5 sem a formação da fase gel e sua atividade na alquilação do tolueno com metanol São Carlos, UFSCar, 1992. (Dissertação).
- (2) MOSTOWICZ, R. and BERAK, J.M., Factors influencing the crystal morphology of ZSM-5 type zeolites, in: Stud.Surf.Sci.Catal.: Zeolites, Synthesis, Structure, Tecnology an Application. Yugoslavia, vol. 24, p. 65 - 72, 1985.
- (3) GUTH, J.L. et alii, New rote to pentasil type zeolites using a non alkaline medium in the of ions, in: Stud.Surf.Sci.Catal.: New Developments in Zeolite Science Tecnology. Murakami, ed., 7 th.

- I.Z.C. Tokio, p. 121, 1986.
- (4) GUTH, J.L. et alii, Zeolites synthesis in presence of fluoride ions. in: Occeilli ed. Zeolite Synthesis, ACS 298, cap. 13. Washington, 1989.
- (5) RUBIN, M.K. et alii, U.S. Patent 4.151.189, 1979.
- (6) CARVALHO, C.C. e CARDOSO, D., Influência dos íons inorgânicos na síntese da ZSM-5 e modificações na troca iônica. São Carlos, UFSCar, 1993. (Dissertação).
- (7) ZHDANOV, S.P. and SAMULEVICH, N.N., Proc.5th.I.Z.C., Italy, p. 75-84, 1980.
- (8) GOMES, E.L. e CARDOSO, D., Influência do tamanho dos cristalitos da zeólita ZSM-5 com razão Si/Al constante no desproporcionamento do etilbenzeno. São Carlos, UFSCar, 1991. (Dissertação).
- (9) DESSAU, R.M. et alii, Aluminum zoning in ZSM-5 as revealed by selective sílica removal. Zeolites, vol. 12, p. 776-779, 1992.
- (10) GABELICA, Z. et alii, Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolites, Appl.Catal., vol. 5, p. 227 - 248, 1983.
- (11) CHERN, J. and CHAO, K., Aluminum distribution in large ZSM-5 crystals. Zeolites, vol. 8, p. 82-85, 1988.
- (12) GOMES, E.L. et alii, Dismutação do etilbenzeno sobre a zeólita ZSM-5: Efeito do teor de alumínio na superfície externa. Actas XIII, Simpósio iberoamericano de catálisis, Segovia, 1992, p.751-754.
- (13) AXON and KLINOWSKI, Isomorphus substitution in zeolites ZSM-5. Stud.Surf.Sci.Catal.: Recent Advances in Zeolite Science, Delmon and Yates (eds). vol. 52, p.113, 1989.
- (14) HAYHURST, D.T. and LEE, J.C., Parameters affecting the growth of large silicalite crystals, in: Stud.Surf.Sci.Catal.: New Developments in Zeolite Science Technology. Murakami (ed), 7 th IZC, Tokio, vol. 28, p. 121, 1986.
- (15) HAYHURST, D. T. et alii, Effect of hydroxide on growth rate and morphology in silicalite synthesis, Zeolites, vol. 8, p. 416-423, 1988.

DESEMPENHO DE CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO CONTENDO
HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO PRECIPITADO SOBRE METACAULIM DESALUMINIZADO

José Carlos Duarte Macedo¹

RESUMO

Após a substituição das argilas por catalisadores de sílica-alumina amorfa e, posteriormente, por catalisadores zeolíticos, renasce o interesse no estudo de argilas modificadas como catalisadores de craqueamento, em função da diferente seletividade que pode ser obtida com esses materiais. O hidróxido de alumínio precipitado sobre o metacaulim desaluminizado é obtido pela precipitação *in situ* do alumínio extraído da rede cristalina do metacaulim, através de uma lixiviação ácida. Após calcinação conveniente, o produto é composto por cerca de 25 % de alumina e 75 % de metacaulim desaluminizado, apresentando área específica e volume de poros elevados e uma textura tipicamente mesoporosa. Sua razão acidez de Lewis/acidez total é de 0,88. Os catalisadores que contêm o produto apresentam, em comparação com catalisadores convencionais contendo alumina, uma redução da formação de coque e da produção de hidrogênio e de gás combustível, além de fornecerem uma maior fração de LCO dentre os produtos. A acidez do produto e sua textura são responsáveis pelo desempenho que ele imprime aos catalisadores de craqueamento que o contêm.

ABSTRACT

After the replacement of clays by amorphous silica-alumina catalysts and, later, by zeolitic ones, the international scientific community is taking back into account the use of modified clays as cracking catalysts because of the improved selectivity they provide. The aluminum hydroxide precipitated on the aluminum deficient metakaolin (ADM-Al(OH)₃) is synthesized by precipitation of the aluminum removed from the clay, via acid leaching. The composition of the calcined product is about 25 wt % alumina and 75 wt % aluminum deficient metakaolin. It shows high surface area and pore volume, and it is a mesoporous solid with a Lewis acidity/total acidity ratio of 0.88. If one compares it to the trivial alumina containing catalysts, ADM-Al(OH)₃ containing catalysts show a lower coke formation and reduced yields of hydrogen and gas. Besides, they favor a higher LCO selectivity. These improvements are due to the total acidity and the textural characteristics of the ingredient.

1. INTRODUÇÃO

Em 1936, os primeiros catalisadores a serem usados no processo Houdry de leito empacotado eram basicamente argilas. Com o desenvolvimento do processo e a utilização de leito fluidizado, tais catalisadores ainda foram empregados até o final da Segunda Grande Guerra, quando fo-

¹Engenheiro Químico, M.Sc.; PETROBRÁS/CENPES/Divisão de Catalisadores

ram, então, paulatinamente substituídos por catalisadores sintéticos de sílica-alumina amorfa e, posteriormente, por catalisadores zeolíticos. Recentemente, contudo, tem ocorrido um crescente interesse no desenvolvimento de pesquisas voltadas à utilização de argilas como catalisadores de craqueamento.

Segundo Ovcharenko (1), bentonitas provenientes de Azerbaijão são utilizadas como catalisadores para a produção de óleo diesel a partir de óleos pesados ou mesmo a partir de petróleo, diretamente. Por sua vez, metacaulim desaluminizado com ácidos sulfúrico (2) ou clorídrico (3) também é um material cataliticamente ativo para craqueamento. Ele varia a seletividade catalítica, contribuindo principalmente para aumentar o rendimento de gasolina e para reduzir a formação de coque.

Como mais uma contribuição à aplicação de argilas como catalisadores de craqueamento, este trabalho tem o objetivo de apresentar o efeito causado pelo hidróxido de alumínio precipitado *in situ* sobre o metacaulim desaluminizado com ácido sulfúrico (ADM-Al(OH)_3) sobre a seletividade destes catalisadores.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O caulim utilizado é designado por AMAZON-88 e é fornecido pela firma Caulim da Amazônia S.A. Ele é constituído por partículas com diâmetro equivalente médio de 0,23 micrometro, sendo que todas as partículas possuem diâmetro equivalente inferior a 2,0 micrometros. Além disso, possui elevada pureza mineralógica, contendo cerca de 95 % de caulinita.

O processo de preparo do componente misto ADM-Al(OH)_3 pode ser dividido em três etapas, a saber: obtenção do metacaulim, desaluminização do metacaulim e precipitação de hidróxidos de alumínio.

O metacaulim é obtido pela calcinação do caulim a 700 °C, por três horas, através de uma reação de desidroxilação. O processo de desaluminização com ácido sulfúrico fornece uma argila com estrutura porosa adequada e dotada de área específica, além de gerar acidez do tipo de Lewis e de Bronsted. Ele é descrito na patente PI 8804777(4) e pode ser resumido como sendo a reação entre o metacaulim e o ácido sulfúrico, numa razão em peso de 1,33, a uma temperatura de 98 °C e por um período de uma hora.

A última etapa envolve a precipitação do alumínio extraído da argila, através da dosagem da suspensão obtida da etapa de desaluminização com uma solução de hidróxido de sódio, a 5 % em peso, a 90 °C. Após envelhecimento, é adicionada, à suspensão resultante, uma quantidade sufi-

ciente de ácido sulfúrico, até que o pH atinja o valor de 3,0. Só então, procede-se à filtração e à lavagem com quantidade suficiente de água para eliminar sais solúveis.

A caracterização físico-química do componente misto ADM-Al(OH)_3 , bem como dos catalisadores com ele preparados, é realizada por técnicas de difração de raios X, de fluorescência de raios X e de emissão por plasma, usando-se os equipamentos Jeol, modelo JDX 8030, Philips, modelo 1480, e Jarrel-Ash, modelo 975, respectivamente.

A textura dos materiais foi observada através de análise por adsorção de nitrogênio, em equipamento Micromeritics, modelo Digisorb 2600, sendo utilizado o ramo de dessorção da isoterma, segundo o método BJH (5), para a determinação da distribuição de diâmetros de poro. Ademais, a macroporosidade pode ser observada através de análise de porosimetria de mercúrio no equipamento Micromeritics, modelo 9220.

Por fim, a acidez é pesquisada segundo o método já descrito de adsorção de piridina (6), acompanhando-se a relação entre as alturas dos picos obtidos em 1450 e 1550 cm^{-1} , em espectrômetro de infravermelho da firma Nicolet, modelo 60 SXR.

O processo de preparo dos catalisadores é descrito na patente PI 8804777 (4). Todas as composições catalíticas preparadas contêm zeólita Y, trocada com terras-raras. Tais zeólitas, contudo, podem ser de dois tipos: uma com razão sílica/alumina (RSA) de 5,3 e A_0 de 2,465 nm, designada por TRY, e a outra, sendo ultraestabilizada, com A_0 de 2,457 nm, designada por TRUSY. A tabela I apresenta a formulação de cada um dos catalisadores preparados. Os catalisadores designados por BASE foram preparados para permitir uma rápida visualização das variações na seletividade, decorrentes da presença do componente misto na composição, em comparação com a alumina, normalmente utilizada pelos fabricantes de catalisadores de craqueamento.

Tabela I - Composição dos catalisadores

	CAT 1	CAT 2	CAT 3	CAT 4	CAT 5	BASE 1	BASE 2
Tipo de zeólita	TRY	TRY	TRY	TRUSY	TRUSY	TRY	TRUSY
Zeólita (%)	20	20	20	36	20	20	36
ADM-Al(OH)_3 (%)	20	40	60	40	60	--	--
Alumina (%)	--	--	--	--	--	10	10
Caulim (%)	40	20	--	2	--	50	32
Sílica (%)	20	20	20	22	20	20	22

A avaliação catalítica é realizada através de teste de microatividade, cujos parâmetros são os seguintes: temperatura de reação de 520 °C, relação catalisador/óleo de 5,0 e tempo de contato de 30 s. Utiliza-se como carga, um gasóleo hidrotratado com densidade de 0,924 g/ml, grau API de 21,0 e índice de refração de 1,5053. Os catalisadores são pré-tratados a 788 °C, por cinco horas, sob atmosfera de 100 % de vapor.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Componente Misto ADM-Al(OH)₃

O produto foi submetido à análise físico-química e apresenta um teor de 0,05 % em Na₂O e de 0,48 % em SO₄⁼. Além disso, verifica-se que ele é composto por 22 % de boehmita, cujo tamanho de cristal é de 42 Å. Cálculos teóricos, baseados no grau de desaluminização do metacaulim, quando submetido à reação com o ácido sulfúrico, na segunda etapa do processo, indica que o produto obtido deveria apresentar 28 % de alumina e 72 % de metacaulim desaluminizado, o que resulta numa cristalinidade de cerca de 80 % para a boehmita precipitada sobre o metacaulim.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio pertencem à classe H₃, segundo a classificação IUPAC. A sua forma indica completa ausência de microporosidade, como pode ser verificado pela curva-t que apresenta uma reta para baixos valores de t (aprox. 8A), a qual passa pela origem (7). Além disso, a histerese verificada, sem limite de adsorção a p/po = 1, está associada a poros formados por agregados de partículas com forma de placas, dando origem a poros com tamanho superior à faixa de microporos (7). O componente misto ADM-Al(OH)₃ possui área específica de 150 m²/g, volume de poros de 0,61 ml/g, englobando aqueles entre 20 e 600 Å de diâmetro equivalente, e diâmetro médio de poros de 137 Å. A figura 1 apresenta a distribuição de poros em função de sua área, demonstrando uma larga distribuição de mesoporosidade. Todos estes resultados são obtidos após tratamento da amostra a 300 °C, por 3 horas.

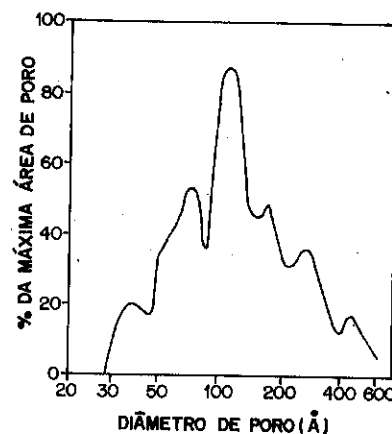


Figura 1

Distribuição de diâmetro de poros do componente ADM-Al(OH)₃

O componente ADM-Al(OH)₃, após ser calcinado a 550 °C, por 3 horas, portanto

já transformado a ADM-Al₂O₃, apresenta uma área específica de 140 m²/g. Segundo análise de porosimetria de mercúrio, obtém-se uma área específica de 90 m²/g, um volume de poros de 1,33 ml/g e a seguinte distribuição de volume de poros de acordo com a faixa de diâmetros de poro escolhida: 0,04 ml/g de 30 a 60 Å, 0,02 ml/g de 60 a 110 Å, 0,06 ml/g de 110 a 500 Å e 0,62 ml/g de 500 a 5000 Å.

A acidez do produto, por sua vez, estudada por espectroscopia de infravermelho, é causada tanto por sítios do tipo de Lewis como de Bronsted, sendo a razão acidez de Lewis/acidez total de 0,88.

3.2 Catalisadores

A caracterização físico-química dos catalisadores virgens indica uma tendência de aumento dos teores de sódio e de sulfato relativamente ao aumento da percentagem do componente misto na formulação. Entretanto, aparentemente, somente o catalisador CAT 3 apresenta uma atividade aquém da esperada, em função do alto teor em Na₂O, como pode ser visto na tabela II. Todos os catalisadores, portanto, apresentam excelente estabilidade hidrotérmica.

Tabela II - Caracterização dos catalisadores

	CAT 1	CAT 2	CAT 3	CAT 4	CAT 5	BASE 1	BASE 2
TR ₂ O ₃ (%)	1,6	1,6	1,6	1,1	0,62	1,6	1,2
Na ₂ O (%)	0,57	0,55	0,72	0,52	0,39	0,30	0,38
SO ₄ ⁼ (%)	0,15	0,26	0,38	0,25	0,16	0,15	0,17
Área específica, BET (m ² /g)	208	226	250	351	267	220	317
Textura (*):							
30-60 Å (ml/g)	0,05	0,05	0,06	0,11	0,06	0,04	0,04
60-110 Å (ml/g)	0,04	0,04	0,05	0,06	0,04	0,03	0,03
110-500 Å (ml/g)	0,06	0,07	0,07	0,07	0,08	0,05	0,08
500-5000 Å (ml/g)	0,11	0,14	0,15	0,15	0,15	0,11	0,08

(*) Volume de poros referente à faixa de diâmetros de poro indicada, segundo análise por porosimetria de mercúrio.

Também, a presença do componente misto favorece o aumento do volume de poros do catalisador e, concomitantemente, de sua área específica.

As conversões obtidas com os catalisadores avaliados são comparáveis entre si, permitindo que suas seletividades possam ser comparativamente estudadas (tabela III). De forma geral, o componente misto favorece a

maior seletividade para a fração gasolina + GLP.

Com catalisadores contendo zeólita TRY, ainda se pode verificar uma menor produção de hidrogênio e de gás combustível e uma menor formação de coque. A fração de óleo diesel, por sua vez, é bastante incrementada, denotando que o componente ADM-Al(OH)_3 favorece, por sua acentuada mesoporosidade, a conversão de fundos, ou seja, o craqueamento de moléculas pesadas. A observação da textura dos catalisadores contendo o componente misto em comparação com o catalisador BASE 1 também permite verificar a maior meso- e macroporosidade desenvolvida nos catalisadores em estudo.

Tabela III - Avaliação dos catalisadores em teste de microatividade

		CAT 1	CAT 2	CAT 3	CAT 4	CAT 5	BASE 1	BASE 2
Conversão (%)		65,7	67,5	67,4	69,7	69,8	69,3	69,4
Seletividades:								
H ₂ (%)		0,17	0,22	0,27	0,31	0,11	0,24	0,25
gás combustível (%)		4,0	4,1	4,3	4,8	4,0	4,4	4,6
GLP (%)		19,2	18,6	17,0	20,2	20,5	20,8	20,5
gasolina (%)		62,6	62,4	64,0	63,0	65,4	57,8	60,8
COO (%)		26,8	26,1	26,9	25,7	24,1	24,3	25,3
coque (%)		6,4	7,5	7,6	7,7	7,2	8,0	6,5

Já, para os catalisadores contendo zeólita TRUSY, não se observa o efeito esperado de redução da fração de coque, denotando que a menor atividade da zeólita e, em decorrência, o aumento do caráter matricial de craqueamento não são benéficos. É necessário haver um equilíbrio entre o craqueamento zeolítico e o promovido pela matriz ativa, para que todos os benefícios causados pelo componente ADM-Al(OH)_3 possam ser sentidos. Presume-se que o craqueamento predominantemente matricial é bastante desfavorecido pela alta razão acidez de Lewis/acidez total apresentada pelo componente misto.

É evidente que as características negativas trazidas pela alumina à composição catalítica, como maior formação de coque e maior produção de hidrogênio e gás combustível, no caso do componente misto, são atenuadas pela presença concomitante do metacaulim desaluminizado, que já mostrou trazer à seletividade catalítica uma contribuição exatamente oposta à conseguida com a alumina (2). Desta forma, o componente misto consegue imprimir à seletividade características benéficas similares às da alumina e, ainda, atenua suas contribuições negativas.

4. CONCLUSÃO

O componente misto ADM-Al(OH)_3 , obtido pela precipitação de hidróxidos de alumínio na mistura reacional remanescente da desaluminização do metacaulim, contribui de forma bastante favorável para a seletividade de catalisadores de craqueamento, em comparação com formulações clássicas, as quais incluem simplesmente a alumina. As características negativas inerentes à presença de alumina na composição catalítica são bastante atenuadas pela coexistência do metacaulim desaluminizado, que favorece a redução do coque, do hidrogênio e do gás combustível. A acidez apresentada pelo componente ADM-Al(OH)_3 , aliada à sua textura, favorece a conversão de moléculas pesadas, inacessíveis à microporosidade zeolítica, qualificando-o para operações de craqueamento de resíduo. Além disso, ele também contribui para aumentar a seletividade da fração gasolina + GLP. Contudo, é indispensável que haja um equilíbrio entre craqueamento zeolítico e matricial, para que todos os benefícios trazidos pela presença do componente ADM-Al(OH)_3 no catalisador sejam realmente observados.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) OVCHARENKO, F.D. Clay minerals as catalysts. In: International Clay Conference, 1981. H. van Olphen & F.Veniale (editores). Elsevier, Amsterdam, 1982.
- (2) MACEDO, J.C.D. Utilização de argila desaluminizada em catalisador de craqueamento. In: 6º Seminário Brasileiro de Catálise - trabalhos técnicos, 1991. IBP/CAT, Rio de Janeiro, 1991.
- (3) LUSSIER, R.J. J. Catalysis, **129**: 225, 1991.
- (4) MACEDO, J.C.D. Composições catalíticas à base de caulim para craqueamento catalítico fluido e processo de craqueamento catalítico fluido. PI 8804777, 1990.
- (5) BARRETT, E.P. et alii. J. Amer. Chem. Soc., **73**: 373, 1951.
- (6) PARRY, E.P. J. Catal., **2**: 371, 1963.
- (7) DUARTE, M.A.I. & MACEDO, J.C.D. Dados não publicados.

ESTUDO DA PILARIZAÇÃO DE BENTONITAS COM Al

- . Sidnei Quezada M. Leite¹
- . Rosane A. S. San Gil²
- . Lidia C. Dieguez³

RESUMO

Uma bentonita brasileira da região da Paraíba, com CTC de 96 meq/100g, área específica BET de 88 m²/g e volume de poros de 0,087 cm³/g, foi enriquecida com NaCl, intercalada com solução de AlCl₃.H₂O (OH/Al= 2,0), e pilarizada na faixa de temperatura de 373 a 773 K. Empregou-se absorção atômica, RMN de ²⁷Al, DRX e avaliação textural por adsorção de N₂ na caracterização dos catalisadores. Foi observado um aumento da área específica, volume de poros e espaçamento basal d(001) após a intercalação. Os valores de espaçamento basal d(001) apresentaram um pequeno decréscimo após a calcinação.

ABSTRACT

A brazilian bentonite of Paraíba region, with 96 meq/100g of CEC, BET specific area of 88 m²/g and pore volume 0.087 cm³/g, was enriched with a NaCl solution, intercalated with AlCl₃.H₂O solution (OH/Al=2.0), and pillared in the temperature range 373 to 773K. Atomic absorption, ²⁷Al NMR, XRD, and textural evaluation by N₂ adsorption were used in the catalysts characterization. An increase of specific area and pore volume was observed after intercalation. The basal spacings d(001), measured by X-ray diffraction, showed a slight decrease after the calcination.

1. INTRODUÇÃO

As bentonitas pilarizadas resultam da intercalação de um complexo catiônico do metal precursor entre as lamelas da argila seguida de tratamento térmico, cujo complexo metálico introduzido se transforma no óxido correspondente, com formação dos pilares [1,2].

A literatura recente relata o emprego de vários cátions como agentes de pilarização, como por exemplo Al, Ti, Zr, Si, e Fe [1-4], embora o polioxidação de Al, o ion de Johansson, [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, seja o mais utilizado e estudado [5-6].

As argilas intercaladas constituem uma nova classe de materiais, em que uma distribuição homogênea de microporos pode ser obtida com abertura de poro na faixa de 4 Å a 18 Å, de acordo com o tipo de pilar

¹Eng. Químico, aluno de M.Sc., NUCAT - PEQ da COPPE/UFRJ.
²Químico, D.Sc., Pesquisador do IQ/UFRJ, Professor Adjunto do CCBS/UNI-RIO.
³Eng. Químico, D.Sc., Professor Adjunto, NUCAT - PEQ da COPPE/UFRJ.

[1]. O espaçamento basal (FIGURA 1), que pode ser obtido por DRX através do plano (001), bem como as propriedades físico-químicas da argila pilarizada, dependem do metal precursor e das condições experimentais da síntese. O controle dessas propriedades durante a etapa de preparação é fundamental devido à complexidade do processo de formação dos pilares, que pode modificar as características do sólido final.

Neste trabalho foram avaliadas a influência do tempo de envelhecimento na etapa de intercalação e o efeito de diferentes temperaturas de calcinação nas propriedades dos catalisadores. Os métodos de caracterização utilizados foram a ressonância magnética nuclear, difração de raios-X e avaliação textural por adsorção de N₂.

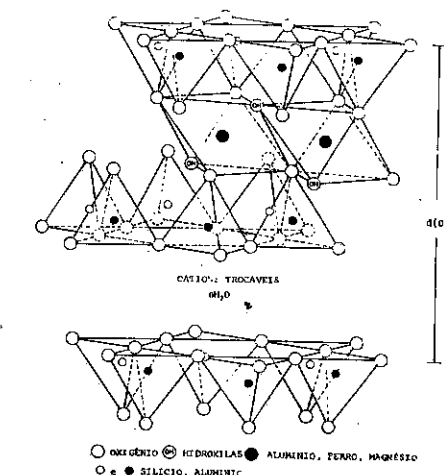


FIGURA 1 - Estrutura de uma montmorilonita de acordo com Hofmann et alii [7].

2. EXPERIMENTAL

2.1. Material de Partida

A bentonita natural utilizada, da região do estado da Paraíba, possui as seguintes características: composição química, obtida por absorção atômica: 61.60% SiO₂, 15.30% Al₂O₃, 6.40% Fe₂O₃, 1.40% Na₂O, 0.54% K₂O, 2.6% MgO, 1.00% CaO, 1.10% TiO₂; Capacidade de troca catiônica (CTC): 96 meq/100g; área específica BET: 88 m²/g; volume de poro: 0,087 cm³/g (p/po=0,98); espaçamento basal de 15.2 Å. O

difratograma de raios X (FIGURA 2) apresentou principalmente padrões de montmorilonita, além de quartzo e feldspato como impurezas. Esse material foi previamente enriquecido com íon de sódio, seguido de sedimentação e centrifugação. Este procedimento permitiu a concentração de partículas inferiores a 5 µm, medido por difração de laser.

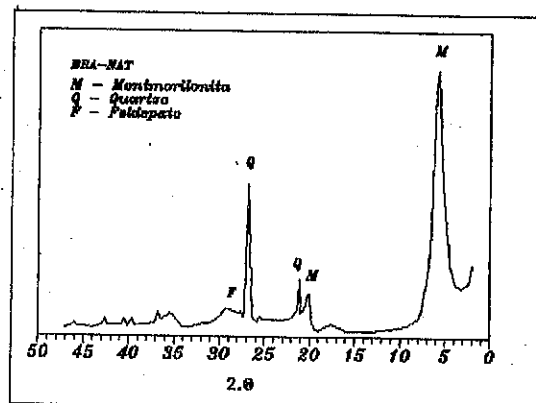


FIGURA 2 - Difratograma de raios-X da amostra de partida, obtido pelo método do pó.

2.2. Solução Intercalante

A solução intercalante de alumínio foi preparada a partir de soluções de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaOH , que foram misturados até razão final $\text{OH}/\text{Al}=2,0$. Esta solução foi preparada a 333 K, envelhecida uma noite, e caracterizada por RMN de ^{27}Al .

2.3. Preparação dos Catalisadores

A etapa de intercalação do complexo de alumínio foi feita a 298 K durante 48 horas [8]. Com o objetivo de minimizar o teor de cloretos, o catalisador foi lavado até que a medida de condutância da água resultante tivesse valor igual ou inferior a 30 µS. O material foi em seguida seco em estufa ventilada por uma noite a 333 K, e então calcinado nas temperaturas na faixa de 373 até 773 K, por 3 horas com fluxo de ar. Uma amostra também foi calcinada diretamente a 773 K, sem prévia intercalação.

2.4. Caracterização dos Catalisadores

O espaçamento basal das amostras foi determinado por difração de raios X, obtido em instrumento Philips 1710, com tubo de Cu e monocromador de grafite, a 40 KV e 35 mA. Para o acompanhamento do

tempo de envelhecimento, os difratogramas foram obtidos com lâmina de vidro. Os demais difratogramas foram obtidos pelo método do pó.

As isotermas de adsorção-desorção de N_2 foram obtidas após tratamento a vácuo a 343K, por 5 horas. Empregou-se o equipamento Micromeritics A.S.A.P. 2000. O volume de poro foi estimado em $p/p_0=0,98$ e o diâmetro médio foi calculado a partir de $dm=4.V/A$.

A ressonância magnética nuclear de ^{27}Al da solução intercalante foi obtida em instrumento Varian, modelo VXR 300, de 7.05 Tesla, com solução de $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como referência externa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito do Tempo de Envelhecimento na Etapa de Intercalação

A solução intercalante foi inicialmente analisada por RMN de ^{27}Al , cujo espectro apresentou sinais na região de 63ppm e 0ppm, correspondente aos alúminios tetraédrico e octaédrico, respectivamente, o que evidenciou a presença do $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+7}$. O resultado de espaçamento basal (TABELA 1) obtido após o tratamento com íon de sódio sugere que o processo de enriquecimento foi satisfatório [1,7,9]. O estudo do tempo de intercalação do complexo de alumínio (TABELA 1), obtido com razão $\text{OH}/\text{Al}=2,0$, mostrou que após 48 horas não houve sensíveis mudanças nos valores de espaçamento basal, com o estabelecimento do equilíbrio de troca iônico.

TABELA 1 - Variação do espaçamento basal d(001) com o tempo de intercalação (medido por DRX).

Tempo (hora)	d(001) (Å)
0	12.3
3	17.7
24	18.8
48	18.4
64	18.4

3.2. Efeito da Temperatura de Calcinção

Observou-se um sensível aumento do espaçamento basal d(001) na amostra intercalada e seca (BRA-2.0-60), quando comparado com a enriquecida com sódio (BRA-SODIO), que passou de 12.3 Å para 18.4 Å.

Os resultados obtidos a partir dos difratogramas de raios-X, das amostras calcinadas em diferentes temperaturas, são mostrados na TABELA 2 e FIGURA 3.

TABELA 2 - Resultados de espaçamento basal e intensidade do pico d(001), obtido por DRX (método do pó).

Catalisador	Temp.calc.(K)	Espaçam.Basal(A)	Intensidade* (%)
BRA-2.0-60	333	18.4	100.0
BRA-2.0-100	373	18.0	89.9
BRA-2.0-200	473	17.7	89.3
BRA-2.0-300	573	17.3	85.1
BRA-2.0-400	673	17.3	84.0
BRA-2.0-500	773	17.0	59.9

* valores obtidos a partir da fórmula de Biscaye (Gomes [9]).

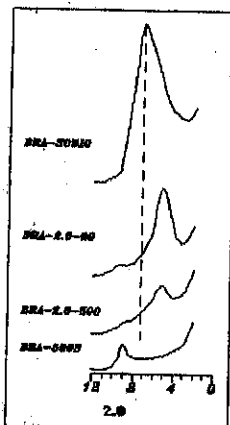


FIGURA 3 - Difração de raios-X do plano d(001). Amostras BRA-500/S, BRA-2.0-60, BRA-2.0-500 e BRA-500/S. (método do pó).

As amostras calcinadas em diferentes temperaturas, após a intercalação, apresentaram uma pequena variação nos valores de d(001). Por outro lado, a amostra calcinada diretamente (BRA-500/s), sem prévia intercalação, apresentou colapso de estrutura: o valor de d(001) passou a medir 9,6 Å. Este valor corresponde a espessura de camada o qual pode ser aplicado no cálculo da distância interlamelar [10].

A intensidade do plano (001) apresentou uma pequena queda após a calcinação a 373K, permanecendo na mesma ordem de grandeza até 673K, e após pilarizado a 773K sofreu maior variação.

Na FIGURA 4 estão mostradas as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras de partida e intercalada. As isotermas de adsorção de nitrogênio foram do tipo IV segundo a classificação de BDDT [11], que é característica de materiais mesoporosos. As histereses observadas em altas pressões relativas foram do tipo B na classificação de Boer [12].

Na FIGURA 5 estão mostradas as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio desenvolvidas para as amostras pilarizadas a 373 e 573 Kelvin. O afastamento da curva observado em baixas pressões relativas na amostra de partida foi menor que o apresentado na amostra intercalada (FIGURA 4), enquanto que nas amostras pilarizadas a 373 e 573 K, não se verificou a presença desse comportamento (FIGURA 5). Este tipo de efeito está relacionado com o fenômeno de inchamento que é característico de materiais lamelares cujo o grau de expansão do sólido, durante a adsorção, depende da rigidez do mesmo [12].

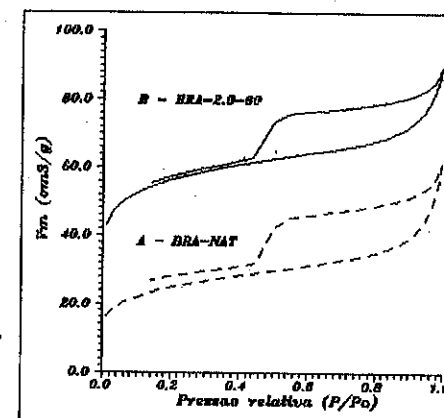


FIGURA 4 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores BRA-NAT e BRA-2.0-60.

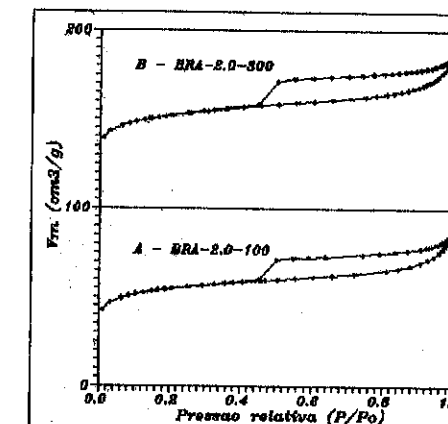


FIGURA 5 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidos para os catalisadores BRA-2.0-100 e BRA-2.0-300.

Na TABELA 3 estão indicados os valores de área específica, volume de poro ($p/p_0=0.98$) e o tamanho médio de poro, obtidos para a amostra natural, após intercalação e após pilarização em diversas temperaturas. Verificou-se um aumento da área específica B.E.T. e do volume de poro com a intercalação da bentonita BRA-NAT. Entretanto,

houve uma diminuição destes valores com o aumento da temperatura de calcinação.

TABELA 3 - Avaliação textural dos catalisadores natural, seco a 333 K, e calcinado em diversas temperaturas.

Catalisador	Área BET (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Diam.medio (Å)
BRA-NAT	88	0.087	40
BRA-2.0-60	192	0.132	28
BRA-2.0-100	189	0.128	27
BRA-2.0-300	178	0.128	29
BRA-2.0-500	199	0.149	30

4. CONCLUSÕES

O estudo do tempo de envelhecimento da intercalação da bentonita brasileira com o complexo de alumínio indicou que, nas condições experimentais, 48 horas é um tempo adequado para o estabelecimento do equilíbrio.

O processo de intercalação acarretou um sensível aumento dos valores de área específica e volume de poro do material de partida.

O catalisador calcinado diretamente a 773 K, sem prévia intercalação, apresentou colapso da estrutura ao contrário do pilarizado na mesma temperatura, que não revelou o fenômeno.

O processo de pilarização proporcionou ao material lamelar, estabilidade térmica na faixa de temperatura estudada, embora tenha sido observada uma pequena queda dos valores obtidos por DRX e avaliação textural por adsorção de nitrogênio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a MPL do grupo UBM, pelo fornecimento da bentonita natural, aos Químicos Hosan Rehin e Najla Estrada (DIQUIM/CENPES), pelas colaborações nas análises de DRX, a Vânia (NUCAT-PEQ/COPPE) pelas análises texturais por adsorção de N₂, a CAPES, por bolsa de mestrado, e a Detem Química S.A. pelo suporte financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] FIGUERAS, F. Pillared Clays as Catalysts, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 30(3):457-499. 1988.
 [2] BURCH, R.(ed.) Pillared Clays, *Catal. Today*, 2:185-186. 1988.

- [3] SOUZA SANTOS, P *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol.3, ed. Edgard Blucher Ltda (1989) Cap 35.
 [4] COELHO, A., XXXVI Congresso Brasileiro de Cerâmica, *Anais*, 1:77-84. 1992.
 [5] STERTE, J., Hydrothermal treatment of hydroxylation precursor solutions, *Catal. Today*, 2:219-231. 1988.
 [6] BOTTERO, J.Y. et alii. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11-12:439-444. 1982.
 [7] GRIM, R.E. *Clay Mineralogy*, 2a. ed., McGraw-Hill Book Company, 1968. 596p.
 [8] LEITE, S.Q.M.; Dieguez, L.C.; Coelho, L.; San Gil; R. A. S., XXXII Congresso Brasileiro de Química - ABQ, *Anais*, 54-08. 1992.
 [9] GOMES, C.F. *Argilas - O que são e para que servem*, Fund. Calouste Gulbenkian, 1986. 457p.
 [10] Mc BRIDE, M.B. et alii. *J. Phys. Chem.*, 79:243. 1975.
 [11] PESQUERA, C. et alii. *Appl. Catal.*, 69:97-104. 1991.
 [12] GREGG, S.J. & Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface area and Porosity*, Acad. Press, London, 1982.

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

EXISTÊNCIA DO EFEITO SMSI EM CATALISADORES DE Pd E Ru SUPORTADOS EM MoO_3 EMPREGADOS NA REAÇÃO DE CO/H_2

. Celso Camilo Moro ¹
 . Daniel Eduardo Damiani ²

RESUMO

Catalisadores de Ru e Pd suportados em MoO_3 , obtido a partir de molibdenita natural, são empregados na reação com CO e H_2 para a produção de álcoois. Os catalisadores são caracterizados por meio de TPR, quimisorção de H_2 e se fazem ensaios de atividade à reação de hidrogenólise de etano com o objetivo de analisar o comportamento da superfície do catalisador. Os resultados indicam que existe uma grande interação entre o suporte (MoO_3) e os metais suportados, caracterizando o efeito de SMSI.

ABSTRACT

Ruthenium and palladium catalyst supported on MoO_3 obtained from natural MoS_2 are tested in the $\text{CO} + \text{H}_2$ reaction for the production of alcohols. Catalysts are characterized by means of TPR, H_2 chemisorption and tested they activity at ethane hydrogenolysis reaction. The results are interpreted in terms of the existence of the SMSI effect.

1 - INTRODUÇÃO

Existe na literatura muitas referências a catalisadores ativos e seletivos para a obtenção de oxigenados a partir de CO e H_2 que contém Mo em sua formação.⁽¹⁻⁵⁾ Em alguns casos se menciona inclusive a conveniência de empregar um óxido de Mo como suporte.^(4,5)

Nos últimos anos os catalisadores bimetálicos têm recebido considerável atenção devido ao seu impacto tecnológico e também à inerente importância científica. Genericamente podemos classificar de bimetálico um catalisador constituído por dois metais de características distintas, normalmente um dos metais deve pertencer a uns dos grupos IV a VII da tabela periódica e o outro pertence ao grupo VIII.

Este tipo de catalisador tem sido amplamente utilizado nos processos de refinação de petróleo, especialmente reforma e hidrotreatamento. Recentes investigações indicam que para a síntese de Fischer-Tropsch este tipo de catalisador apresenta melhores atividades e seletividades.

Catalisadores bimetálicos constituídos por Mo e um outro elemento do grupo VIII, suportados em sílica ou alumina foram estudados por Inoue

¹ Doutor em Eng. Química, Prof. Adj. IQ-UFRGS - Porto Alegre - RS

² Doutor em Eng. Química, Prof. Associado UNS - Bahia Blanca - AR

e colaboradores,⁽⁶⁾ Tatsumi,⁽⁷⁾ Ghazi,⁽⁸⁾ Folley,⁽⁹⁾ Kip⁽¹⁰⁾ e Bhore.⁽¹¹⁾

Também se estudou o emprego de óxidos de Mo (MoO_2 e MoO_3) como suportes para metais do grupo VIII, tal como foi relatado por Chen⁽⁴⁾ e Jackson.⁽⁵⁾

Nos catalisadores bimetálicos estudados se observou na maioria dos casos a existência de dois tipos de sítios ativos. Um, formado por partículas grandes ou aglomerados de partículas do metal, é responsável pela formação de hidrocarbonetos enquanto que o outro, formado por partículas menores do metal depositadas sobre o óxido de Mo, é responsável pelo aumento da cadeia e formação de oxigenados. Desta forma quando Mo está presente na composição do catalisador ocorre uma modificação na atividade e na seletividade do mesmo. Há uma tendência do catalisador a produzir menos metano e mais compostos de maior peso molecular, principalmente oxigenados. Uma outra característica deste tipo de catalisador é a elevada resistência ao envenenamento por enxofre.

Estudos de caracterização destes catalisadores empregando técnicas de difração de raios X, quimisorção de H_2 e CO, microscopia eletrônica, ESCA e outras técnicas analíticas, bem como a utilização de reações sensíveis à estrutura para monitorar o comportamento da superfície destes catalisadores sugerem a existência de uma forte interação entre Mo e o outro metal. Principal fenômeno encontrado é o recobrimento das partículas metálicas por óxidos de Mo.

O objetivo deste trabalho é mostrar que o comportamento dos catalisadores de Ru e Pd suportados em MoO_3 é idêntico ao que ocorre com os catalisadores, de Pt, Rh e Pd suportados em TiO_2 , Nb_2O_5 e outros óxidos redutíveis e se caracterizam por uma forte interação metal-suporte (SMSI).

2 - EXPERIMENTAL**2.1 - Preparação de catalisadores.**

a) $\text{KCl-RuCl}_3/\text{MoO}_3$ - Preparado por impregnação de KCl e $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de forma a obter um sólido com 2,5% de Ru e 2,5% de K. Secado inicialmente ao ar e posteriormente em estufa a 120°C por 12 horas. Em seguida foi reduzido com H_2 a 300°C por 3 horas.

b) $\text{KCl-PdCl}_2/\text{MoO}_3$ - Dissolveu-se o PdCl_2 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 MoO_3 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 H_2 a 400°C por 2

horas.

c) $\text{KNO}_3\text{-RuNO}(\text{NO}_3)_3/\text{MoO}_3$ - Empregou-se a mesma técnica que para a preparação do $\text{KCl-RuCl}_3/\text{MoO}_3$ para se obter um catalisador com 2,5% de K e 2,5% de Ru. Depois de secado o catalisador foi calcinado com O_2 a 550°C para a decomposição dos nitratos e logo reduzido com H_2 a 300°C por 3 horas.

2.2 - Redução à Temperatura Programada.

Os ensaios de TPR foram realizados com equipamento constituído de um forno conetado a um programador linear de temperatura que permite trabalhar de 0°C a 600°C com uma velocidade de aquecimento de 1 a 15°C por minuto.

Como agente redutor se utilizou uma mistura de 90% de Ar e 10% de H_2 , cujo fluxo (20 mL/min) foi medido e estabilizado por um controlador de fluxo mássico Matheson 8240. O sinal foi analisado por um detector de condutividade térmica. As amostras do catalisador pesavam 100 mg e foram aquecidas de 0°C a 550°C a uma velocidade de $9^\circ\text{C}/\text{min}$. Os catalisadores foram submetidos a vários tratamentos de oxidação-redução conforme se assinala nas figuras correspondentes.

2.3 - Quimisorção de H_2 .

Os testes de quimisorção de H_2 foram feitos em um equipamento volumétrico de vidro. A amostra foi colocada em uma célula de vidro Pyrex soldado em uma das extremidades durante o processo de evacuação e medição.

O catalisador previamente oxidado com O_2 a 500°C por 1 hora foi reduzido "in situ" com fluxo de H_2 a diferentes temperaturas (150, 200, 300 e 400°C).

Após cada redução a amostra era evacuada com o auxílio de uma bomba mecânica e outra difusora até uma pressão final de 10^{-6} Torr. A célula com a amostra era então colocada em um banho termostatizado a 20°C e hidrogênio era admitido a uma determinada pressão. O sistema era então totalmente fechado e esperava-se atingir o equilíbrio anotando-se os valores de pressão (inicial e final) e temperatura (ambiente e banho). Repetia-se o ciclo cada vez com pressões de H_2 crescentes até obter 4 ou 5 pontos da isoterma, numa faixa de pressões de 0 a 250 Torr.

Depois de obtidos os pontos da isoterma o sistema era purgado com He e a amostra reduzida a uma nova temperatura.

2.4 - Hidrogenólise de etano.

A reação foi realizada em reator de aço inoxidável de 1/4" de diâmetro externo, conetado diretamente a um cromatógrafo Varian 3700

equipado com uma coluna Porapak Q e um detector de ionização de chama.

O reator foi carregado com 100 mg de catalisador. A temperatura do leito catalítico era controlada por meio de um termopar Omega tipo K em contato com o leito e a medida era feita com uma precisão de $0,5^\circ\text{C}$. Os tratamentos de oxidação-redução foram realizados "in situ" com O_2 e H_2 respectivamente, ambos os gases eram de grau de pureza elevados.

Durante o experimento o catalisador estava continuamente em fluxo de H_2 que também servia como gas de arraste para o cromatógrafo. Etano de alta pureza era injetado na forma de pulsos utilizando uma válvula de 8 vias com laços de 30 μL .

Se trabalhou numa faixa de temperatura de 200 a 300°C para o catalisador com Ru e de 250 a 500°C para o catalisador com Pd. Para o suporte puro (MoO_3) se testou numa faixa de 100 a 500°C não apresentando nenhuma atividade.

3 - RESULTADOS

3.1 - Redução à Temperatura Programada.

A figura 1-A mostra uma sequência de perfis de TPR obtidos com o catalisador $\text{K-RuCl}_3/\text{MoO}_3$ antes de ser utilizado na reação de CO/H_2 .

O perfil do TPR obtido sem tratamento prévio apresenta um ombro que começa aos 100°C e termina próximo a 200°C . O consumo de H_2 segue aumentando até formar um pico a 350°C e outros dois ombros a 370 e 390°C , respectivamente. O perfil do TPR obtido logo após uma oxidação a 120°C não apresenta consumo de H_2 , indicando que a esta temperatura não ocorre nenhuma oxidação.

Oxidando o catalisador a 300°C por 1 hora e realizando em seguida um TPR, seu perfil mostra um aumento no consumo de H_2 a partir de 100°C formando um ombro a 300°C , um pico a 370°C e outro ombro a 430°C .

Quando a amostra é oxidada a 550°C o perfil do TPR que segue apresenta um pico bem definido aos 175°C , outro a 400°C e outro a 460°C (estes últimos não bem definidos) e um ombro a 510°C . Depois de uma nova oxidação a 550°C o perfil do TPR que se obtém tem a mesma forma, mantendo os picos de 175°C e 400°C . Se observa uma mudança nas alturas relativas dos picos.

Realizando-se a mesma sequência de TPRs com a amostra de catalisador depois de ser submetida por 30 horas à reação de CO/H_2 (figura 1-B), se observa modificações importantes no primeiro TPR (obtido sem prévia oxidação) mas os demais apresentam praticamente os mesmos perfis. No primeiro TPR o perfil não apresenta picos característicos, apenas um consumo maior de H_2 entre as temperaturas de 120°C e 420°C , provavelmente

devido à presença de carvão superficial.

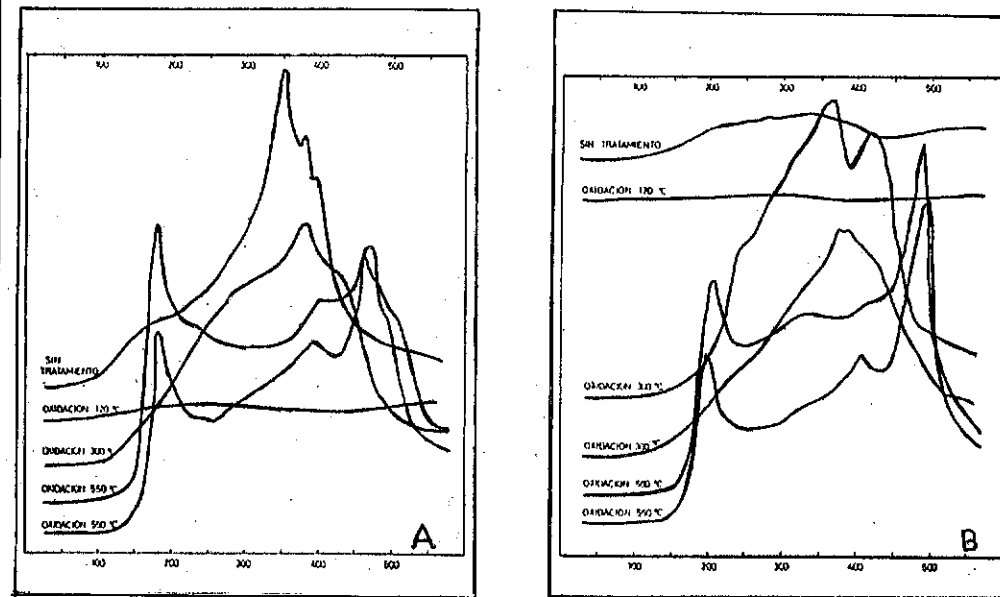


FIGURA 1: Sequência de TPRs com o catalisador $K-RuCl_3/MoO_3$ fresco (A) e descarregado do reator (B).

A figura 2-A mostra uma sequência de TPRs realizada com o catalisador $K-Pd/MoO_3$ antes de ser submetido à reação com CO/H_2 .

O primeiro TPR foi obtido com a amostra fresca e se observa o pico invertido atribuído a decomposição do hidreto de Pd à temperatura de $102^\circ C$. A partir desta temperatura ocorre um aumento contínuo no consumo de H_2 , formando um pico a $470^\circ C$ e um ombro a $530^\circ C$. Logo após uma oxidação a $120^\circ C$ o TPR que segue mostra o pico do hidreto na mesma temperatura e nenhum outro pico mais. Após uma oxidação a $300^\circ C$ o pico do hidreto no TPR aparece a $99^\circ C$, outro pico a $280^\circ C$, um ombro a $360^\circ C$, um pequeno pico a $410^\circ C$ e um pico grande a $490^\circ C$. Uma nova oxidação a mesma temperatura seguida de outro TPR apresenta um perfil com o pico do hidreto na mesma temperatura que o anterior, um pico a $260^\circ C$, outro a $410^\circ C$, um ombro a $490^\circ C$ e um outro pico a $540^\circ C$. Quando a amostra é oxidada a $550^\circ C$ o perfil do TPR que segue apresenta o pico do hidreto a $90^\circ C$, seguido imediatamente por um pico a $100^\circ C$, outros a 260 e $480^\circ C$ e um ombro a $530^\circ C$.

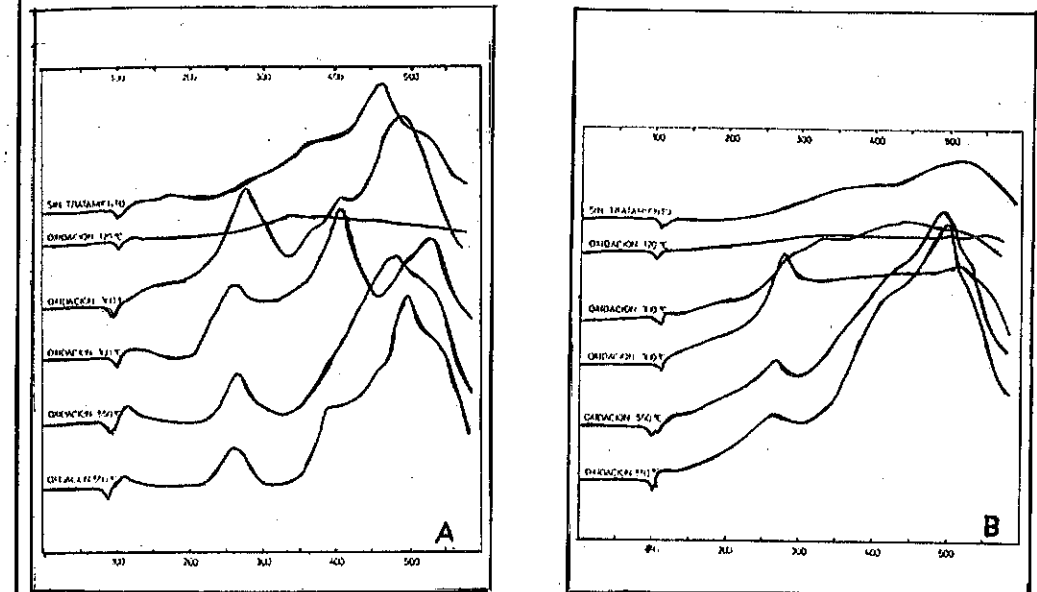


FIGURA 2: Sequência de TPRs com o catalisador $KCl-PdCl_2/MoO_3$ fresco (A) e descarregado do reator após 30 hs. (B).

Realizando nova oxidação a $550^\circ C$ o TPR que segue apresenta, inicialmente, o mesmo perfil, modificando-se a partir de $400^\circ C$, onde apresenta um ombro bastante largo seguido de um pico bem definido a $500^\circ C$ e outro ombro a $530^\circ C$.

A figura 2-B mostra a mesma sequência de TPRs com a amostra do mesmo catalisador após ser submetido por 30 horas à reação de CO/H_2 .

As principais modificações que se observam são:

- a temperatura de decomposição do hidreto no primeiro TPR ($107^\circ C$) é superior a obtida com o catalisador fresco, porém após a oxidação a $550^\circ C$ ela volta a ter os mesmos valores ($90^\circ C$);
- a linha de base não volta a descer após a decomposição do hidreto, apresentando um aumento contínuo no consumo de H_2 ;
- os picos de altas temperatura estão deslocados para valores mais altos.

3.2 - Quimisorção de H_2 .

Os experimentos de quimisorção de H_2 foram realizados com catalisador

$\text{KNO}_3\text{-RuNO}(\text{NO}_3)_3/\text{MoO}_3$ como foi descrito anteriormente.

Foram determinados os volumes de H_2 adsorvidos pelo catalisador submetido a diferentes tratamentos térmicos e se calculou a dispersão de catalisador. Os resultados são apresentados na tabela I.

TABELA I - Dispersão do catalisador $\text{K-RuNO}(\text{NO}_3)_3/\text{MoO}_3$ obtida por meio de quimisorção de H_2 .

Tratamento	Dispersão
Oxid. 550°C - Red. 150°C	4,6%
Oxid. 550°C - Red. 200°C	3,0%
Oxid. 550°C - Red. 300°C	0,6%
Oxid. 550°C - Red. 400°C	0,0%

3.3 - Hidrogenólise de etano.

Na figura 3 se mostra a conversão na hidrogenólise de etano com o catalisador $\text{K-RuCl}_3/\text{MoO}_3$ submetido aos seguintes tratamentos térmicos:

- 1 - fresco (somente com os tratamentos de preparação);
- 2 - oxidação a 300°C seguido de redução a 300°C;
- 3 - oxidação a 550°C seguido de redução a 300°C;
- 4 - oxidação a 550°C seguido de redução a 550°C.

Se observa que no ensaio 2 o catalisador tem sua atividade bastante reduzida, comparada com a do catalisador fresco, porém volta a recuperar-la quando é oxidado a 550°C.

Para o ensaio 4 o catalisador não apresentou atividade.

Cada ponto do gráfico representa uma média de três pulsos à mesma temperatura.

Com o catalisador $\text{K-PdCl}_2/\text{MoO}_3$ se observou que quando a temperatura de redução era superior a

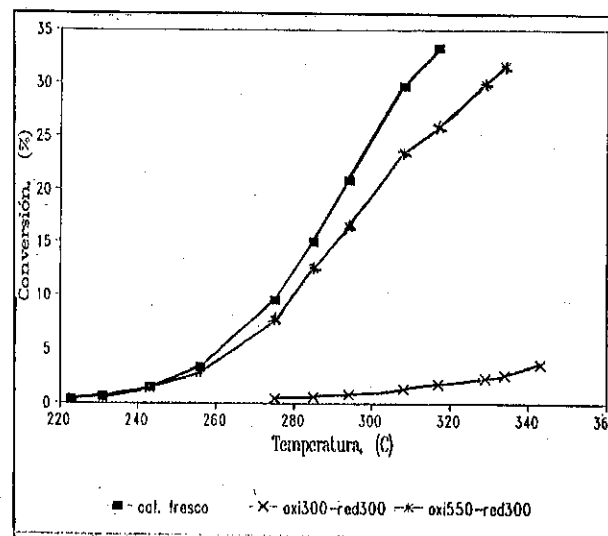
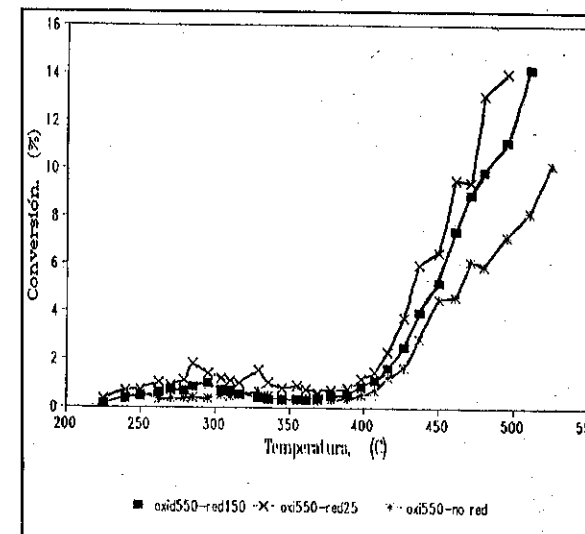


FIGURA 3: Hidrogenólise de etano com o catalisador $\text{K-Ru}/\text{MoO}_3$.

200°C não apresentava nenhuma atividade. Além disso se observou que o catalisador só é ativo a temperaturas superiores a 400°C.

Na figura 4 observa-se a conversão para a reação estudada com o catalisador previamente oxidado a 550°C e reduzido a 150°C, 25°C e sem reduzir. Para este catalisador não foi possível fazer medidas reprodutíveis à mesma temperatura devido a perda de atividade do mesmo, portanto os pontos do gráfico representam o valor de uma única medida em cada temperatura.



Se comparou a atividade do catalisador de Pd suportado em MoO_3 com outro suportado em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ com o

mesmo teor de Pd. Se observou que o catalisador $\text{Pd}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ é ativo a uma temperatura inferior e não sofre perda de atividade durante o processo permitindo fazer três medidas à mesma temperatura. Também se observou que a atividade não depende da temperatura de redução no pré-tratamento.

4 - DISCUSSÃO

Os perfis de TPR obtidos com o catalisador $\text{K-Ru}/\text{MoO}_3$ apresentados na figura 1 mostram que os picos que correspondem a redução do RuO_2 e MoO_3 só aparecem bem definidos após uma oxidação enérgica. Nos primeiros perfis aparecem picos intermediários que não podem ser atribuídos a nenhuma das espécies mencionadas.

Inicialmente se pensou que o pico intermediário seria devido a presença de cloro remanescente do precursor (RuCl_3), porém como o mesmo não aparecia no perfil do TPR obtido após a oxidação a 120°C e retornava no perfil do TPR que segue a oxidação a 300°C esta hipótese pareceu pouco provável. Se realizou uma prova fazendo borbulhar, durante um TPR, o efluente do tubo que continha a amostra em uma solução de nitrato de prata e não houve reação. Se preparou um catalisador de $\text{K-Ru}/\text{MoO}_3$ a partir de precursores sem cloro (KNO_3 e $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$) e os TPRs realizados com este catalisador, nas mesmas condições apresentaram resultados muito

parecidos. Com isso se descartou a hipótese do efeito do cloro.

Outra causa provável seria a presença de impurezas originalmente existentes na molibdenita natural, de onde se obteve o MoO_3 , que não foram eliminadas no processo de calcinação. Para comprovar se comparou estes TPRs com outros obtidos de catalisadores de Ru-Mo onde o precursor do Mo foi o Heptamolibdato de amônio e se observou que estes últimos apresentavam comportamento similar.

Em TPRs obtidos com os catalisadores MoO_3 e KCl-MoO_3 descarregados do reator também apareceram os picos intermediários, porém a temperaturas um pouco mais altas. Nestes casos se atribuiu a formação de óxidos de composição intermediária entre MoO_2 e MoO_3 e portanto é provável que neste caso se trata do mesmo fenômeno.

Na literatura encontramos que Kip e colaboradores,⁽¹⁰⁾ estudando catalisadores de Rh-Mo, acharam o mesmo efeito nos TPRs. Os autores atribuem o fenômeno à formação de óxidos mistos e ao recobrimento do metal por óxidos de Mo. Van der Berg e outros,⁽¹²⁾ trabalhando com o mesmo tipo de catalisadores, chegaram a mesma conclusão.

Interpretando estes dados a luz dos TPRs se pode formular as seguintes hipóteses:

- se produz a formação de óxidos mistos entre Ru e Mo de forma tal que o composto resultante se reduz a uma temperatura superior a da redução do RuO_2 e inferior a do MoO_3 ;

- se produz a formação de óxidos de Mo intermediários entre MoO_2 e MoO_3 e estes recobrem as partículas de RuO_2 dificultando sua redução. Uma oxidação enérgica com a formação de MoO_3 libera as partículas de RuO_2 permitindo sua redução a baixa temperatura.

Em busca de uma melhor definição para o modelo proposto vamos analisar também o comportamento do catalisador K-Pd/ MoO_3 .

Os perfis de TPR obtidos com este catalisador antes de ser submetido à reação de CO/H_2 (figura 2-A) mostram o pico correspondente a decomposição do hidreto aparecendo inicialmente a 102°C e depois a 90°C . Se sabe que o hidreto de Pd é termodinamicamente instável a partir de 60°C , no entanto em catalisadores de Pd suportados se observa que nos perfis de TPR este pico pode aparecer a temperaturas superiores, dependendo das condições que se realiza o TPR (% de H_2 na mistura redutora, vazão da mistura e taxa de aquecimento).

Os picos que aparecem nos perfis de TPR a partir de uma oxidação prévia de 300°C , um entre 250 e 300°C e outro logo após o hidreto são atribuídos a óxidos de Pd. Aparentemente há dois tipos de óxidos de Pd,

um que se reduz facilmente (perto de 100°C) e outro com maior dificuldade de redução. O primeiro deve estar constituído por partículas que estão na superfície do catalisador e o outro por partículas intimamente unidas ao suporte.

Catalisadores de Pd suportados em diferentes suportes, não redutíveis, foram estudados por Rodrigues Cárdenas.⁽¹³⁾ Os perfis de TPR destes catalisadores, obtidos nas mesmas condições que os nossos, apresentam o pico do hidreto a temperatura de 80°C .

Uma grande interação entre Pd e os óxidos de Mo pode ser a explicação para o fato de que o pico do hidreto aparece a uma temperatura mais alta que quando suportado em óxidos não redutíveis.

Analisando os perfis de TPR da amostra deste catalisador descarregado do reator (figura 2-B) se observa que na amostra sem prévio tratamento apareceram sinais da presença de óxidos de Mo, não totalmente reduzidos a MoO_2 e o pico do hidreto saiu a uma temperatura de 110°C . Não há sinal de óxido de Pd. Estes só aparecem após as oxidações de 300°C .

Quando a amostra foi oxidada a 550°C o pico do hidreto saiu a 98°C e o perfil do TPR é muito parecido com o correspondente na amostra antes de reagir, somente que a linha de base não se manteve horizontal entre os dois picos. Esta é mais uma indicação da presença de fortes interações entre os componentes do que a formação de óxidos mistos.

Depois de analisar estes perfis de TPR e retomando as hipóteses formuladas anteriormente nos parece pouco provável a formação de óxidos mistos porque isto não explicaria a elevada temperatura de saída do hidreto, como também o deslocamento contínuo da linha de base que ocorre com o catalisador de Pd. Resulta mais provável a formação de óxidos intermediários do tipo MoO_x e uma forte interação metal-suporte entre Ru e Pd com estes óxidos.

A nosso ver o efeito que ocorre nos TPRs com os catalisadores de Pd e Ru suportados em MoO_3 é o mesmo que ocorre com os metais do grupo VIII suportados em TiO_2 , Nb_2O_5 , La_2O_3 e outros, ou seja se trata de um fenômeno SMSI causado pelos óxidos intermediários de Mo e não o efeito de formação de óxidos mistos relatado por Kip e van der Berg.

Nos trabalhos da literatura que abordam o tema SMSI, se afirma que este fenômeno afeta a capacidade de quimisorção de H_2 quando os catalisadores são reduzidos a uma temperatura elevada, porém este efeito é reversível, com o catalisador recuperando sua capacidade de quimisorção após uma oxidação a temperatura elevada e uma redução a baixa temperatura. Outro efeito imputado ao fenômeno SMSI é o efeito

geométrico, que também é reversível.

Para comprovar nossas hipóteses fizemos testes de quimisorção de H_2 e hidrogenólise de etano.

Os dados de dispersão de Ru sobre MoO_3 , calculados com base nas medidas de quimisorção de H_2 , mostrados na tabela I, indicam uma grande diminuição da capacidade de adsorver H_2 deste catalisador com o aumento da temperatura de redução. A grande variação dos valores de H_2 quimisorvido não pode ser atribuída somente ao efeito da alteração do tamanho das partículas devido aos tratamentos térmicos. O resultado indica que as partículas de Ru estão recobertas por óxidos de Mo e o efeito é mais pronunciado quanto maior for a temperatura de redução.

Outra forma de comprovar a existência do efeito SMSI é empregar o catalisador em uma reação sensível à estrutura. Se o catalisador apresenta diminuição na atividade com o aumento da temperatura de redução e logo após uma oxidação a alta temperatura recupera sua atividade, isto é um indicativo da presença do efeito SMSI.

A utilização da hidrogenólise de etano como técnica para avaliar a performance de catalisadores submetidos a diferentes tratamentos térmicos com o objetivo de identificar mudanças morfológicas ou geométricas é muito comum na literatura. Kunimori⁽¹⁴⁾ empregou esta técnica para estudo do efeito SMSI em catalisadores de Rh suportados sobre Nb_2O_5 .

Os resultados apresentados na figura 3 nos mostram que ocorre uma grande perda de atividade quando o catalisador é oxidado e reduzido à mesma temperatura. Esta atividade é recuperada quando o catalisador é oxidado a alta temperatura e reduzido a baixa.

Na figura 4 se observa que o catalisador K-Pd/ MoO_3 só é ativado acima de $400^\circ C$ e o catalisador só é ativo se a temperatura de redução prévia for inferior a $200^\circ C$. Mesmo assim as medidas de atividade não são reprodutíveis, isto é, não é possível fazer duas medidas seguidas à mesma temperatura. O mesmo não ocorre quando se utiliza o catalisador Pd/ γAl_2O_3 . Neste caso a atividade foi independente dos tratamentos térmicos empregados.

Esta técnica demonstra que os catalisadores perdem atividade quando são submetidos a um tratamento de redução, porém voltam a adquiri-la quando são oxidados. Quanto maior a temperatura de redução, menor é a atividade do catalisador. Os cálculos da velocidade de reação tomando em conta as mudanças nos valores de dispersão do metal com o aumento da temperatura de redução indicam que a perda de atividade se deve a um bloqueio das partículas metálicas por movimento dos óxidos de Mo que se

posicionam sobre elas.

5 - BIBLIOGRAFIA

- 1 - TATSUMI, T. et alii. *J. Catal.*, 101: 553-86, 1986.
- 2 - GERASIMOV, S.F. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 32(2): 275, 1986.
- 3 - CONCHA, B. et alii. *J. Catal.*, 89: 536, 1984.
- 4 - CHEN, Yu-Wen. *The Canadian J. Chem. Engn.*, 64: 875, 1986.
- 5 - JACKSON, S.D. et alii. *Applied Catalysis*, 27: 325, 1987.
- 6 - INOUE, M et alii. *Applied Catalysis*, 11: 103, 1984.
- 7 - TATSUMI, T. et alii. *Proc. 9th ICC*: 618, 1988.
- 8 - GHAZI, M. et alii. *Recl. Trav. Chim. Pays Bas*, 110: 19, 1991.
- 9 - FOLLEY, H. et alii. *Applied Catalysis*, 61: 351, 1990.
- 10 - KIP, B.J. et alii. *Applied Catalysis*, 35: 109, 1987.
- 11 - BHOORE, N.A. et alii. *New Catal. Mat. Fuel Proc.* (a ser publicado)
- 12 - BERG, F.G.A. et alii. *J. Catal.*, 93: 340, 1985.
- 13 - RODRIGUEZ CARDENAS, H.E. *Tese de Doutorado*. UNS, 1989.
- 14 - KUNIMORI, Z.H. e Uchijima, T. *Appl. Catal.*, 69: 253, 1991.

INTERAÇÃO METAL-SUPORTE FORTE EM CATALISADORES DE Pd SUPORTADOS EM TiO₂, Nb₂O₅ E CeO₂

- Marcelo Maciel Pereira¹
- Fábio Bellot Noronha¹
- Robson de Souza Monteiro¹
- Lidia Chaloub Dieguez¹
- Martin Schmal¹

RESUMO

Foi investigado a natureza da forte interação metal suporte preparando-se catalisadores de Pd em TiO₂, Nb₂O₅ e CeO₂. Esses catalisadores foram caracterizados por quimissorção de hidrogênio, TPR e como teste catalítico foi utilizado a hidrogenação do 1,3-butadieno, sensível a estrutura. Os resultados sugeriram a existência de efeitos geométricos e eletrônicos, nos catalisadores suportados em nióbia e titânia, bem como a formação de sítios mistos para os suportados em CeO₂.

ABSTRACT

The nature of SMSI phenomenon was investigated in Pd catalysts supported on TiO₂, Nb₂O₅ and CeO₂. They were characterized by H₂ chemisorption, TPR and hydrogenation of 1,3-butadiene as model structure sensitive reaction. The results suggested geometric and electronic effects occurring in the catalysts supported on niobia and titania. For Pd/CeO₂ catalyst there was formation of intermetallic sites.

1- INTRODUÇÃO

Desde que foi proposta por Tauster et alii [1,2], a interação metal suporte forte (SMSI) tem atraído muita atenção [3,4]. O fenômeno de SMSI, representado por uma forte supressão da capacidade de adsorção de H₂ e da atividade catalítica de reações sensíveis a estrutura, após redução a alta temperatura, pode ser explicado através de um efeito geométrico. Este modelo para os catalisadores suportados em TiO₂ e Nb₂O₅ se baseia na migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície metálica. Segundo Tauster et alii [2], os óxidos que se reduzem mais facilmente seriam aqueles que promoveriam o estado de SMSI.

Em geral o mesmo comportamento observado nos metais suportado em TiO₂ é também verificado no Nb₂O₅ ou CeO₂. Entretanto, a extensão do SMSI é função do tipo de suporte [5,6], principalmente com relação aos catalisadores metálicos suportados em CeO₂, onde existe muita polêmica se o comportamento observado pode realmente ser atribuído ao fenômeno de SMSI [7].

Desta forma, a reação de hidrogenação do 1,3-butadieno foi realizada nos catalisadores de Pd suportados nesses três suportes com o objetivo de avaliar a intensidade do efeito de SMSI em uma reação sensível a estrutura [8,9].

¹COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química/NUCAT

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1- Preparação dos catalisadores

O suporte TiO₂ (50 m²/g BET) foi obtido pela calcinação do TiO₂ (DEGUSSA) em ar a 773K por duas horas. O suporte Nb₂O₅ (38 m²/g BET) foi obtido pela calcinação do ácido nióbio da Companhia Brasileira de Mineração e Minério. Já o suporte CeO₂ (20 m²/g BET) foi obtido a partir da decomposição a 773K por 4h do nitrato de cério amoniacal - (NH₄)₂Ce(NO₃)₆.

Os catalisadores foram preparados por impregnação a seco do suporte com uma solução aquosa de cloreto de paládio, seguido de uma secagem a 393K (16h) e calcinação a 673K durante duas horas, com exceção do Pd/CeO₂, calcinado a 773K por 4h. Os respectivos teores metálicos, são fornecidos na tabela 1.

2.2- Quimissorção de hidrogênio

O método utilizado para medir a quimissorção de hidrogênio foi a adsorção frontal [10]. Os catalisadores foram reduzidos a 573 ou 773K com uma mistura de 1,5% H₂ em Ar. Ao término da redução passou-se um fluxo de argônio pelo catalisador durante 30 minutos. A seguir os catalisadores eram resfriados a 343K, medindo-se a quantidade irreversível de hidrogênio adsorvido. Escolheu-se esta temperatura de adsorção para evitar a formação da fase β-PdH_x [11].

2.3- TPR

Esta técnica conforme descrito em [8], utilizou uma mistura de 1,5% de hidrogênio em argônio (30 cm³/min), que foi purificada pela passagem em uma coluna contendo um catalisador de paládio e uma peneira molecular para a remoção de água e oxigênio. Tanto o argônio quanto o hidrogênio tinham uma pureza acima de 99,99%. A massa de catalisador foi de 10 mg de fase ativa e as temperaturas finais de redução foram de 573 ou 773K, com uma taxa de aquecimento de 10K/min. Para o catalisador de Pd/CeO₂, os perfis de redução foram obtidos à 1173 K.

2.4 Atividade Catalítica

A hidrogenação do 1,3-butadieno foi feita em sistema de fluxo a pressão atmosférica. O catalisador (10 mg) era misturado com sílica (300mg) e reduzido "in situ" com uma mistura de H₂/N₂ (1,5% em H₂) até a temperatura final de 573K ou 773K. Já a mistura reacional consistia de 1,3-butadieno/ hidrogênio/ nitrogênio (10/10/80) para os catalisadores suportados em TiO₂ e Nb₂O₅ e (5/5/90) para os suportados em CeO₂ em percentagem molar. Os produtos reacionais foram analisados em linha por cromatografia gasosa (VARIAM 2400, com uma coluna 80/100 Carboxpack C/O, 19% ácido pterico 313K). Foi verificado que os processos difusivos não estavam controlando a reação.

As atividades foram expressas por sítios metálicos (TOF) e calculadas à partir dos resultados de quimissorção de hidrogênio. As seletividade para a formação do 1-buteno (Sbe) e razão trans/cis 2-buteno (t/c) foram determinadas na isoconversão como descrito em [12] e obtidas a baixas conversões, em torno de 10%.

3- RESULTADOS

3.1- Quimissorção de H₂

Os resultados da quimissorção de hidrogênio para os catalisadores reduzidos a 573 e 773K, bem como a razão entre as quimissorções a 573 e 773K (RC) podem ser vistos na tabela 1.

Os catalisadores suportados em nióbia e titânia apresentaram valores semelhantes de quimissorção de H₂, além disso o efeito da temperatura de redução, que pode ser observado pela razão da quimissorção de hidrogênio para os catalisadores reduzidos a 573 e 773K foi semelhante. Já o catalisador Pd/CeO₂ apresentou valores de quimissorção bem menores. No entanto, o efeito do aumento da temperatura de redução foi mais intenso em comparação com os outros dois suportes.

Tabela 1 - Quimissorção de hidrogênio e razão de quimissorção

CATALISADORES	TEOR METÁLICO (% em peso)	μmol de H ₂ /mg de Pd		RC
		573K	773K	
Pd/TiO ₂	0,93	1,82	0,55	3,31
Pd/Nb ₂ O ₅	0,87	2,08	0,62	3,35
Pd/CeO ₂	0,88	0,63	0,12	5,25

3.2- TPR

Os perfis de redução dos catalisadores são mostrados na figura 1. O catalisador Pd/TiO₂ apresenta consumo de H₂ a temperatura ambiente correspondente a redução de todo paládio presente, seguido por uma dessorção de H₂ em torno de 329 K. Entretanto, esse catalisador apresenta um considerável consumo de hidrogênio a partir de 506 K o qual se prolonga até o final da redução, atribuído a redução do TiO₂ para menores estados de oxidação. O perfil do catalisador Pd/Nb₂O₅ mostra consumo de H₂ a temperatura ambiente, referente a redução de 80% do PdO, seguido por uma dessorção de H₂ em torno de 350 K. Observa-se, também, um consumo de H₂ a mais altas temperaturas semelhante ao observado no Pd/TiO₂ e nesse caso atribuído a formação de sub-óxidos de Nb₂O₅. Em relação o catalisador de Pd/CeO₂ observa-se um pico de redução a 413K atribuído a redução de PdO, um ombro a 520 K, outro pico a 730 K, que podem ser atribuídos a redução superficial do CeO₂. Acima dessas temperaturas nota-se um dessorção e um máximo a 1164 K.

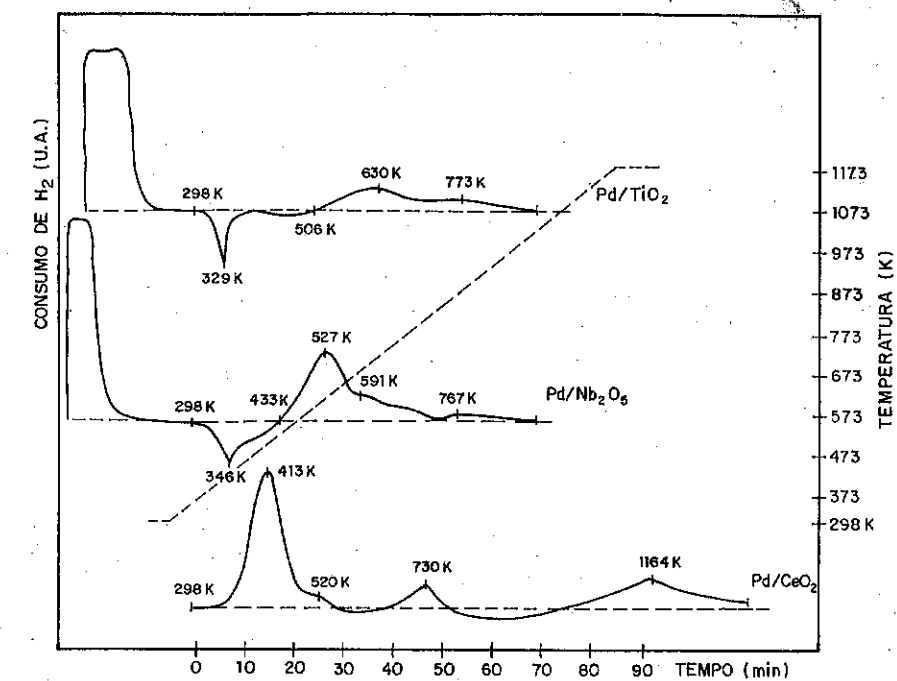


FIGURA 1 - Perfis de TPR obtidos para catalisadores de Pd suportados em TiO₂, Nb₂O₅ e CeO₂.

3.3- Testes catalíticos

3.3.1- Atividade por sítio - TOF

Os resultados da frequência de reação por sítio (TOF) para a hidrogenação do 1,3-butadieno, podem ser vistos na tabela 2. Para os catalisadores suportados em nióbia e titânia os valores do TOF são os correspondentes para uma temperatura de reação de 343K, enquanto para os suportados em óxido de cério a 353K.

Tabela 2 - Resultado dos testes catalíticos

CATALISADORES	TOF (s ⁻¹)		Razão entre os TOF
	573 K	773 K	
Pd/TiO ₂	11,85	1,17	10,12
Pd/Nb ₂ O ₅	5,97	0,23	21,22
Pd/CeO ₂	31,42	27,80	1,13

Os valores do TOF foram bem diferentes. O catalisador suportado em titânia apresentou-se mais ativo do que o catalisador Pd/Nb₂O₅, no entanto o efeito da temperatura de redução foi maior para o catalisador Pd/Nb₂O₅. O catalisador Pd/CeO₂ apresentou um comportamento bem diferente dos outros, além de ser o catalisador mais ativo, a temperatura de redução praticamente não influenciou na atividade.

3.3.2- Efeito da temperatura de redução sobre as seletividades

Os resultados da seletividade para a formação do 1-buteno e da razão entre os produtos trans-buteno, cis-buteno (t/c), são apresentados na tabela 3.

O catalisador Pd/TiO₂ reduzido a 573K apresentou maior formação de 1-buteno e maior razão trans/cis. Comparando-se a razão entre as seletividades entre as temperaturas de 573 e 773K observa-se que para o catalisador suportado em TiO₂ a temperatura de redução influenciou mais nas propriedades catalíticas. Já com os suportes Nb₂O₅ e CeO₂ o efeito foi bem menos marcante. O catalisador Pd/Nb₂O₅ não apresentou mudança para a formação de 1-buteno embora a razão t/c tenha se modificado ligeiramente. O catalisador Pd/CeO₂ apresentou um comportamento um pouco diferente, pois apesar de não ter ocorrido modificações com a temperatura de redução na razão t/c, observou-se uma maior formação de 1-buteno à 773 K.

Tabela 3 - Seletividade para 1-buteno e razão t/c

CATALISADORES	Sbe		t/c		Razão 573/773 K	
	573K	773K	573K	773K	Sbe	t/c
Pd/TiO ₂	0,62	0,45	6,6	3,5	1,4	1,9
Pd/Nb ₂ O ₅	0,55	0,55	5,7	4,7	1,0	1,2
Pd/CeO ₂	0,44	0,56	3,8	3,5	0,8	1,1

4- DISCUSSÃO

A supressão da adsorção de hidrogênio nos catalisadores Pd/TiO₂, Pd/Nb₂O₅ e Pd/CeO₂ depois de uma alta temperatura de redução (773K) é a principal característica do chamado efeito de SMSI e está consistente com trabalhos anteriores [1,2]. Em seu trabalho pioneiro, Tauster e Fung [2] propuseram que esta queda da adsorção de H₂ após redução a 773K poderia ser devido a sinterização ou ao fenômeno de SMSI. A não alteração do tamanho de partícula (medida por raio-X) após a alta temperatura de redução, levou os autores a atribuírem esta queda da quimissorção ao efeito de SMSI. Noronha et alii [9] também descartaram a existência de sinterização em catalisadores Pd/Nb₂O₅ reduzidos a 773K em função da recuperação da capacidade de adsorção de H₂ pela realização de uma titulação H₂/O₂. Isto não teria ocorrido se as partículas de paládio tivessem se aglomerado

devido a sinterização.

Nesse trabalho também foi observado uma queda acentuada na quimissorção de H₂, conforme pode ser visto na tabela 1. A temperatura provocou uma grande queda nos valores de quimissorção de H₂, no entanto, esse efeito foi semelhante para os catalisadores suportados em nióbia e titânia e mais intenso no catalisador Pd/CeO₂.

Hu et al. [13] reportaram que a quimissorção de hidrogênio e a atividade catalítica para a reação de hidrogenólise do etano era fortemente suprimida por uma alta temperatura de redução (HTR). Este comportamento foi explicado pela presença de espécies reduzidas de nióbio (NbO_x), as quais cobririam a superfície das partículas de ródio (efeito geométrico). De acordo com esse modelo a presença dessas espécies sobre a superfície do metal poderia bloquear os sítios ativos, afetando preferencialmente as reações que necessitem de sítios constituídos por um grande número de átomos. Sendo assim, o tratamento a uma alta temperatura de redução (HTR) levaria a uma forte supressão da atividade nas reações sensíveis a estrutura.

Observando-se os resultados do TOF (tabela 2) pode-se constatar que o catalisador Pd/CeO₂ foi bem mais ativo do que os catalisadores suportados em nióbia e titânia, além deste fato, o efeito da temperatura de redução pouco influenciou nessa propriedade. Já para os catalisadores suportados em Nb₂O₅ e TiO₂ a temperatura de redução provocou uma grande queda no TOF, mais intensa para o catalisador suportado em Nb₂O₅. Assim, aparentemente no catalisador Pd/Nb₂O₅, devido a queda acentuada do TOF, estaria ocorrendo um maior recobrimento das partículas metálicas.

Analisando-se os resultados de seletividade dos testes catalíticos constata-se que o efeito da temperatura de redução sobre o catalisador suportado em TiO₂ levou a uma queda para a formação de 1-buteno e um decréscimo mais acentuado na razão t/c, fazendo com que os valores da razão Sbe e t/c fossem maiores que 1. Já os catalisadores suportados em Nb₂O₅ e CeO₂ a formação de 1-buteno e a razão t/c parecem não variar com uma HTR, muito embora o catalisador Pd/CeO₂ mostrou uma tendência um pouco diferente, pois um aumento da temperatura de redução provocou um aumento na formação de 1-buteno, o que poderia sugerir uma diferente interação do CeO₂ com o paládio.

Segundo Boitiaux et alia [14], que exclui o efeito geométrico, uma modificação na estrutura eletrônica do metal poderia induzir uma mudança na seletividade, uma vez que as constantes de adsorção são afetadas diretamente. Uma diminuição na densidade eletrônica dos sítios ativos levaria a uma queda da seletividade para formação de 1-buteno e da razão trans-buteno/cis-buteno.

Dessa forma, poderia se propor que o estado de SMSI seria diferente em cada suporte, devido as características próprias da interação entre o metal e o suporte. Essa suposição também é confirmada pelos resultados de TPR, conforme pode ser observado na figura 1. O perfil de redução do catalisador Pd/Nb₂O₅ e Pd/TiO₂ mostrou uma maior facilidade de redução do metal, enquanto para o Pd/CeO₂ a redução foi mais difícil.

Para os catalisadores suportados em TiO_2 e em Nb_2O_5 a queda da quimissorção e do TOF após uma HTR indicaria a existência de efeitos geométricos que seriam mais intensos para o catalisador $\text{Pd/Nb}_2\text{O}_5$. No entanto, examinando-se os resultados da seletividade para a formação de 1-buteno e da razão t/c o estado de SMSI para o catalisador suportado em TiO_2 apresentaria um efeito eletrônico mais pronunciado. Porém analisando-se os resultados para o catalisador Pd/CeO_2 poderia-se sugerir resultados um pouco diferentes. Para esse catalisador, uma alta temperatura de redução (HTR) provocou uma queda intensa na propriedade de adsorção de hidrogênio, no entanto, uma HTR praticamente não influenciou o resultado da atividade catalítica por sítio ativo (TOF), e sua influência sobre a seletividade também tenha sido pequena a formação de 1-buteno aumentou com a temperatura de redução. Esse comportamento apresentado para o catalisador suportado em CeO_2 poderia sugerir algumas modificações nos sítios ativos com a formação de sítios intermetálicos proveniente de uma interação entre o paládio e o cério, que surgiria com o aumento da temperatura de redução.

A possibilidade de formação de sítios intermetálicos entre o paládio e o cério tem sido descrita por MONTEIRO [15], onde estes sítios inibiriam a quimissorção de H_2 , mas apresentariam atividade para a reação de hidrogenação do 1,3-butadieno. DE JONGSTE & PONEC [16] no estudo de bimetalicos em reações sensíveis à estrutura têm justificado o aumento da atividade catalítica após adição do segundo metal à formação de sítios mistos. MERIAUDEAU et alii [17] observaram a formação de um composto intermetálico Pt_5Ce em catalisadores de Pt/CeO_2 , após redução à 773 K, como evidência da forte interação metal-suporte.

5. CONCLUSÃO

A natureza do estado de SMSI mostrou-se dependente do tipo de suporte empregado nos catalisadores de Pd suportados em TiO_2 , Nb_2O_5 e CeO_2 . A diferença influenciou na atividade catalítica e na seletividade dos produtos de reação. Efeitos geométricos predominariam no catalisador de $\text{Pd/Nb}_2\text{O}_5$ enquanto efeito de caráter eletrônico se evidenciou de maneira mais pronunciada para o Pd/TiO_2 . Em relação ao Pd/CeO_2 os resultados têm sugerido modificação nos sítios ativos proveniente da interação Pd-Ce.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - TAUSTER et alia, *J. Am. Chemical Society*, 100 (1), 170-175, 1978.
- 2 - TAUSTER et alii, *J. of Catalysis*, 55, 29-35, 1978.
- 3 - VANNICE et alia, *J. of Catalysis*, 71, 152-166, 1981.
- 4 - HALLER, G. L. et alii, *Advances in Catalysis*, 36, 173-234, 1989.
- 5 - KUNIMORI, H.A. et alia, *Proceedings 8th International Congress on Catalysis*, 5, 251-262, 1984.
- 6 - BERNAL, S. et alii, *XIII Ibero Americano de Catálise*, Segóvia, 1992.

- 7 - BERNAL, S. et alii, *Catalysis Today*, 2, 653-662, 1988.
- 8 - NORONHA, F.B., *Tese de Mestrado*, PEQ-COPPE/UFRJ, 1989.
- 9 - NORONHA, F.B. et alii, *Applied Catalysis*, 78, 125, 1991.
- 10 - SILVA, P.N. et alia, *Applied Catalysis*, 54, 203, 1989.
- 11 - ABEN, P.C., *J. of Catalysis*, 10, 24, 1968.
- 12 - PEREIRA, M.M., *Tese de Mestrado*, PEQ-COPPE/UFRJ, 1993.
- 13 - HU, Z. et alia, *Applied Catalysis*, 69, 253-268, 1991.
- 14 - BOITIAUX, J.P. et alii, *Applied Catalysis*, 49, 235-246, 1989.
- 15 - MONTEIRO, R.S., *Tese de Mestrado*, PEQ-COPPE/UFRJ, 1993.
- 16 - DE JONGSTE, H.C. & PONEC, V., *Journal of Catalysis*, 63, 383-394, 1980.
- 17 - MERIAUDEAU, P. et alia, *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, Imelik, B. et al. (Eds), Elsevier Sc. Publ. Company, Amsterdam, 1982.

INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO DE CeO₂ EM CATALISADORES DE Pd/CeO₂/Al₂O₃

: Robson de Souza Monteiro¹
 • Fábio Bellot Noronha¹
 • Sandra G. C. de Castro²
 • Lídia Chaloub Diegues¹
 • Martin Schmal¹

RESUMO

Foram estudados a influência do método de preparação e da concentração de CeO₂ em catalisadores de Pd/CeO₂/Al₂O₃, utilizando quimissorção de H₂ e XPS. Observou-se queda na dispersão metálica a medida que teores mais elevados de CeO₂ foram empregados, bem como decréscimo da razão Pd/Al. O aumento do teor de cério não altera a quantidade de Ce⁺⁴ para o sistema CeO₂/Al₂O₃. No entanto, para baixo teor de cério e na presença de paládio, observa-se decréscimo na porcentagem de Ce⁺⁴, independente do método de preparo utilizado.

ABSTRACT

The influence of the preparation method and CeO₂ content on Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts was studied by XPS and H₂ chemisorption. The metallic dispersion was affected by CeO₂ amount with decreasing of this parameter after cerium addition. Higher contents of ceria did not modify the Ce⁺⁴ relative to the CeO₂ system. However, for low contents of ceria and in the presence of palladium, it was observed a decrease in the amount of Ce⁺⁴.

1 - INTRODUÇÃO

A utilização de catalisadores no controle de poluição proveniente de veículos automotores têm-se difundido através do mundo como alternativa tecnológica viável que satisfaz os requerimentos exigidos pelas legislações ambientais (1-3). Estes catalisadores contêm promotores que permitem aumentar a eficiência, sendo os mais recomendados os óxidos de cério e de lantânio. O uso do óxido de cério tem sido associado à função de armazenar oxigênio na rede (4,5), porém os efeitos de interação do metal com o promotor, os diferentes estados de oxidação do promotor e sua interação com o suporte são aspectos bastante discutidos na literatura (6-10).

Sabe-se que os metais nobres e o CeO₂ interagem mutuamente alterando as suas propriedades de oxidação. SHYU *et alii* (7) através de análises de XPS e DRX afirmaram que o CeO₂ promoveu a oxidação de Pd a PdO, enquanto o Pd favoreceu a formação de CeAlO₃ a partir de CeO₂/Al₂O₃. SASS *et alii* (11) observaram que o paládio reduziu a temperatura de redução de Ce⁺⁴ a Ce⁺³ em CO, enquanto o Pd⁺² apresentou uma taxa mais lenta de redução na presença de cério.

¹COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química/NUCAT
²UNICAMP - Instituto de Física/Departamento de Física Aplicada

Em um trabalho bastante extenso, LE NORMAND *et alii* (12) apontaram que o grau de redução nos catalisadores de Pd-Ce é influenciado pela concentração de cério, presença do metal de transição, natureza do sal precursor do metal de transição e das condições experimentais da etapa de redução. Os pesquisadores observaram que o estado de oxidação do cério na presença do Pd apresentou uma configuração eletrônica mais próxima de Ce⁺³, quando comparados com os catalisadores que não contém metal nobre.

MONTEIRO *et alii* (6) observaram que o grau de interação Pd-Ce tem sido afetado pela teor de cério empregado e pelo método de preparação do catalisador. Os pesquisadores a partir de análise por TPR notaram uma distinção bastante significativa nos perfis de redução entre os catalisadores preparados por metodologias diferentes e de elevados teores de CeO₂. Verificou-se também uma interação mútua entre o paládio e o cério que causou um decréscimo de temperatura de redução do PdO e de espécies superficiais de CeO₂.

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito do óxido de cério nas propriedades físico-químicas do catalisador Pd/CeO₂/Al₂O₃, modificando o método de preparo e a concentração do promotor. Foram empregados XPS e quimissorção de H₂, como técnicas de caracterização.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação dos Catalisadores

Foram preparados catalisadores contendo 1%Pd e 3 ou 20%CeO₂, por impregnação à seco da Al₂O₃ (160 m²/g BET), a partir de precursores de PdCl₂ e de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. Os catalisadores foram secos à 393 K por 18 h e calcinados à 773 K por 4 h. Uma maior temperatura de calcinação (1073 K) foi empregada para os catalisadores com 20% de CeO₂, após impregnação. No caso dos catalisadores Pd/CeO₂/Al₂O₃ foram utilizados dois procedimentos: reimpregnação e co-impregnação. No primeiro, adicionou-se inicialmente o CeO₂ seguido de calcinação intermediária à 773 ou 1073 K. Em seguida, houve a reimpregnação à seco com a solução de PdCl₂, sendo, posteriormente calcinado à 773 K. No último, o catalisador foi preparado a partir dos mesmos precursores de Pd e CeO₂, por co-impregnação à seco do suporte, posteriormente secos e calcinados à 773 K. A Tabela I mostra os catalisadores preparados.

TABELA I - Porcentagens (em peso) de Pd e CeO₂ nos catalisadores preparados e os métodos de preparação empregados.

CATALISADOR	Pd (% em peso)	CeO ₂ (% em peso)	Tcal. ^a (K)	Método de preparação
Pd/Al ₂ O ₃	1	-	773	impregnação à seco
Pd/3CeO ₂ ^b	1	3	773	reimpregnação
Pd-3CeO ₂ ^b	1	3	773	coimpregnação
Pd/20CeO ₂ A ^b	1	20	773	reimpregnação
Pd/20CeO ₂ B ^b	1	20	1073	reimpregnação
3CeO ₂ ^b	-	3	773	impregnação à seco
20CeO ₂ B ^b	-	20	1073	impregnação à seco

^aTcal. referente a calcinação intermediária

^bCatalisadores suportados em Al₂O₃

2.2 - Caracterização dos Catalisadores

2.2.1 - XPS

As análises de XPS foram realizadas num espectrômetro ESCA-36 McPherson Co., pertencente ao Instituto de Física da UNICAMP, usando como excitação AlK α . Adotou-se como referência interna a energia de ligação do Al 2p, igual a 74,5 eV. As amostras foram analisadas após a etapa de calcinação, e portanto, correspondem aos precursores na forma oxidada. As medidas foram feitas à temperatura ambiente, e a pressão na câmara de amostras manteve-se em torno de 10⁻⁷ Torr. A incerteza nas energias de ligação foi de $\pm 0,3$ eV, enquanto as razões de intensidade apresentaram incertezas de $\pm 20\%$.

Para descrever o estado químico do cério, tomou-se por base a intensidade relativa do pico u^{III}, de accordos com os estudos de SHYU *et alii* (9). A porcentagem da área do pico u^{III} na região Ce 3d em relação ao espectro total descreve a quantidade relativa de Ce⁺⁴ presente na superfície dos catalisadores.

2.2.2 - Quimissorção de H₂

O método de adsorção frontal (13) foi empregado na quimissorção de H₂, sendo esta conduzida à 343 K, de acordo com estudos de ABEN (14), para evitar a formação de β -hidreto de paládio. As medidas de quimissorção foram realizadas após redução dos catalisadores à 773 K. Não se observou quimissorção irreversível de H₂ sobre os catalisadores de CeO₂/Al₂O₃, nas mesmas condições empregadas acima.

3 - RESULTADOS

3.1 - XPS

Os principais resultados obtidos a partir da análise por XPS estão relacionados na Tabela II. O parâmetro u^{III}, registrado no lado direito da tabela, é uma medida relativa da quantidade de Ce⁺⁴ contido na superfície dos catalisadores, de acordo com estudos de SHYU *et alii* (7). Nos catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/CeO₂/Al₂O₃ (3 e 20%), a energia de ligação do paládio corresponde a PdO (336,8 eV). A presença de CeO₂, por outro lado, faz com que a razão Pd/Al caia.

Para os catalisadores CeO₂/Al₂O₃ (3 e 20%) observa-se uma variação de 0,6 eV na energia de ligação entre o de menor teor com o de maior teor de CeO₂. Em relação a razão Ce/Al nota-se um crescimento em concentrações mais elevadas de cério. O aumento do teor de cério parece não afetar de maneira proeminente a quantidade de Ce⁺⁴ na superfície. A Tabela III apresenta os valores de Ce⁺⁴ superficial a partir das porcentagens de u^{III}. Para os catalisadores Pd/3CeO₂ e Pd-3CeO₂ verificou-se um decréscimo significativo no pico u^{III} para essas

amostras, com valores desprezíveis. O resultado é um indicativo da existência de diferentes óxidos de cério na superfície, característico de óxido de valência mista.

TABELA II - Resultados da análise por XPS

CATALISADOR	ENERGIA DE LIGAÇÃO ¹ (eV)		RAZÃO ATÔMICA ² x 10 ⁻²		% u ^{III}
	Ce 3d _{5/2}	Pd 3d _{5/2}	Ce/Al	Pd/Al	
Pd/Al ₂ O ₃	-	336.6	-	0.61	-
Pd/3CeO ₂	882.3	336.6	0.96	0.63	(³)
Pd-3CeO ₂	883.2	337.1	1	0.35	(³)
Pd/20CeO ₂ A	882.9	337.0	2.6	0.38	9.2
20CeO ₂ A	883.2	-	3.9	-	8.7
3CeO ₂	882.7	-	1.1	-	7.8

¹ 0,3 eV - incerteza na medida da energia de ligação

² 20% - incerteza na razão atômica

³ valores desprezíveis

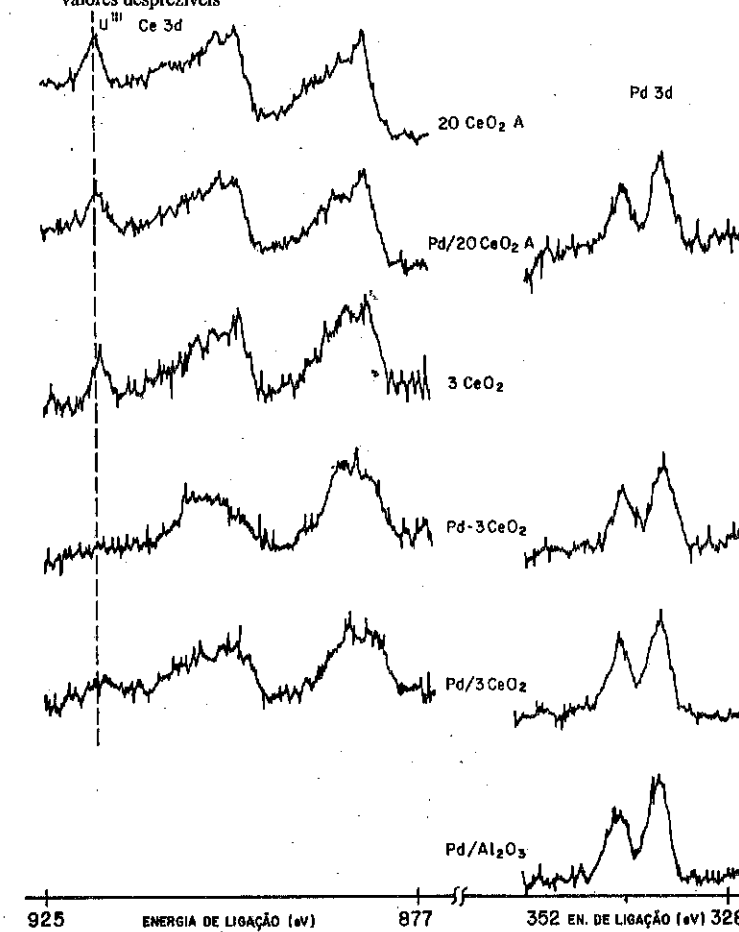


Figura 1 - XPS dos catalisadores estudados

TABELA III - Quantidade de Ce⁺⁴ superficial

CATALISADOR	% u ^m	%Ce ⁺⁴
Pd/20CeO ₂ A	9.2	70
20CeO ₂ A	8.7	68
3CeO ₂	7.8	60

3.2 - Quimissorção de H₂

A dispersão metálica bem como a quantidade de H₂ adsorvido irreversivelmente após redução à 773 K são mostrados na Tabela IV. A adição de CeO₂ contribuiu para a diminuição da capacidade de quimissorção de H₂ na fase metálica. Esse efeito se acentuou a medida que o teor de óxido de terra rara aumentou. Consequentemente a dispersão metálica dos catalisadores caiu a medida que teores maiores de CeO₂ foram empregados.

A diferença de resultados entre os catalisadores Pd/3CeO₂ e Pd-3CeO₂, sugere a influência do método de preparação. O catalisador de Pd/3CeO₂, reimpregnado, apresentou uma capacidade de quimissorção um pouco maior do que o catalisador Pd-3CeO₂, co-impregnado. A maior temperatura de calcinação (1073 K) intermediária, usada na preparação do Pd/20CeO₂ B não modificou a capacidade de quimissorção de H₂ quando comparado ao catalisador Pd/20CeO₂ A.

TABELA IV - Quimissorção de H₂ irreversível e dispersão metálica após redução à 773 K

CATALISADOR	H ₂ irreversível (μmoles/mg Pd)	Dispersão metálica ¹ (%)
Pd/Al ₂ O ₃	2.85	61
Pd/3CeO ₂	1.89	40
Pd-3CeO ₂	1.46	31
Pd/20CeO ₂ A	0.78	17
Pd/20CeO ₂ B	0.97	21

¹Considerando grau de redução de 100%

4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As análises por XPS dos catalisadores CeO₂/Al₂O₃ demonstraram que o teor de cério não modificou de maneira significativa a natureza do cério superficial. A diferença na razão atômica Ce/Al já era esperado, uma vez que é natural uma maior presença superficial de cério devido o aumento da concentração. A energia de ligação em torno de 883,0 eV de ambas as amostras é característico de CeO₂ (IV). A quantidade de Ce⁺⁴ presente, dado pela porcentagem do pico u^m, mostrou que os catalisadores preparados em seu estado de oxidação, não contém somente cério em estado superficial com número de oxidação +4. As porcentagens de 60 e 68% de Ce⁺⁴ para os catalisadores 3CeO₂ e 20CeO₂ A, respectivamente, confirmam essa análise. Em seu estado oxidado o cério apresenta por XPS um espectro característico de óxidos de valência mista. Este tipo de comportamento se encontra bem descrito na literatura (17) e já era esperado, uma vez que a presença de óxidos de valência mista na superfície

de amostras de CeO₂ está relacionado diretamente com a mobilidade de íons oxigênio superficiais e, em amostras suportadas com a concentração de CeO₂ (18).

SHYU *et alii* (9) observaram a dependência da concentração de Ce⁺⁴ superficial com o teor de cério. A medida que o teor aumentava, a porcentagem do pico u^m também aumentava. Observa-se, no entanto, que para os catalisadores de 3CeO₂ e 20CeO₂ A não há uma diferença significativa na concentração superficial de Ce⁺⁴, não ocorrendo portanto uma dependência com o teor de CeO₂. Os resultados são contraditórios, mas duas alternativas podem ser levantadas para justificar a aparente contradição. Em primeiro lugar, a natureza das espécies de CeO₂ presentes e em segundo a influência do sal precursor de CeO₂. Por análise de TPR (6) tem se verificado que para o catalisador 3CeO₂ predominam pequenos cristais de CeO₂ (IV) não detectáveis por DRX. Nos estudos de SHYU *et alii*, os autores postulam a presença de uma fase dispersa, em baixas concentrações de cério, de estado de oxidação não definido, que seria responsável pela diminuição de Ce⁺⁴ superficial. A natureza do sal precursor de CeO₂ teria influenciado na natureza e no estado de oxidação das espécies de cério após a calcinação. Neste trabalho, empregou-se o (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, em que o Ce se encontra no estado Ce⁺⁴, enquanto SHYU *et alii* utilizaram o Ce(NO₃)₃, com o Ce no estado Ce⁺³.

Analisando os resultados de XPS, Tabela II, verificou-se que a presença de cério não modificou a energia de ligação do paládio correspondente ao PdO. Por outro lado, a razão Pd/Al, para o precursor oxidado, caiu a medida que maiores teores de CeO₂ foi adicionado, sugerindo que durante a preparação dos catalisadores o paládio, preferencialmente, se deposita ou se associa com o lantanídeo.

Esta tendência na concentração superficial foi também observada nos resultados de quimissorção de H₂ (Tabela IV), em que a capacidade de quimissorção de paládio diminuiu com o aumento do teor de óxido de CeO₂. Convém ainda analisar o comportamento do Pd/3CeO₂ e do Pd-3CeO₂ no processo de quimissorção. Estes catalisadores com o mesmo teor de seus elementos constituintes, mas preparados por métodos diferentes, apresentaram resultados distintos, tendo o catalisador co-impregnado demonstrado uma menor dispersão metálica.

A natureza da interação metais nobres-Ce tem sido abordado como um assunto de elevado interesse na literatura, e a determinação da dispersão metálica é algo bastante conflitante. Afirma-se que a presença do CeO₂ ajuda a dispersar os metais nobres, bem como manter elevado este parâmetro em condições adversas de emprego do catalisador, notadamente, em temperaturas elevadas. Por outro lado, entre os métodos clássicos para determinação da dispersão metálica, a saber, quimissorção seletiva de gases e microscopia eletrônica de transmissão, não há segurança absoluta na estimativa, devido a adsorção de gases pelo CeO₂, redução do CeO₂ e pela dificuldade de contraste entre o cério e os cristalitos metálicos (15,16).

Neste trabalho, adotou-se a quimissorção de H₂ como técnica para medida da dispersão. Não foi verificado a quimissorção de H₂ irreversível nos catalisadores de CeO₂/Al₂O₃, na faixa de concentração empregada. Os resultados, por sua vez, indicam uma queda na dispersão metálica na presença do CeO₂. Se houvesse quimissorção

de H_2 por parte do CeO_2 na presença de Pd, esperaria-se um aumento da dispersão acima do obtido pelo Pd/ Al_2O_3 . DUPLAN & PRALIAUD (16), na busca de um método adequado para determinação da área metálica acessível, estudou catalisadores de Pd/ Al_2O_3 - CeO_2 . Eles observaram resultados idênticos pelo método proposto (infravermelho) e por quimissorção de H_2 , apresentando queda na dispersão para um catalisador contendo 8% em peso de CeO_2 .

De acordo com o descrito acima, a natureza da interação Pd-Ce parece determinar o comportamento observado. A interação afetou as taxas e forças de adsorção de H_2 nos sítios metálicos ainda disponíveis. A influência do método de preparação e da concentração do promotor tem afetado o grau de interação Pd-Ce, uma vez, que o efeito é pronunciado naqueles catalisadores, cujas variáveis relacionadas acima foram investigadas. MONTEIRO (13) tem sugerido que a menor disponibilidade superficial do paládio não está associado ao crescimento das partículas metálicas e sim a formação de novos sítios intermetálicos que inibem a quimissorção de H_2 .

Por outro lado, observa-se que a natureza superficial das espécies de cério foi afetada pela presença de Pd. Enquanto não se verificou uma diferença significativa na quantidade superficial de Ce^{+4} com o aumento do teor de cério nos catalisadores de CeO_2/Al_2O_3 (3 e 20%), Tabela III, um decréscimo significativo foi notado para os catalisadores Pd/3 CeO_2 e Pd-3 CeO_2 , com valores desprezíveis para o pico u''' , Tabela II e Figura 1. Os resultados indicam que para baixo teor de cério a presença de paládio modificou o promotor, independente do método de preparo utilizado. O estado de oxidação de cério está mais próximo de Ce^{+3} nestes materiais.

Este comportamento foi também observado por LE NORMAND *et alii* (12), que atribuíram este fenômeno a formação de um composto $Ce(II)OCl$ na presença de íons cloreto. Através da análise da influência do sal precursor de paládio, estes pesquisadores notaram que o emprego de $Pd(NH_3)_4Cl_2$ como sal precursor facilitou a formação do composto, o que não foi observado quando se empregou o $Pd(NO_3)_2$. Apesar da utilização de cloreto de paládio como sal precursor do metal no presente trabalho, não se pode afirmar a formação desse composto de Ce^{+3} , uma vez que análises anteriores de DRX (6,13) não confirmaram a presença dessa substância. O Pd, portanto, afetou de alguma forma o precursor de cério, em baixos teores desse elemento.

5 - CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discutidos pode-se concluir que é nítida a interação entre o Pd e o CeO_2 e que esta interação é dependente do método de preparação dos catalisadores e do teor de cério empregado. Durante a preparação dos catalisadores o Pd se associou preferencialmente com o CeO_2 , resultando na queda da dispersão metálica e da razão Pd/Al. A menor disponibilidade superficial do paládio não está associado ao crescimento das partículas superficiais e sim ao surgimento de novos sítios intermetálicos que inibem a quimissorção de H_2 . As análises por XPS confirmaram resultados da literatura que afirmam que o estado de oxidação de cério suportado

são óxidos de valência mista e que a natureza do sal precursor de cério e o teor, juntamente com a presença do metal nobre influenciam na natureza e no predomínio das espécies de cério.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - HEGEDUS, L.L. & GUMBLETON, J.J., CHEMTECH, 630-642, outubro 1980.
- [2] - TAYLOR, K.C., CHEMTECH, 551-555, setembro 1990.
- [3] - TAYLOR, K.C., Catalysis and Automotive Pollution Control, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1987.
- [4] - YAO, H.C. & YU-YAO, Y.F., Journal of Catalysis, 86, 254-265, 1984.
- [5] - LÖÖF, P. *et alii*, Journal of Catalysis, 118, 339-348, 1989.
- [6] - MONTEIRO, R.S. *et alii*, 6o. Seminário Brasileiro de Catálise, Salvador, 1991.
- [7] - SHYU, J.Z. *et alii*, Journal of Catalysis, 114, 23-33, 1988.
- [8] - SHYU, J.Z. & OTTO, K., Journal of Catalysis, 115, 16-23, 1989.
- [9] - SHYU, J.Z. *et alii*, Journal of Physical Chemistry, 92(17), 4964-70, 1988.
- [10] - SUMMERS, J.C. & AUSEN, S.A., Journal of Catalysis, 58, 131-143, 1979.
- [11] - SASS, A.S. *et alii*, Kinetics and Catalysis, 26(6), 1217-20, 1985.
- [12] - LE NORMAND, F. *et alii*, Journal of Physical Chemistry, 92(9), 2561-68, 1988.
- [13] - MONTEIRO, R.S., Tese de Mestrado, PEQ-COPPE/UFRJ, 1993.
- [14] - ABEN, P.C., Journal of Catalysis, 10, 224-229, 1968.
- [15] - PRIMET, M. *et alii*, Applied Catalysis, 59, 153-163, 1990.
- [16] - DUPLAN, J.L. & PRALIAUD, H., Applied Catalysis, 67, 325-335, 1991.
- [17] - LE NORMAND, F. *et alii*, Solid State Communications, 71(11), 885-889, 1989.
- [18] - LAACHIR, A. *et alii*, Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1, 87(10), 1601-09, 1991.

EFEITO DO In SOBRE AS PROPRIEDADES DO CATALISADOR Pt/Al₂O₃

. Fabio B. Passos¹
 . Donato A. Aranda²
 . Martin Schmal³

RESUMO

Catalisadores bimetalicos Pt-In/Al₂O₃ foram caracterizados por redução a temperatura programada (TPR) e quimissorção de H₂, além de testados nas reações de desidrogenação do ciclo-hexano e hidrogenólise do metilciclopentano. A ocorrência de uma interação entre Pt e In foi demonstrada, provocada por uma diluição das partículas de Pt pelas de índio. Tal diluição não alterou a frequência da reação de desidrogenação do ciclo-hexano, mas provocou um decréscimo na hidrogenólise do metilciclopentano. Baseado nos resultados obtidos é proposta uma possível configuração dos átomos de In na superfície da alumina.

ABSTRACT

Bimetallic Pt-In/Al₂O₃ catalysts were characterized by TPR and H₂ chemisorption. Besides, these catalysts were tested in cyclohexane dehydrogenation and methylcyclopentane hydrogenolysis. The occurrence of an interaction between Pt and In was demonstrated. This was caused by a dilution of Pt particles by In particles. Such a dilution has not changed the turnover frequency of the hydrogenation reaction, but it has caused a decrease in the hydrogenolysis of methylcyclopentane. A possible configuration of the In atoms on the alumina surface is proposed based on the obtained results.

1. INTRODUÇÃO

No processo de desidrogenação de parafinas de cadeia longa (C₉-C₁₄) a α -olefinas, o catalisador a base de Pt disponível comercialmente é multicomponente contendo Sn e In como modificadores da fase metálica [1]. Sn é um promotor bastante estudado na literatura, sabendo-se que a sua presença aprimora, substancialmente, a atividade, estabilidade e seletividade de catalisadores Pt/Al₂O₃ em reações de conversão de hidrocarbonetos em condições empregadas industrialmente [2-4]. Recentemente, diversos trabalhos mostraram que a maior parte do Sn se mantém em estado oxidado e mesmo após etapa de redução, [5-7] sendo a interação entre Sn⁺² - Al₂O₃ responsável pela alteração nas propriedades catalíticas. Entretanto, outros trabalhos [3-4] sugeriram que a formação de uma liga Pt-Sn contribuiria significativamente para os resultados encontrados.

- 1- Professor Assistente, TEQ/UFRJ
 2- Aluno de D.Sc., NUCAT/COPPE/UFRJ
 3- Professor Titular, NUCAT/COPPE/UFRJ e EQ/UFRJ

No caso do In, apesar do efeito promotor em reações de desidrogenação ter sido demonstrado [8], não há informações tanto sobre o estado do In nestes catalisadores, quanto sobre a natureza da interação Pt-In.

Neste trabalho, apresentam-se os resultados iniciais de caracterização de catalisadores Pt-In/Al₂O₃, empregando-se quimissorção de H₂ e redução a temperatura programada. A atividade catalítica foi testada em uma reação tipicamente insensível a estrutura e em outra reação sensível a estrutura, respectivamente a desidrogenação do ciclohexano e a hidrogenólise do metilciclopentano.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores empregados foram suportados em γ -Al₂O₃ (Harshaw, Al3996) com área específica de 200 m²/g. Os precursores utilizados foram H₂PtCl₆.6H₂O (Vetec) e In(NO₃)₃.5H₂O (Aldrich). Os catalisadores monometálicos Pt/Al₂O₃ (A-1) e In/Al₂O₃ (A-2) foram preparados por impregnação seca, seguida de secagem a 393K durante 16h e calcinação a 773K por 2h. Os catalisadores bimetalicos foram preparados segundo três métodos: coimpregnação do suporte com uma solução contendo tanto platina quanto índio (A-3), reimpregnação de Pt/Al₂O₃ com In (A-4) e reimpregnação de In/Al₂O₃ com solução de H₂PtCl₆ (A-5). Maiores detalhes desta metodologia podem ser encontrados na ref. [9].

2.2. Redução a Temperatura Programada

O equipamento convencional de TPR empregado foi descrito anteriormente [10]. Antes da análise, a amostra era seca por 30 min em uma corrente de Ar e resfriada a temperatura ambiente. Em seguida, um fluxo da mistura H₂/Ar era escoada pelo reator aquecido a uma taxa de 10K/min. Duas temperaturas finais de redução foram empregadas: 773K para a determinação do teor de In^o após a ativação usualmente realizadas, e 1073K para a obtenção dos perfis completos de redução.

2.3. Adsorção pelo Método Frontal

A quantidade de H₂ irreversivelmente adsorvida foi medida pelo método frontal [10] a temperatura ambiente, após redução a 773K e desgaseificação sob fluxo de Ar na mesma temperatura.

2.4. Desidrogenação do Cicloexano.

A atividade na desidrogenação do cicloexano foi testada em um micro-reator de vidro a pressão atmosférica. As amostras de catalisador eram ativadas sob um fluxo de 1,5% H_2/N_2 a 773K, após secagem sob fluxo de N_2 a 393K. A mistura reagente foi obtida a partir de saturação de H_2 em cicloexano a 285K ($p_{H_2}/p_{CH} = 13,2$). A velocidade espacial mássica empregada foi $170 h^{-1}$. A composição da fase gasosa efluente era medida por cromatografia gasosa acoplada em linha, com detector de ionização em chama e uma coluna CARBOWAX 20M em CHROMOSORB W.

2.5. Hidrogenólise do Metilciclopentano.

A reação de hidrogenólise do metilciclopentano (MCP) foi realizada em um micro-reator de vidro a pressão atmosférica e 573K. O pré tratamento das amostras foi idêntico ao empregado na desidrogenação do cicloexano. Foram empregadas massas de amostra adequadas para se obter um regime diferencial. A mistura reacional continha H_2 e MCP numa razão $H_2/MCP = 10,5$. A composição de fase gasosa efluente foi obtida por cromatografia de ionização em chama com uma coluna de POLIPROPILENOGLICOL em CHROMOSORB W.

3. RESULTADOS

A figura 1 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores estudados. O perfil de redução de Pt/Al_2O_3 foi similar aos relatados na literatura [9-11]. Os perfis de TPR de Pt/Al_2O_3 e de todos os catalisadores bimetalícos exibiram um máximo de redução a 563K, anteriormente relacionado à redução de um complexo superficial de platina oxiclorado [11].

In/Al_2O_3 apresentou um pico largo, com duas regiões principais de redução, uma a 650K e outra a 850K. No caso dos catalisadores bimetalícos, parte da redução de In^{+3} foi deslocada para a região de redução da platina (em torno de 560K), apesar da região de alta temperatura também ter sido observada.

As quantidades de H_2 consumidas, pelos diversos catalisadores, durante a redução a 773K são apresentadas na Tabela 1. Após a etapa de redução, cerca de 59% do índio está presente na sua forma metálica no catalisador In/Al_2O_3 . A quantidade de In^0 formado foi maior para o catalisador A-4, (preparado por reimpregnação com nitrato de índio).

Resultados de quimissorção irreversível de H_2 a temperatura ambiente também são mostradas na Tabela 1. A presença de In provocou um notável decréscimo na quantidade de H_2 irreversivelmente adsorvida. Este comportamento foi anteriormente observado para outros catalisadores bimetalícos à base de Pt, como Pt-Sn [12], Pt-Ge [13] e Pt-Sb [14].

O decréscimo foi mais acentuado no catalisador preparado por coimpregnação (A-3).

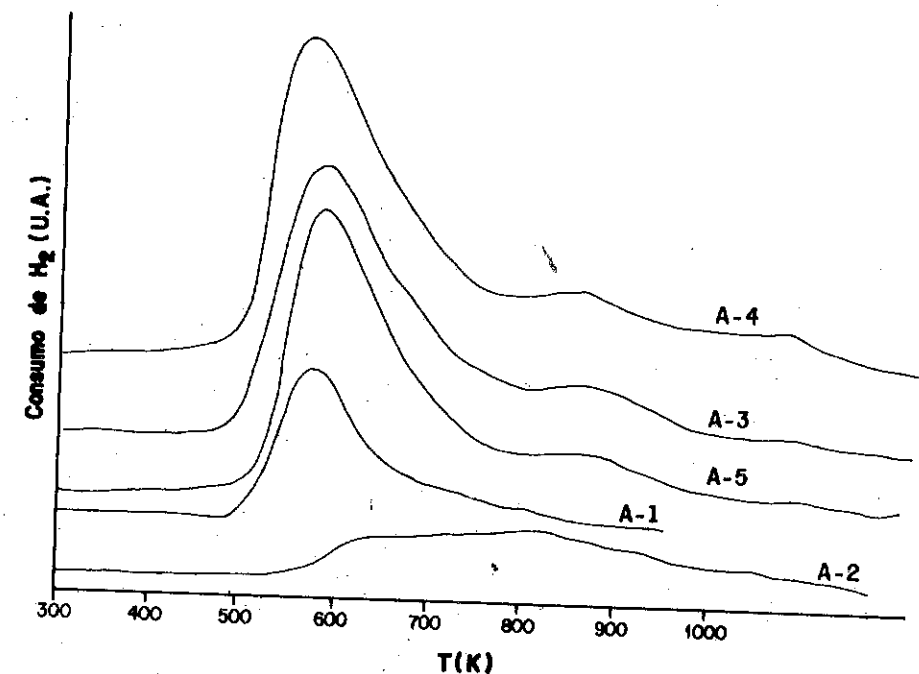


Figura 1: Perfis de TPR

Os resultados referentes a desidrogenação do cicloexano são apresentados na Tabela 2. Nas condições empregadas o único produto observado foi benzeno. O catalisador In/Al_2O_3 não apresentou qualquer atividade catalítica. A presença de In provocou um decréscimo na taxa inicial de reação. Entretanto, esta queda foi equivalente à queda na capacidade de quimissorção dos catalisadores, de forma que a frequência de reação (TOF) foi constante para todos os catalisadores.

TABELA 1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA, CONSUMO DE H₂ DURANTE ANÁLISE DE TPR E QUIMISSORÇÃO DE H₂ A 300K.

CATALISADOR	COMPOSIÇÃO (% P/P)		TPR ^a (μmol/gcat)	QUANTIDADE ^b DE In ⁰	QUIMISSORÇÃO DE H ₂ ^c (μmol/gcat)
	Pt	In			
A-1	0.8	-	74	-	20.8
A-2	-	0.7	54	59	-
A-3	0.8	0.7	129	60	3.8
A-4	0.8	0.7	152	85	11.2
A-5	0.8	0.7	123	54	9.6

- a - Consumo de H durante análise de TPR com temperatura final de 773K
 b - Quantidade de In⁰ formada baseada nos dados de TPR
 c - Quantidade de H₂ irreversivelmente adsorvida a 300K.

TABELA 2. RESULTADOS DE DESIDROGENAÇÃO DE CICLOEXANO A 540K

CATALISADOR	TAXA INICIAL	
	(mMoles de CH/gcat.h)	TOF (S ⁻¹)
A-1	185	1.2
A-2	-	-
A-3	38	1.4
A-4	67	0.83
A-5	66	0.85

Na Tabela 3, estão listados os resultados obtidos na hidrogenólise do metilciclopentano. A adição de In reduziu a metade a frequência de reação (TOF) em relação ao catalisador monometálico Pt/Al₂O₃ indicando uma diluição das partículas de platina pelas de índio. A distribuição de produtos da reação foi aproximadamente a mesma para todos os catalisadores obtendo-se aproximadamente 40% de 2 metilpentano, 40% de n-hexano e 20% de 3-metilpentano.

TABELA 3. RESULTADOS DA HIDROGENÓLISE DO METILCICLOPENTANO A 573K.

CATALISADOR	TOF (X10 ⁻² S ⁻¹)	SELETIVIDADE A 2 METIL-PENTANO (%)	SELETIVIDADE A 3 METIL- PENTANO (%)	SELETIVIDADE A N-HEXANO (%)
A-1	4.1	43	21	37
A-3	1.9	40	22	38
A-4	2.1	39	24	36
A-5	1.1	36	25	38

4. DISCUSSÃO

A existência de uma interação entre Pt e In nos catalisadores estudados é demonstrada claramente a partir dos resultados obtidos. Nos perfis de redução dos catalisadores bimetalicos, há um deslocamento da redução de parte do In⁺³ para a região de redução de [Pt^{IV}O_xCl_y]_n. Resultados similares foram relatados na literatura para os perfis de TPR de outros sistemas bimetalicos com Pt-Sn [3, 12] e Pt-Ge [13].

Os dados de consumo de H₂ durante a etapa de redução a 773K, indicaram a formação de In com n^o de oxidação nulo. Este resultado sugere a formação de compostos bimetalicos Pt-In ou de In⁰ na superfície da alumina. A formação de compostos bimetalicos Pt-In poderia ser responsável pelo decréscimo da quantidade de H₂ irreversivelmente adsorvido. Entretanto, a queda na capacidade de adsorção observada não teve relação direta com a quantidade de In com número de oxidação zero formado. Assim, houve, provavelmente, a formação de partículas isoladas de In⁰ que não interagem com os átomos de Pt.

Estes resultados complementam os anteriormente observados [15] por Correlação Angular Tempo Diferencial Perturbada, (CATDP), sendo possível inferir os seguintes estados para o índio nos catalisadores bimetálicos:

- Parte dos átomos de índio presentes interagem com a platina, e aparecem nos perfis de TPR, como a quantidade de In^{+3} que tem a redução deslocada para a região de redução de $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$.
- Outra fração dos átomos de índio está fortemente ligada a alumina, correspondendo a quantidade que é reduzida apenas em temperaturas maiores que 800K nos perfis de TPR.
- O restante dos átomos de índio presentes são provavelmente átomos no estado metálico (In^0) isolados que não interagem, nem com a platina nem com a superfície da alumina.

O efeito do In na atividade de desidrogenação do cicloexano foi similar à observada em catalisadores Pt-Sn/ Al_2O_3 [9]. Em condições brandas, houve um decréscimo na atividade de desidrogenação proporcional à redução da capacidade de adsorção da platina. Assim, a atividade por sítio (TOF) se manteve constante para todos os catalisadores, conforme observado para catalisadores bimetálicos em reações insensíveis à estrutura.

No caso da hidrogenólise do MCP, houve uma redução na frequência de reação, indicando uma diluição das partículas de Pt pelas de índio, visto que reações de hidrogenólise requerem, em geral agregados contínuos de metal para ocorrer [16].

A distribuição de produtos na hidrogenólise do MCP, depende da distribuição de tamanho das partículas metálicas [17]. Para pequenos cristallitos de Pt, a reação não é seletiva, produzindo 20% de 3 metil-pentano, 40% de 2-metil-pentano e 40% de n-hexano. Esta distribuição corresponde à de maior probabilidade estatística, levando-se em conta as possíveis posições de rompimento do anel. Por outro lado, para cristallitos de Pt maiores, a ruptura do anel é seletiva, produzindo 33% de 3 metil-pentano e 67% de 2-metil-pentano.

Tanto o catalisador Pt/ Al_2O_3 quanto os catalisadores Pt-In/ Al_2O_3 apresentaram a distribuição de produtos não seletiva, o que denota que as partículas de Pt presentes são pequenas. Assim, o decréscimo da quimissorção de H_2 não pode ser creditado a um aumento do tamanho de partículas de Pt, e sim apenas à interação Pt-In. Na verdade, medidas de microscopia eletrônica de transmissão para catalisadores Pt-Sn [18] mostraram que o tamanho médio das partículas de Pt diminui devido a diluição.

5. CONCLUSÃO

Nos catalisadores bimetálicos há a ocorrência de interação entre Pt e In, ocorrendo, provavelmente, uma diluição dos átomos de platina pelos de índio. O índio está presente em diversos estados no catalisador bimetálico, podendo estar interagindo com a platina, fortemente ligado à alumina ou na forma de In^0 em partículas isoladas.

Os resultados até agora encontrados indicam um mecanismo geométrico de promoção da platina pelo índio. Medidas de calorimetria de CO e H_2 estão sendo efetuadas para verificar se há ou não a presença de um efeito eletrônico.

6. AGRADECIMENTOS.

Ao PRONAC e ao CNPq pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- (1) ABREVAYA, M. e IMAI, T., U.S. PATENT n° 460860, 1986.
- (2) BURCH, R., *J. Catal.*, 71, 348, 1984.
- (3) DAUTZENBERG, F.M., HELLE, J.N., BILOEN, P. e SACTLER, W., *J.Catal.*, 63, 119, 1980.
- (4) SRINIVISAN, R., DeANGELIS, R. e DAVIS, B.M., *J. Catal.*, 106, 440, 1987.
- (5) ZHOU, Y. e DAVIS, S.M., *Catal. Lett.*, 15, 51, 1992.
- (6) BALAKRISHNAN, K. e SCHWANK, J., *J. Catal.*, 127, 287, 1991.
- (7) MEITZNER, G., VIA, G., LYTLE, F., FUNG, S. e SINFELT, J., *J. Phys. Chem.*, 92, 2925, 1988.
- (8) KOGAN, S.B., MOROZ, A.M. e BURSIAI, N.R., *J. Appl. Chem. USSR*, 56, 2207, 1983.
- (9) ARANDA, D., PASSOS, F., FRETU, R. e SCHMAL, M., In: 6º Seminário Brasileiro de Catálise. Salvador, Anais, Rio de Janeiro, IBP, 1981.
- (10) PASSOS, F.B., FRETU, R. e SCHMAL, M., In: XII Simpósio Ibero Americano de Catálise, v. 1, Actas, Rio de Janeiro, IBP, 1990.
- (11) LIETZ, G., LIESKE, M., SPINDLER, H. e VOLTER, J., *J. Catal.*, 81, 1983.
- (12) LIETZ, M. e VOLTER, J., *J. Catal.*, 81, 8, 1984.
- (13) DE MIGUEL, S., CORREA, J., BARONETTI, G., CASTRO, A.O., *Appl. Catal.*, 60, 47, 1990.

- (14) CHENG, M.C., DOOLEY, K.M. e PRICE, G.L., *J. Catal.*, 116, 325, 1989.
 (15) SAITOVICH, H., SILVA, P.R.J., RODRIGUES, A.M., WEBERZPIL, J., PASSOS, F. E SCHMAL, M. In: RICKEN, International Symposium - Uns table nuclei and particles as probes in Physics and Chemistry, WACO, JAPAN, 1991.
 (16) SINFELT, J.H., *Bimetallic Catalysts*, John Wiley, New York, 1983.
 (17) GAULT, F.G., *Adv. Catal.*, 30, 1, 1981.
 (18) GAULT, F.G., In: Proceedings 7th Int. Cong. Catal., 199, Tokyo, 1980.

7^o SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

INTERAÇÃO METAL-SUPORTE FORTE EM CATALISADORES DE PLATINA SUPORTADOS EM Nb₂O₅. EFEITO NA DESIDROGENAÇÃO DO CICLO-HEXANO E NA HIDROGENOLISE DO METILCICLOPENTANO

- Donato Alexandre Gomes Aranda¹
- Fabio Barbosa Passos²
- Fábio Bellot Noronha¹
- Martin Schmal³

RESUMO

A interação bimetálica Pt-Sn e o efeito SMSI destas espécies suportadas em nióbia foram avaliadas cataliticamente através das reações de desidrogenação do ciclo-hexano e da conversão do metilciclopentano. Após redução a 773K, o catalisador de platina suportado em nióbia apresentou o estado SMSI, com a criação de novos sítios ativos na interface metal-suporte. O modelo de migração de espécies reduzidas para a superfície metálica de platina foi adequado aos resultados de hidrogenólise, onde a predominância de pequenas partículas foi observada. A presença de estanho desfavoreceu a interação metal-suporte forte pela ocorrência preferencial da interação Pt-Sn.

ABSTRACT

Platinum-Tin bimetallic interaction and the SMSI effect in these species supported on niobia were evaluated by the cyclohexane dehydrogenation and the methylcyclopentane conversion. After reduction at 773K, the Pt/Nb₂O₅ catalyst displayed the SMSI effect, with the creation of new interfacial active sites. The migration of reduced species on to metallic surface of platinum (decoration model) was appropriate for the hydrogenolysis results, with small particles in the main. The addition of tin led to a suppression of the SMSI state by the preferential bimetallic Pt-Sn interaction.

1. INTRODUÇÃO

Ao final da década de 60, a adição de Re ao tradicional sistema Pt/Al₂O₃ [1], motivou intensa pesquisa acerca dos sistemas bimetálicos suportados. Verificou-se que a adição de um segundo metal provocava grandes mudanças na atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores monometálicos.

Diversos sistemas constituídos por um metal nobre do grupo VIII (Pd, Pt, Rh) e um segundo componente menos ativo (Ge, Cu, Fe, Sn) apresentam diferentes propriedades quando submetidos a reações de hidrocarbonetos [2-4]. O sistema Pt-Sn tem sido bastante utilizado em processos como a reforma da nafta

1. NUCAT/COPPE/UFRJ, atualmente aluno de D.Sc.
2. TEQ/UFF, Professor Assistente
3. NUCAT/COPPE/UFRJ e EQ/UFRJ, Professor Titular

ou a desidrogenação de parafinas [5,6], além de ser objeto de larga pesquisa fundamental [7-9].

Com a diversificação dos suportes utilizados nos catalisadores, novas propriedades físico-químicas foram acrescentadas ao sistema. Tauster et alii [10], atribuíram a queda na capacidade de adsorção de hidrogênio (após redução a alta temperatura) nos catalisadores metálicos suportados em óxidos redutíveis à interação metal-suporte forte (SMSI). Após uma série de estudos, um modelo envolvendo a migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície das partículas metálicas tem sido aceito na interpretação do fenômeno SMSI [11]. A presença desta interação provoca, também, grandes modificações na atividade e seletividade de reações sensíveis a estrutura [12].

Este trabalho apresenta um estudo da interação Pt-Sn em presença de pentóxido de nióbio, um suporte capaz de promover o estado SMSI. A atividade e a seletividade dos catalisadores foram avaliadas pela desidrogenação do ciclo-hexano e pela hidrogenólise do metilciclopentano. Estas reações são usualmente empregadas em estudos estruturais, e, complementaram as informações obtidas anteriormente através de TPR e quimissorção de H_2 [13]. Os resultados foram comparados com um sistema clássico Pt-Sn suportado em alumina.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Foram empregados como suportes a alumina da HARSHAW Al 3996 (área específica: $200m^2/g$) e o pentóxido de nióbio, obtido da calcinação ao ar, a 773K por 2h, do ácido níobico (HY-340 - CBMM) (área específica: $52m^2/g$).

Os catalisadores monometálicos foram preparados por impregnação seca dos suportes com soluções aquosas de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Vetec) e $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Analar). As amostras eram secas a 393K durante 16 horas em estufa e calcinadas a 773K por 2h. Os catalisadores bimetálicos foram obtidos por impregnação do catalisador de Sn suportado com uma solução aquosa de H_2PtCl_6 , secagem e calcinação nas mesmas condições anteriores. Todos os catalisadores foram preparados com um teor fixo de Pt e Sn (1% em peso).

2.2. DESIDROGENAÇÃO DO CICLO-HEXANO

A desidrogenação do ciclo-hexano foi efetuada em um micro-reator de vidro, a 101 kPa, em regime dinâmico. As amostras de catalisadores (10-40mg) foram secas "in situ" sob fluxo de N_2 , 393K, sendo então ativadas, sob fluxo

de 5% H_2/N_2 (a 573 ou a 773K) por meia hora (taxa: 10K/min). A mistura reagente foi obtida a partir da saturação de H_2 por borbulhamento em ciclo-hexano ($nH_2/nCH = 13,2$). A temperatura de reação foi 543K e a vazão da mistura reacional, $120 cm^3/min$. Sob estas condições, somente benzeno foi formado. A composição da fase gasosa efluente foi medida por cromatografia gasosa acoplada em linha, utilizando-se coluna Carbowax 20M suportada em Chromosorb W e detector de ionização em chama.

2.3. CONVERSÃO DO METILCICLOPENTANO

A reação do metilciclopentano foi realizada em micro-reator de vidro à pressão atmosférica e com temperatura de 573K. O pré-tratamento das amostras foi idêntico ao empregado na desidrogenação do ciclo-hexano.

Devido à grande diferença de atividade das amostras nesta reação, o WHSV é variado entre 10^{-1} e $30 h^{-1}$ a fim de obter-se regime diferencial e possibilitar a análise das seletividades numa faixa de isoconversão.

A mistura reacional continha H_2 e MCP numa razão molar $H_2/MCP=18$. A composição da fase gasosa efluente foi obtida por cromatografia de ionização em chama com coluna de Polipropilenoglicol em Chromosorb W.

3. RESULTADOS

As atividades específicas dos catalisadores na reação de desidrogenação do ciclo-hexano são apresentadas na tabela 1. O consumo de hidrogênio irreversivelmente adsorvido utilizado para o cálculo do TOF (Turnover Frequency) foi obtido pelo método frontal e apresentado em trabalho anterior [13].

Tabela 1

Quimissorção de H₂ e atividade específica na desidrogenação do ciclo-hexano após redução a 573 e 773K.

Catalisador	Consumo de H ₂ ^a (μmolH ₂ /gcat)		TOF ^b (s ⁻¹)	
	573	773	573	773
Pt/Al ₂ O ₃	—	21,4	—	1.2
1Pt-1Sn/Al ₂ O ₃	—	15,8	—	1.1
Pt/Nb ₂ O ₅	7,0	0,7	3,3	10.0(1.0) ^c
1Pt-1Sn/Nb ₂ O ₅	6,9	2,3	1.0	0.7

^a quimissorção de H₂ irreversível após redução a 573 e 773K.

^b turnover frequency (TOF) após redução a 573 e 773K.

^c TOF baseado na taxa de reação após redução a 773K e consumo de H₂ após redução a 573K

Os catalisadores suportados em alumina e nióbia submetidos a redução de 573K apresentaram atividades específicas da mesma ordem de magnitude, confirmando a insensibilidade a estrutura desta reação [14,15]. Entretanto, o catalisador Pt/Nb₂O₅ reduzido a 773K resultou em uma espécie dez vezes mais ativa.

Nas tabelas 2 e 3, estão listados respectivamente, os resultados de seletividade e atividade específica para a reação do metilciclopentano. Os catalisadores suportados em nióbia apresentaram seletividade bem distinta das espécies suportadas em alumina e a sensibilidade a estrutura foi confirmada pela grande variação obtida na atividade específica de hidrogenólise. A adição de estanho e as diferentes temperaturas de redução provocaram sensíveis mudanças nos catalisadores suportados em nióbio. Os catalisadores Sn/Al₂O₃ e Sn/Nb₂O₅ não apresentaram qualquer atividade catalítica em ambas as reações.

Tabela 2

Seletividade dos catalisadores na reação do MCP após redução a 573 e 773K.

Catalisador	C1-C6		2MP		3MP		NC6		Ciclohex.		Benz.	
	573	773	573	773	573	773	573	773	573	773	573	773
Pt/Al ₂ O ₃	—	2,6	—	37,0	—	26,6	—	32	—	—	—	1,9
1Pt-1Sn/Al ₂ O ₃	—	6,0	—	33,4	—	28,0	—	29	—	—	—	3,6
Pt/Nb ₂ O ₅	12,8	3,1	25	6,3	28	4,5	15	8	4,8	7,6	13,9	70,7
1Pt-1Sn/Nb ₂ O ₅	5,8	2,7	4,1	1,5	7	2,7	7	3	3,8	4,1	72,0	86,0

Tabela 3

Atividade específica para hidrogenólise e formação de benzeno após redução a 573 e 773K.

Catalisador	TOF - Hidrogenólise .10 ⁴ (s ⁻¹)		TOF - Benzeno .10 ⁴ (s ⁻¹)	
	573	773	573	773
Pt/Al ₂ O ₃	—	1505	—	30
1Pt-1Sn/Al ₂ O ₃	—	677	—	27
Pt/Nb ₂ O ₅	65	15	13	55
1Pt-1Sn/Nb ₂ O ₅	1	0,7	4	8

4. DISCUSSÃO

4.1. DESIDROGENAÇÃO DO CICLO-HEXANO

No estudo de sistemas mono e bimetálicos suportados em alumina, a reação de desidrogenação do ciclo-hexano é largamente empregada no estudo da fase metálica dos catalisadores de platina [16-18]. Seu mecanismo simples possibilita a avaliação da capacidade desidrogenante das espécies envolvidas, além de ser uma reação insensível a estrutura, apresentando uma proporcionalidade entre taxa de reação e área metálica. Os resultados apresentados na tabela 1 confirmam este comportamento, exceto para o catalisador Pt/Nb_2O_5 reduzido a temperatura mais elevada. Uma possível explicação para este resultado é a formação de novos sítios ativos na interface metal-suporte quando o estado SMSI é estabelecido. A migração de espécies reduzidas do suporte para as partículas metálicas (decoration model) [11] favorece a existência destes sítios interfaciais. Anderson et alii também observaram efeito semelhante em catalisadores Pt/TiO_2 na reação do MCP [19].

Se o número destes novos sítios é aproximadamente igual ao número de sítios de platina bloqueados pelo suporte reduzido, a utilização do consumo de hidrogênio adsorvido no catalisador reduzido a 573K levaria a um número mais preciso do total de sítios ativos no catalisador reduzido a 773K. O TOF foi calculado utilizando-se esta metodologia e foi igual ao catalisador reduzido a baixa temperatura (tabela 1, entre parênteses), indicando a insensibilidade à estrutura, quando os sítios da interface metal-suporte são considerados.

A inibição do estado SMSI pela presença de estanho é confirmada pelo valor do TOF observado para o catalisador $1Pt-1Sn/Nb_2O_5$ após a redução a 773K. Este resultado foi semelhante aos valores de atividade específica obtidos para os catalisadores suportados em alumina, indicando que nestes sistemas o sítio interfacial não foi formado.

4.2 REAÇÃO DO METILCICLOPENTANO

A hidrogenólise de alcanos em metais envolve a formação de intermediários adsorvidos em multi-sítios para que ocorra a quebra de ligação carbono-carbono [20]. A reação do metilciclopentano é bem investigada na literatura, e permite adicionalmente, através da seletividade dos iso-hexanos formados, uma avaliação da ordem de tamanho das partículas metálicas presentes.

De acordo com Gault [21], a hidrogenólise do MCP se procede através de dois caminhos. O primeiro, chamado de mecanismo seletivo, tem como principais

produtos, 2-metil-pentano e 3-metil-pentano. Este mecanismo envolve um intermediário tetra-adsorvido que seria preferencialmente formado em átomos superficiais de número de coordenação elevado (partículas grandes). Por outro lado, o mecanismo não-seletivo apresenta os três produtos em uma distribuição estatística, 2MP:3MP:nC₆ (40:20:40), ocorrendo em átomos de baixa coordenação.

Os catalisadores suportados em alumina (tabela 2) apresentaram uma seletividade majoritária para a reação de hidrogenólise. A considerável formação de n-hexano demonstra a existência de cristálitos de pequenas dimensões (<30 Å) [22]. Entretanto, a formação de 3-metil-pentano numa proporção maior que a estatística, presume a existência simultânea de aglomerados de platina em pequena quantidade.

Nos sistemas metálicos nióbia-suportados, a hidrogenólise é inibida, favorecendo a reação concorrente de isomerização (alargamento do anel). O ciclo-hexano formado é rapidamente desidrogenado a benzeno.

No catalisador Pt/Nb_2O_5 reduzido a 573K, a seletividade mais alta para moléculas leves (craqueamento extensivo) e a baixa razão nC₆/3MP, são indicativos da presença de partículas pouco diluídas. De acordo com Foger & Anderson [23], as partículas maiores favorecem também a isomerização, o que explica a formação de benzeno já neste catalisador. A redução mais intensa desta espécie (773K) promove uma inibição ainda maior para os sítios de hidrogenólise. Kramer e Zuegg [24], propuseram que o MCP reage na superfície do cristalito metálico para formar 2-metil-pentano ou 3-metil-pentano, enquanto que a formação de n-hexano ocorreria na interface metal-suporte. Assim, o aumento na razão nC₆/(2MP + 3MP) quando catalisadores Pt/Nb_2O_5 são submetidos a alta temperatura é coerente com a formação de novos sítios interfaciais.

A adsorção de amônia a temperatura ambiente [25] demonstrou a natureza fracamente ácida da alumina utilizada, enquanto que o Nb_2O_5 calcinado a 773K é praticamente neutro. A natureza monofuncional dos catalisadores suportados em nióbio atribui aos sítios metálicos a etapa de formação do ciclo-hexano [20,26].

O efeito de adição de estanho no catalisador Pt/Nb_2O_5 foi menos sensível a temperatura de redução. Nestes sistemas a interação metal-metal é predominante sobre a interação metal-suporte. A diluição promovida pelas espécies de estanho é semelhante aos resultados obtidos por O'Conneide et alii [27] para o sistema Pt-Au.

5. CONCLUSÕES

O emprego de nióbia como suporte produziu consideráveis alterações na fase ativa dos sistemas abordados.

A formação do estado SMSI foi observada após a etapa de redução a 773K para os catalisadores Pt/Nb₂O₅. A atividade desidrogenante deste catalisador é alta, provavelmente pela criação de novos centros ativos na interface metal-suporte. O modelo de migração de espécies reduzidas para a superfície metálica da platina é adequado aos resultados de hidrogenólise, onde a predominância de pequenas partículas foi observada. No catalisador Pt/Nb₂O₅ reduzido a baixa temperatura, a seletividade de hidrogenólise foi coerente com a baixa dispersão observada.

A presença de estanho desfavorece a interação metal-suporte forte. Entretanto, a diluição do metal-nobre por um metal menos-ativo inibiu a presença de grandes aglomerados de platina.

6. AGRADECIMENTOS

Ao PRONAC e CNPQ pelo apoio financeiro.

A CBMM pelas amostras de ácido níobico fornecidas.

7. BIBLIOGRAFIA

- 1- Kluksdahl, H.E., US Patent 3415737, 1968.
- 2- Lieske, H. e Volter, J., *J.Catal.*, 81, 8, 1984
- 3- De Miguel, S., Correa, J., Baronetti, G., Castro, A., *Appl.Catal.*, 60, 47, 1990
- 4- Chang, H.C., Dooley, K.M. e Price, G.L., *J.Catal.*, 116, 325, 1989
- 5- Beltramini, J. and Trimm, D.L. *Appl.Catal.*, 32, 149, 1983.
- 6- Clippinger, E. and Muslakey, B., US PATENT 353143 1970.
- 7- Burch, R. *J.Catal.*, 71, 348, 1981.
- 8- Völter, J., Lietz, G., Uhlemann, H. e Hermann, M. *J.Catal.*, 68, 42 1981.
- 9- Dautzenberg, F.M., Helle, J.N., Biloen, P. e Sachtler, W., *J.Catal.*, 63, 119, 1980.
- 10- Tauster, S.J., Fung, S.C. e Garten, R.L. *J.Am.Chem.Soc.*, 100(1), 1978 170.
- 11- Haller, G.L., e Resasco, R.E., *Adv.Catal.*, 36, 173, 1989.

- 12- Kunimori, K., Hu, Z., Uchijima, T., Asakura, K., Iwasawa, Y. Soma, M. *Catalysis Today*, 8, 85, 1990.
- 13- Aranda, D.A.G., Passos, F.B., Noronha, F.B., Schmal, M. In: XII Simpósio Ibero-Americano de Catálise, V.2, *Actas*, Segovia-Espanha, 1992.
- 14- Resasco, D.E., Haller, G.L., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 11, 105, 1982.
- 15- Bond, G.C. e Burch, R. *Catalysis*, 6, 27, 1983.
- 16- Aranda, D.A.G., Passos, F.B., Frety, R. e Schmal, M. In: 6.º Seminário Brasileiro de Catálise, *Actas*, Salvador, 1991.
- 17- Sexton, B.A., Hughes, A.E. e Fogar, K., *J.Catal.*, 88, 466, 1984
- 18- Lieske, H., Volter, J., *J.Catal.*, 90, 96, 1984.
- 19- Anderson, J.B.F., Burch, R. e Cairns, J.A. *J.Catal.*, 107, 351, 1987.
- 20- Barron, Y., Maire, G., Muller, J.M. e Gault, F.G., *J.Catal.*, 5, 428, 1966.
- 21- Gault, F.G., *Advances in Catalysis*, 30, 1, 1981.
- 22- Takeuchi, A. e Wise, H. *J.Catal.*, 83, 477, 1983.
- 23- Anderson, J.B.F. et alii, *J.Catal.*, 59, 325, 1979.
- 24- Krammer, R. e Zuegg, H. *J.Catal.*, 85, 530, 1984
- 25- Aranda, D.A.G., Passos, F.B., Noronha, F.B. e Schmal, M. submetido a publicação - *Catalysis Today*.
- 26- Gates, B.C., Katzer, J.R. e Schuit, G.C. in: *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill ed., 1979.
- 27- O' Cinneide, A.O. e Gault, F.G., *J.Catal* 37, 311, 1975.

O EFEITO DO SMSI NA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO 1,3-BUTADIENO EM CATALISADORES BIMETÁLICOS Pd-Cu SUPORTADOS EM TiO₂

. M. M. Pereira¹
 . F. B. Noronha¹
 . Martin Schmal¹

RESUMO

Nos catalisadores reduzidos a 573K a adição de Cu sobre Pd/TiO₂ diminuiu a capacidade de adsorção de hidrogênio e o TOF, mas a razão trans/cis 2-buteno e a seletividade para a formação de 1-buteno aumentaram. Os resultados de TPR comprovaram a formação do bimetalico. Tanto a capacidade de adsorção de hidrogênio quanto o TOF sofreram uma grande queda após a redução a 773K. Esse comportamento foi atribuído a formação do SMSI. Estes resultados indicaram que a reação de hidrogenação do 1,3-butadieno seria sensível a estrutura.

ABSTRACT

On the catalysts reduced at 573K the addition of Cu on Pd/TiO₂ decreased H₂ adsorption and TOF, but the trans/cis 2-butene ratio and selectivity for 1-butene formation increased. TPR results confirmed bimetallic formation. The H₂ adsorption capacity as well as the TOF strongly decreased after reduction at 773K. This behavior was imputed by SMSI formation. This result showed that 1,3-butadiene hydrogenation reaction was structure sensitive.

1- Introdução

Desde que o termo interação metal suporte forte (SMSI) foi introduzido por Tauster et alia [1,2], o fenômeno de SMSI tem recebido muita atenção [3]. O SMSI é caracterizado por uma forte supressão da capacidade de adsorção de H₂ e da atividade catalítica de reações sensíveis a estrutura.

Ao contrário da reação de hidrogenólise de hidrocarbonetos, uma reação sensível a estrutura [4], existem controvérsias com relação ao efeito do tamanho da partícula na reação de hidrogenação do 1,3 butadieno [5,6]. Boitoux et al [5] observaram um grande decréscimo do TOF para a reação de hidrogenação do 1,3-butadieno com um aumento da dispersão metálica em catalisadores de Pd/Al₂O₃. No entanto esta correlação entre o tamanho de partícula e a relação entre a seletividade e a atividade não foram observadas por Borgna et alii [7]. Tardy et al [8] realizaram esta reação sobre partículas de Pd evaporadas em suportes carbonáceos e observaram uma grande sensibilidade a estrutura, juntamente com um aumento da frequência de reação com a dispersão.

¹ NUCAT-COPPE/UFRJ.

O objetivo deste trabalho, foi estudar o comportamento de catalisadores de paládio em TiO₂, modificados simultaneamente pela adição de cobre e pela presença de um suporte capaz de induzir ao estado de SMSI, na reação de hidrogenação do 1,3-butadieno. Os resultados obtidos permitem elucidar a sensibilidade ou não a estrutura desta reação.

2 - Experimental

2.1- Preparação dos catalisadores

O suporte TiO₂ (BET área: 50 m²/g) foi obtido pela calcinação do TiO₂ (DEGUSSA) em ar a 773K por duas horas.

Os catalisadores foram preparados por impregnação a seco do suporte com uma solução aquosa de cloreto de paládio e cloreto de cobre, seguido de uma secagem a 393K (16h) e calcinação a 673K durante duas horas. Os teores metálicos foram medidos por espectroscopia de absorção atômica e são fornecidos na tabela 1. Procurou-se preparar catalisadores com teores de Pd em torno de 1% em peso, variando-se o teor de Cu entre 0 e 3% em peso.

2.2- Quimissorção de hidrogênio

O método utilizado para medir a adsorção de hidrogênio foi a adsorção frontal discutido detalhadamente em [9]. Ao término da redução com a temperatura mantida, passou-se um fluxo de argônio pelo catalisador durante 30 minutos. Os catalisadores foram então resfriados a 343K, medindo-se a quantidade irreversível de hidrogênio adsorvido [10]. Escolheu-se esta temperatura de adsorção para evitar a formação da fase β-PdH_x.

2.3- TPR

Esta técnica conforme descrito em [9], utilizou uma mistura de 1,5% de hidrogênio em argônio (30 cm³/min), que era purificada pela passagem em uma coluna contendo um catalisador de paládio e uma peneira molecular para a remoção de água e oxigênio. Tanto o argônio quanto o hidrogênio (White Martins) tinham uma pureza acima de 99,99%. A massa de catalisador era de 10 mg de fase ativa (Pd + Cu) e as temperaturas finais de redução eram de 573 ou 773K com uma taxa de aquecimento de 10K/min.

2.4 Atividade Catalítica

A hidrogenação do 1-3 butadieno foi feita em sistema de fluxo a pressão atmosférica a 343K. O catalisador (10 mg) era misturado com sílica (300mg) e reduzido "in situ" com uma mistura de H₂/N₂ (1,5% em H₂) até a temperatura final de 573K ou 773K. Já a mistura reacional consistia de 1,3-butadieno/ hidrogênio/ nitrogênio (10/10/80 razão molar) e as condições foram estabelecidas com o objetivo de manter a conversão menor do que 12%. Os produtos reacionais foram analisados em linha por cromatografia gasosa (VARIAM 2400, com uma coluna 80/100 Carbopack C/0,19% ácido picrico 313K). Foi verificado que os processos difusivos não estavam controlando a reação.

As atividades foram expressas em TOF e calculadas a partir dos resultados de quimissorção de hidrogênio. As seletividade para a formação do 1-buteno em relação a formação total de butenos (Sbe) e razão trans/cis 2-buteno (T/C) foram determinadas como descrito em [11] e obtidas na isoconversão entre 25 e 60°C.

3- Resultados

3.1- Quimissorção de hidrogênio

Tabela 1: Quimissorção de hidrogênio.

Catalisadores	Composição(%peso)		μmol H ₂ /mg Pd		RC
	Pd	Cu	573K ^a	773K ^a	
Pd/TiO ₂	0,93	0	1,82	0,55	3,31
1Pd-2Cu/TiO ₂	0,89	1	0,55	0,47	1,81
1Pd-5Cu/TiO ₂	0,82	2,7	0,17	0,1	1,7

^a Temperatura de redução
 RC razão entre a quantidade de hidrogênio adsorvida depois da redução a 573 e 773K
 Teores metálicos (xPd-yCu onde x/y representa a razão atômica teórica de Pd e Cu)

A adição de cobre provocou uma queda nos valores da quimissorção, conforme pode ser verificado pela tabela 1. É interessante notar que o efeito do aumento da temperatura de redução para o catalisador monometálico foi bem semelhante ao efeito da adição do cobre, pois os catalisadores Pd/TiO₂ reduzido a 773K apresentou o mesmo valor da

quimissorção de hidrogênio do catalisador 1Pd-2Cu/TiO₂. Observa-se também que o valor de RC decresce com o aumento do teor de cobre.

3.2- TPR

Os perfis de redução dos catalisadores suportados em TiO₂ são apresentados na figura 1.

O catalisador Pd/TiO₂ apresenta um grande consumo de H₂ a temperatura ambiente devido a redução de todo paládio presente, seguido por uma dessorção de H₂ em torno de 340K. Entretanto, esse catalisador apresenta um considerável consumo de hidrogênio a partir de 473K o qual se prolonga até o final da redução, atribuído a redução do TiO₂ para menores estados de oxidação. Já o catalisador Cu/TiO₂ apresenta um máximo em torno de 580K e um ombro que se estende até o final da redução.

O catalisador 1Pd-2Cu/TiO₂ também mostra um consumo de H₂ a temperatura ambiente, suficiente para reduzir todo o paládio e parte do cobre, porém com um perfil bem diferente do monometálico. O consumo observado entre 340K e 460K é equivalente a redução do Cu que não se reduziu a temperatura ambiente (10%).

No catalisador 1Pd-5Cu/TiO₂ não existiu nenhum consumo de H₂ a temperatura ambiente, sendo observado uma redução a partir de 400K, com máximo em torno de 520K.

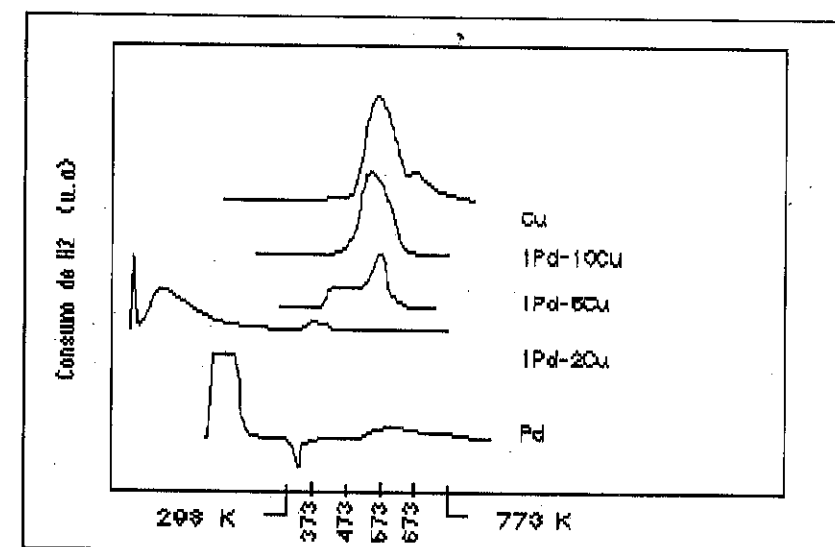


Figura 1 Perfis de redução.

3.3- Resultado do teste catalítico

3.3.1- Modificações nas seletividades

Os resultados de seletividade para os catalisadores suportados em TiO_2 são mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Efeito sobre a seletividade.

Temperatura de Red.	Catalisadores	Pd	1Pd-2Cu	1Pd-5Cu
573K	Sbe	0,62	0,58	0,77
	T/C	6,6	6,2	8,1
	Sb	0	0	0
773K	Sbe	0,45	0,48	0,69
	T/C	3,5	5,1	3,6
	Sb	0,06	0,06	0
Razoes 573/773K	Sbe	1,37	1,21	1,12
	T/C	1,89	1,22	2,25

A adição de cobre provocou um aumento na seletividade para a formação de 1-buteno no entanto também foi observado um aumento na razão T/C para a menor temperatura de redução. Já na maior temperatura de redução a adição de cobre aumentou a formação de 1-buteno e parece influenciar pouco na razão T/C, no entanto, nessa temperatura de redução já se observa a formação de butano no catalisador de Pd e 1Pd-2Cu. O aumento da temperatura de redução, levou a uma diminuição tanto dos valores de S_1 e da razão T/C.

3.3.2- Efeito sobre a atividade catalítica

Os resultados da atividade catalítica por sítio (TOF [s^{-1}]) podem ser vistos na tabela 3. Estes resultados foram obtidos para a hidrogenação do 1,3-butadieno a 70°C , para os catalisadores reduzidos a 573 e 773K.

Tanto a adição de cobre quanto o aumento da temperatura de redução provocaram uma queda no TOF em relação ao catalisador monometálico. Porém em relação ao catalisador monometálico o efeito da adição de cobre conforme pode ser observado pela razão dos TOF para os catalisadores Pd/1Pd-2Cu foi de 4,51, enquanto o efeito do aumento da temperatura de redução no catalisador monometálico apresentou como razão do TOF 10,1.

Observando-se a razão do TOF para o catalisador 1Pd-2Cu constata-se que o efeito da temperatura de redução é bastante amenizado com a adição de cobre.

Tabela 3: Frequência de reação por sítio catalítico [s^{-1}].

suporte	TiO_2		Razão entre os TOF 573/773K
	573K	773K	
Temp.			
Pd	11,85	1,17	10,1
1Pd-2Cu	3,00	2,06	1,5
1Pd-5Cu	1,79	0,06	30
1Pd-10Cu	0,18	0	----

4-Discussão

4.1- SMSI

A supressão da adsorção de hidrogênio no catalisador Pd/ TiO_2 depois de uma alta temperatura de redução (773K) é a principal característica do chamado efeito de SMSI [1,2] e está consistente com trabalhos anteriores [9,3]. Hu et al [12] reportou que a quimissorção de hidrogênio e a atividade catalítica para a reação de hidrogenólise do etano era fortemente suprimida por HTR. Este comportamento foi explicado pela presença de espécies reduzidas de nióbio (NbO_x) as quais cobririam a superfície das partículas de ródio (efeito geométrico). Um comportamento semelhante foi atribuído para catalisadores suportados em TiO_2 [3,13]. De acordo com esse modelo [3,12], a presença dessas espécies sobre a superfície do metal poderia bloquear os sítios ativos, afetando preferencialmente as reações que requerem um tamanho grande de sítio ativo. Sendo assim o tratamento a uma alta temperatura de redução (HTR) levaria a uma forte supressão da atividade nas reações sensíveis a estrutura.

A literatura [14,5] apresenta interpretações contraditórias sobre o efeito do tamanho da partícula na hidrogenação do 1,3-butadieno. Nesse trabalho foi observado que a atividade específica (TOF) para a hidrogenação do 1,3-butadieno sobre os catalisadores de Pd suportado em

TiO₂ decresceram drasticamente depois da alta temperatura de redução. Sendo assim pode ser postulado que esta reação é sensível a estrutura.

O efeito da adição do cobre nos catalisadores reduzidos a 773K pode ser bem entendida através da razão entre a quantidade de H₂ depois da redução a 573 e 773K. Essa razão deve ser maior que 1 [9] uma vez que a adsorção de H₂ é fortemente suprimida nos catalisadores que apresentam a formação do estado de SMSI. No entanto essa razão diminui com o aumento de cobre. Noronha et al [9] observaram um comportamento similar em catalisadores de Pd-Cu/Nb₂O₅ (2% em peso de paládio) no entanto essa razão decresceu mais drasticamente. Os autores propuseram que a adição de cobre ao catalisadores de Pd/Nb₂O₅ limitaria ou impediria a formação do estado de SMSI. Os catalisadores suportados em TiO₂ apresentaram uma ligeira queda para a formação de 1-buteno e uma queda um pouco maior da razão T/C com a temperatura de redução, conforme pode ser visto na tabela 2. Além disso, o catalisador 1Pd-2Cu/TiO₂ apresentou o mesmo valor da quimissorção de hidrogênio para as duas temperaturas de redução. Assim, apenas um efeito geométrico não poderia explicar a queda observada nos valores das seletividade S_be e da razão T/C. Esse resultado estaria de acordo com os resultados propostos por Boitiaux [5], na qual uma diminuição da densidade eletrônica favoreceria a formação de carbenos, o que diminuiria a formação de 1-buteno e a razão T/C favorecendo a formação de butano. A formação de butano também contribui para reforçar o enfraquecimento da densidade eletrônica dos sítios ativos pois só foi observado a formação de butano para as maiores temperaturas de redução.

Esses resultados poderiam ser explicados por algumas hipóteses:

- Uma variação no tamanho de partícula
- Efeito do SMSI
- Uma reestruturação entre os metais

A primeira hipótese seria descartada pois a sinterização é muito pouco expressiva, mesmo assim, uma diminuição no tamanho de partícula provocaria um aumento nas propriedades de seletividade, conforme proposto por Boitaux [15]. Já o efeito de SMSI, no qual moléculas de TiO_x migrariam para a superfície, poderiam de alguma forma estar diminuindo a densidade eletrônica dos sítios ativos, muito embora a literatura reporte que essas moléculas teriam a tendência de aumentar a densidade eletrônica dos sítios ativos [16], muito embora existem controvérsias em relação a esse aspecto [17,18].

Desse modo uma reestruturação entre o paládio e o cobre com a temperatura de redução, seria proposta para explicar os resultados de seletividade nos catalisadores bimetalicos.

4.2- Interação metal-metal

Para os catalisadores bimetalicos reduzidos a 573K, a presença do cobre diminuiu a quantidade de hidrogênio quimissorvido irreversivelmente. Esses resultados são uma clara evidência da formação de partículas bimetalicas [19,20], e são confirmados também pelos resultados de TPR.

A técnica de TPR aplicada a catalisadores bimetalicos pode dar informação sobre o grau de associação entre os dois metais [9,21], pois os perfis de redução dos catalisadores bimetalicos foram muito diferentes dos perfis dos catalisadores monometalicos, o que sugeriria alguma interação entre os metais. Esses resultados confirmam os resultados encontrados por Gentry et al [22] que estudaram por TPR a redutibilidade do CuO com o aumento do teor de Pd. Os autores observaram que um aumento na quantidade de Pd facilitava a redução do CuO e propuseram que o efeito de promoção do paládio sobre o cobre era devido a redução fácil do Pd⁺² para o Pd⁰ e devido a ativação de hidrogênio pelo paládio metálico, o qual seria transferido para o CuO facilitando assim sua redução.

O catalisador 1Pd-2Cu/TiO₂, Figura 1 apresentou um consumo a temperatura ambiente maior do que o consumo apresentado pelo catalisador Pd/TiO₂, sendo somente 10% do cobre presente reduzido a maiores temperaturas, sugerindo uma interação entre os metais. Para os catalisadores 1Pd-5Cu e 1Pd-10Cu suportados em TiO₂ pode-se ver uma maior dificuldade de redução com a adição de cobre. Muitos autores [20,23] explicaram a interação entre metais do grupo VIII e do grupo Ib por efeitos geométricos, isto é, uma diluição ou bloqueio de uma fração da superfície do paládio pelo cobre.

Recentemente, Leon y Leon e Vannice [20] estudaram as propriedades de adsorção do sistema Pd-Cu/SiO₂ e observaram que a adição do cobre ao catalisador Pd/SiO₂ decrescia a quimissorção de H₂ e de CO. Este comportamento foi atribuído a uma interação entre o Pd e o Cu. Estes resultados foram explicados por efeitos geométricos, muito embora os autores não tenham descartado a existência de efeitos eletrônicos localizados.

Os autores colocaram em um gráfico os valores da quimissorção normalizada, que é obtida pela razão da quimissorção dos catalisadores em

relação ao monometálico, em função do teor de cobre. Se essa mistura entre o cobre e o paládio fosse homogênea, ou seja não houvesse favorecimento de enriquecimento superficial por algum dos átomos da mistura e o cobre não apresentasse quimissorção de H_2 a possibilidade de um átomo ocupar a superfície seria proporcional ao seu teor na mistura e o comportamento da quimissorção com o aumento do teor de cobre seria uma reta decrescente.

Vannice et alii [23] constatou através da análise de Raio-X a formação de partículas ricas em cobre para catalisadores de Pd-Cu. Este resultado acarretaria um aumento da quimissorção de H_2 em relação a quimissorção que uma mistura homogênea apresentaria e os resultados observados tenderiam a se localizar acima da reta. No entanto, mesmo sem se considerar a formação de partículas ricas em cobre, nesse trabalho a quimissorção normalizada ficou abaixo da reta.

Esses resultados estariam sugerindo um enriquecimento da superfície da fase metálica pelo cobre. No entanto o catalisador 1Pd-10Cu/TiO₂ apresentou um comportamento mais próximo da mistura homogênea, muito embora um enriquecimento eletrônico dos sítios ativos poderiam levar a resultados similares.

Alguns autores [19,24], confirmaram esses resultados, sugerindo que catalisadores bimetálicos com menores teores de cobre apresentavam uma tendência maior de migração do metal para a superfície que diminuiria com o aumento de teor do Cu. Sinfelt et alii [24], observaram que catalisadores 5% de cobre em níquel apresentaram uma composição superficial entre 40 e 60% de cobre.

A diluição geométrica dos átomos superficiais de paládio pelo cobre foi observada por Noronha et al [9], através do decréscimo da capacidade

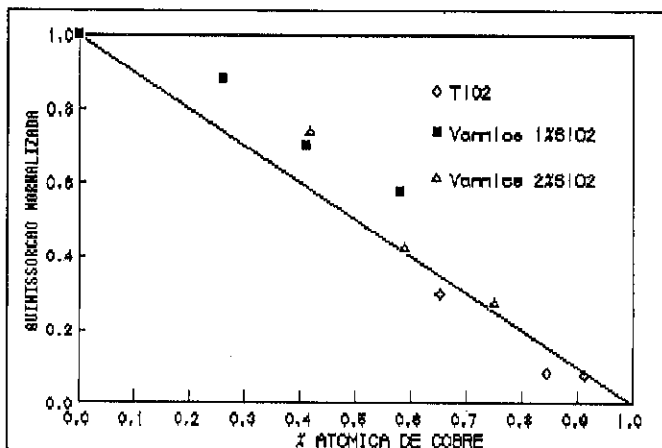


Figura 2 Influência do cobre na quimissorção de H_2 dos catalisadores reduzidos a 573K.

de adsorção de H_2 e CO, como pelo aumento da razão das espécies de CO adsorvido linear/ponte.

Com relação ao teste catalítico, a atividade específica (TOF) diminuiu com a adição de cobre. O que leva a sugerir que a reação do 1,3-butadieno é sensível a estrutura.

Um efeito simplesmente geométrico, que seria proposto para explicar estes resultados, não pode explicar o aumento dos valores da seletividade para formação de 1-buteno e da razão trans/cis buteno com a adição de cobre. Assim uma modificação das propriedades eletrônicas do paládio deve certamente estar envolvida.

5- Conclusão

Tanto a formação do estado de SMSI quanto a adição de cobre comprovaram que a reação de hidrogenação do 1,3-butadieno é sensível a estrutura e muito embora o resultado da atividade catalítica e da quimissorção de hidrogênio demonstraram a existência de efeitos geométricos os resultados das seletividades sugerem que alguma modificação na densidade eletrônica dos sítios ativos estariam ocorrendo e, de acordo com o mecanismo proposto por Boitiaux et alia [15], a adição do cobre estaria provocando um aumento na densidade eletrônica dos sítios ativos. Dessa forma o efeito do cobre apresenta características geométrica e eletrônica, enquanto o estado de SMSI seria essencialmente geométrico, muito embora exista a possibilidade de efeitos eletrônicos estarem ocorrendo em decorrência do fenômeno de SMSI.

Referências:

1. TAUSTER, S.J. et alia, *J. Am. Chemical Society* 100(1), 170-175, 1978.
2. TAUSTER, S.J. et alii, *J. of Catalysis* 55, 29-35, 1978.
3. RESASCO, D.E. et alii, *Applied Catalysis* 8, 99-107, 1983.
4. SINFELT, J.H. et alia, *J. of Catalysis* 24, 283-296, 1972.
5. BOITIAUX, J.P. et alia, *Applied Catalysis* 6, 41-51, 1983.
6. PEREIRA, M.P. et alia, *INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NIOBIUM COMPOUNDS*.
7. BORGNA, A. et alia, *J. of Catalysis* 128, 99-112, 1991.
8. TARDY, B. et alia, *J. Catalysis* 129, 1-11, 1991.

9. NORONHA, F.B. et alia, *Applied Catalysis* 78, 125-139, 1991.
10. ABEN, P.C., *J. Catalysis* 10, 24, 1968.
11. PEREIRA, M.M., *Tese de Mestrado* PEQ-COPPE/UFRJ.
12. HU, Z. et alia, *Applied Catalysis* 69, 253-268, 1991.
13. SADEGHI, H.R. et alii, *J. Catalysis* 87, 279, 1984.
14. TARDY, B. et alia, *J. Catalysis* 129, 1-11, 1991.
15. BOITIAUX, J.P. et alia, *Applied Catalysis* 15, 317-326, 1985.
16. FLEISCH, T.H. et alia, *J. of Catalysis* 87, 398-413, 1984.
17. PONEC, V. et alia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 11, 105, 1982.
18. HUINZINGA, T. et alii, *Stud. surf. Sci. Catal.* 11, 11, 1982.
19. SACHTLER, W.M.H. et alii, *Adv. Catalysis*, 26, 69-119, 1977.
20. LEON y LEON, C.A. et alii, *Applied Catalysis* 69, 291-304, 1991.
21. GENTRY, S.J. et alia, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1, 77, 603-619, 1981.
22. GENTRY et alia, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1, 77, 603-619, 1981.
23. VANNICE, M.A. et alii, *Applied Catalysis* 69, 305-321, 1991.
24. SINFELT, J.H. et alia, *J. of Catalysis* 24, 283-296, 1972.

INFLUENCIA DA TAXA DE AQUECIMENTO, DO TEMPO E DA TEMPERATURA NA
REGENERAÇÃO DO CATALISADOR Pt-Sn

• Júlio C. Afonso¹
• Roger Frety²
• Martin Schmal³

RESUMO

Estudou-se a influência da taxa de aquecimento, da temperatura de regeneração (oxidação do coque) e do tempo sobre as propriedades catalíticas e texturais do catalisador Pt-Sn (pré-tratado com H₂ a 350°C). Os resultados indicam que são necessários ao menos cerca de 8 h para que o teor residual de carbono atinja um valor final de equilíbrio, sendo que um período de até 15 h parece não modificar a estrutura do catalisador. Uma lenta taxa de aquecimento tem efeito positivo sobre a atividade catalítica (desidrogenação do n-heptano), mantida a seletividade. A melhor temperatura de regeneração se situa em torno de 450°C. A mais altas temperaturas, observa-se uma tendência ao aumento da atividade em hidrogenólise (conversão do n-heptano), indicativo de formação de cristallitos de Pt metálica. A mais baixas temperaturas, o teor residual de carbono parece responder pela modesta atividade dos catalisadores regenerados. Sugere-se que o efeito do Sn sobre a Pt é predominantemente de natureza geométrica.

ABSTRACT

This work presents the influence of the heating rate, the temperature of regeneration (coke oxidation) and time of regeneration on the catalytic and textural properties of a Pt-Sn Catalyst (pretreated with H₂ at 350°C). Results indicate that at least 8 h of regeneration are necessary to attain a constant residual carbon content, and that up to 15 h, no changes of the structure of the catalyst were observed. A slow heating rate has a positive effect on the activity (n-heptane dehydrogenation) of the regenerated catalyst, being the selectivity the same as of the fresh catalyst. The best regeneration temperature is around 450°C. At higher temperatures, the selectivity towards hydrogenolysis products tends to increase, suggesting the formation of Pt crystallites. At lower temperatures, the residual coke seems to explain the relatively low activities. The effect of Sn on Pt is suggested to be predominantly of geometrical nature.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as inúmeras variáveis que interferem no processo de regeneração talvez a temperatura seja o parâmetro mais crítico, devido a sua influência direta sobre a estabilidade da fase metálica e do suporte. Além das alterações que a fase metálica pode sofrer (cristalização de metais,

¹ NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ, atualmente Professor Adjunto, DQA/Inst. de Química /UFRJ

² Dr. Etat, Institut de Recherches Sur La Catalyse (IRC/CNRS)

³ Professor Titular, NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ e EQ/UFRJ

volatilização), pode ocorrer sinterização do suporte (notadamente, colapso do volume de poros, queda da área BET) ou ainda a reação de fases catalíticas com o suporte, produzindo espécies químicas inativas (1). Reações desse tipo normalmente ocorrem a temperaturas $> 500^{\circ}\text{C}$, e são aceleradas por vapor d'água (1). Deve-se mencionar também os riscos de ignição do coque se a temperatura de queima não for adequadamente controlada.

Com efeito, nos estudos de regeneração com catalisadores à base de Pt, as temperaturas ideais de regeneração se situam na faixa $400-500^{\circ}\text{C}$ (2-4). Nesses casos, além de tentar restabelecer a atividade catalítica, procurou-se também manter o estado da dispersão da fase metálica e as propriedades texturais do catalisador, requisitos indispensáveis para o sucesso da regeneração (1). A faixa ótima de temperatura de regeneração acima mencionada se aplica também aos processos de regeneração de catalisadores de hidrotratamento (5, 6).

A literatura indica relativamente poucos estudos sobre a influência da taxa de aquecimento e do tempo de exposição do catalisador à mistura oxidante durante a queima do coque. A etapa crítica do processo de regeneração parece ser a queima inicial do coque (risco de ignição - 7). Além da execução de um pré-tratamento, o controle do teor de oxigênio na mistura oxidante e uma lenta taxa de aquecimento são medidas usadas para um melhor controle do processo inicial de queima (7). Assim, baixas taxas de aquecimento (da ordem de $1-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) são comumente citadas nas descrições de processos de regeneração (8-11). A rápida dissipação do calor presente (basicamente gerado no momento da queima) é outro artifício indicado para evitar a ignição do coque (12), particularmente nos casos onde este tem uma razão atômica H/C elevada (2).

Outro dado importante é o tempo necessário para que o coque seja removido totalmente. Isto será claramente dependente da temperatura de regeneração. Períodos curtos de regeneração (da ordem de 1 h na faixa de temperatura de 400°C) só permitem recuperar parcialmente as propriedades catalíticas (2, 3, 13, 14), notadamente removendo apenas o carbono ligado à fase metálica. É preciso observar que pode ocorrer sinterização (reorganização) da fase metálica se a temperatura for suficientemente alta (notadamente acima de 500°C) e por um tempo prolongado (15-18). Por fim, também observou-se que a composição da atmosfera em contato com o catalisador a regenerar pode ter papel importante (19, 20).

Neste trabalho, avaliaram-se as propriedades catalíticas (atividade e seletividade) e as propriedades texturais do catalisador Pt-Sn submetido a

diferentes taxas de aquecimento, temperaturas de regeneração (oxidação do coque) e tempos de queima, procurando avaliar a influência destes parâmetros sobre as características do catalisador. O objetivo é obter um catalisador regenerado com propriedades as mais próximas possíveis do catalisador virgem.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1) Catalisador e Processo: os dados referentes à descrição do catalisador e do processo industrial onde ele foi utilizado se encontram em trabalhos anteriores (21, 22).

2.2) Processo de Regeneração: é detalhado em trabalho anterior (23). Desde que o pré-tratamento com H_2 conduz aos melhores resultados em termos do perfil de distribuição das espécies superficiais (por TPR - 23), os estudos conduzidos neste trabalho empregaram apenas este pré-tratamento (350°C , 3h). O efeito da temperatura de regeneração (queima do coque) foi estudado na faixa $350-600^{\circ}\text{C}$ (ar comprimido como agente oxidante), sendo a taxa de aquecimento e o tempo de queima fixados, respectivamente, em $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e 15 h. No caso da taxa de aquecimento ($2-15^{\circ}\text{C}/\text{min}$), o tempo de queima foi fixado em 15 h e para a análise deste último (2-15 h), a taxa de aquecimento foi fixada em $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Em ambos os casos, a temperatura de regeneração empregada foi 450 ou 500°C . Para fins de comparação, o catalisador virgem foi submetido aos processos de regeneração acima mencionados (pré-tratamento com H_2 ; taxa, $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$; temperatura de regeneração, 450°C ; tempo, 15 h).

2.3) Caracterização Físico-Química: as caracterizações físico-químicas aplicadas aos catalisadores foram: determinação da área específica (CG 2000 Apparatus ou ASAP 2001), distribuição de raios de poro e determinação do volume de poro (Carlo Erba 2000 Mercury Porosimeter) e a determinação do teor de carbono (LECO analyser).

2.4) Atividade Catalítica: a reação-teste usada foi a desidrogenação do n-heptano, conduzida em micro-reator de vidro, a 1 atm, em regime dinâmico, sob as seguintes condições: razão nC_7/H_2 , 18 (80 ml/min); temperatura de reação, 440°C ; velocidade espacial mássica (WHSV), 18 h^{-1} . Antes do teste catalítico, o catalisador foi ativado por passagem de H_2 puro, a 440°C ($8^{\circ}\text{C}/\text{min}$), por 2 h (80 ml/min). Como o catalisador foi empregado em sua forma original (esferas $d = 1,5 \text{ mm}$), foram tomados cuidados para minimizar efeitos difusivos, ao mesmo tempo em que se procurou trabalhar na faixa de conversão 1-3%; também verificou-se que não havia limitações de ordem termodinâmica. A

atividade catalítica atingiu o regime estabelecido após 2-3 h de reação, quando então se fizeram as medidas de atividade (as curvas de desativação são similares para todos os catalisadores). A determinação dos produtos de reação foi feita por análise cromatográfica (Varian GC 3700, FID), montada em linha com a aparelhagem (coluna capilar de KCl/Al₂O₃, 50 m, i.d. 0,3 mm; 40-170°C - 6°C/min). Como referência, foram empregados o catalisador virgem e o virgem "regenerado" a 450°C. Além da avaliação da atividade catalítica, mediu-se também a seletividade para os diversos produtos de reação (hidrogenólise, craqueio, isomerização, desidrogenação e aromatização).

2.5) Análise Por Oxidação a Temperatura Programada (TPO): esta técnica foi empregada para análise do coque residual presente nos catalisadores regenerados. Os detalhes experimentais se encontram na referência 21.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO: a Tabela 1 lista os dados de caracterização físico-química dos catalisadores regenerados. A Tabela 2 registra os resultados de atividade catalítica (e seletividade) para a reação de conversão do n-heptano.

3.1) Propriedades Texturais: foram comparadas às do catalisador virgem e do virgem regenerado a 450°C (Tabela 1), que são muito semelhantes entre si. Observa-se uma recuperação progressiva da área específica e do volume de poros até a temperatura de regeneração de 450°C, havendo mesmo uma pequena tendência de superar os valores para o catalisador virgem, fruto talvez de alguma reorganização de macro/mesoporos em poros de menor raio. A regeneração efetuada a 350°C claramente não restituiu a totalidade das propriedades texturais, provavelmente devido ao importante teor residual de C (Tabela 1), ainda bloqueando macro/mesoporos. Além de 450°C, as propriedades texturais tendem a decrescer, indicando alterações na estrutura do catalisador, particularmente a 600°C (aparecimento de poros de grande raio). É possível que esteja ocorrendo fenômenos de sinterização do suporte (1, 14, 17).

No caso da taxa de aquecimento, não há uma influência significativa da mesma sobre as propriedades texturais. Já quanto ao tempo de queima, um período de somente 2 h não recupera integralmente a área específica e o volume de poros, provavelmente devido ao teor residual de C presente (Tabela 1), tal como no caso do catalisador regenerado a 350°C (ver acima). As propriedades texturais (e o teor de carbono) não sofrem mais alterações, dentro de uma dada condição experimental, após 8 h sob a mistura oxidante (ar). De fato, fenômenos do tipo sinterização do suporte, etc, com o prolongado aquecimento

sob mistura oxidante, só ocorrem sensivelmente a temperaturas superiores à faixa estudada neste trabalho (15-18).

TABELA 1: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES REGENERADOS

CATALISADOR*	TEMPERATURA DE REGENERAÇÃO (°C)	% C (% p/p)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)
Influência da Temperatura de Regeneração**				
Pt 16	350	0,26	147	1,61
Pt 1	400	0,16	157	1,76
Pt 2	450	0,12	169	1,80
Pt 17	480	0,10	153	1,74
Pt 3	500	0,09	143	1,67
Pt 18	600	0,09	136	1,66
Influência do Tempo de Queima***				
Pt 10	450 (2h)	0,23	151	1,74
Pt 14	450 (8h)	0,12	166	1,79
Pt 2	450 (15h)	0,10	169	1,80
Pt 11	500 (2h)	0,18	135	1,62
Pt 15	500 (8h)	0,08	140	1,66
Pt 3	500 (15h)	0,09	143	1,67
Influência da Taxa de Aquecimento****				
Pt 12	450 (2°C/min)	0,11	158	1,80
Pt 2	450 (8°C/min)	0,12	169	1,80
Pt 7	450 (15°C/min)	0,12	167	1,81
Pt 13	500 (2°C/min)	0,09	140	1,68
Pt 3	500 (8°C/min)	0,09	143	1,67
Pt 8	500 (15°C/min)	0,09	139	1,67
virgem	-	-	161	1,70
desativado	-	5,00	140	1,42
virgem "regenerado"	450	-	163	1,74

* pré-tratados com H₂ a 350°C (3 h); ** taxa de aquecimento, 8°C/min e tempo de queima, 15 h; *** taxa de aquecimento, 8°C/min; **** tempo de queima, 15h

O fato das propriedades texturais atingirem seus valores de equilíbrio paralelamente ao momento onde o teor de carbono residual atinge seu valor final indica que as alterações que o catalisador pode sofrer durante o processo de regeneração estão associadas à queima do coque. Por fim, deve-se comentar, no que diz respeito à influência da temperatura de regeneração, que o teor residual de carbono tende a um valor final de 0,08 % p/p, sendo na prática constante acima de 480°C.

3.2) Atividade Catalítica: quanto ao efeito da temperatura de regeneração, os resultados da Tabela 2 se coadunam bem com os da Tabela 1 e os dados de TPR (23). Percebe-se que o catalisador regenerado a 450°C é o que apresenta a maior atividade, atingindo 80% da atividade do catalisador virgem. Este é, presentemente, o catalisador cuja fase metálica mais se assemelha à do catalisador virgem, com simultânea recuperação das propriedades texturais.

Após regeneração a 350°C, o carbono residual, bloqueando sítios ativos e/ou poros do catalisador, não permitiu uma recuperação satisfatória da atividade catalítica. O comportamento a 400°C é próximo ao do catalisador regenerado a 450°C, a atividade algo menor devendo ainda ser atribuída ao carbono residual presente. Todavia, a seletividade para os catalisadores regenerados na faixa 350-450°C não mudou significativamente frente ao catalisador virgem e ao virgem "regenerado": nestas condições, não ocorreram fenômenos que pudessem desestruturar a fase metálica (criando sítios para novas reações).

Além de 450°C, a atividade catalítica cai bastante, estabilizando-se após cerca de 500°C, fenômeno certamente ligado às mudanças do perfil da fase metálica observada por TPR (23). No entanto, um detalhe chama a atenção: enquanto que as seletividades (Tabela 2) para isomerização, desidrogenação, aromatização não mudam sensivelmente ao longo da faixa de temperatura estudada, há um considerável aumento (da ordem de 5-6 vezes) da seletividade em hidrogenólise. Isto parece estar ligado ao fenômeno de formação de cristalitos de Pt metálica, quando se (re)oxida o catalisador a altas temperaturas (500°C ou mais - 24). Isto confirmaria a explicação para o baixo consumo de hidrogênio no TPR e a quimissorção frontal de H₂ nos catalisadores regenerados acima de 450°C (23).

Para o efeito do tempo de queima, a atividade do catalisador submetido a um período de oxidação de 2 h é inferior àquela dos catalisadores oxidados por 8 ou 15 h que, por sua vez, apresentam um nível de atividade e de seletividade

equivalentes (tal fato concorda com o perfil das propriedades texturais - Tabela 1 e com o estado semelhante da fase metálica observado por TPR - 23).

TABELA 2: ATIVIDADE CATALÍTICA EM DESIDROGENAÇÃO DO N-HEPTANO (440°C, WHSV = 18 h⁻¹)

CATALISADOR	ATIVIDADE (mol/s.g cat)	SELETIVIDADES*				
		hidroge- nólise	** - craque- lo	*** - isomeri- zação	aromá- ticos	C ₇
Influência da Temperatura de Regeneração						
Pt 16	1,00*10 ⁻⁷	0,0	1,2	2,0	0,3	96,5
Pt 1	1,73*10 ⁻⁷	0,3	1,8	2,0	0,4	95,5
Pt 2	1,99*10 ⁻⁷	0,7	2,0	1,5	0,3	95,5
Pt 17	1,39*10 ⁻⁷	1,8	2,2	1,0	0,5	94,5
Pt 3	1,19*10 ⁻⁷	3,6	2,1	1,5	0,5	92,8
Pt 18	0,82*10 ⁻⁷	4,5	2,1	1,3	0,6	91,5
Influência do Tempo de Queima						
Pt 10	1,68*10 ⁻⁷	0,2	1,8	1,7	0,3	96,0
Pt 14	1,95*10 ⁻⁷	0,6	2,0	1,6	0,3	95,5
Pt 2	1,99*10 ⁻⁷	0,7	2,0	1,5	0,3	95,5
Pt 11	1,06*10 ⁻⁷	3,5	2,0	1,4	0,4	92,7
Pt 15	1,17*10 ⁻⁷	3,9	2,1	1,5	0,5	92,0
Pt 3	1,19*10 ⁻⁷	3,6	2,1	1,5	0,5	92,3
Influência da Taxa de Aquecimento						
Pt 12	2,15*10 ⁻⁷	0,3	1,7	1,7	0,3	96,0
Pt 2	1,99*10 ⁻⁷	0,7	2,0	1,5	0,3	95,5
Pt 7	1,68*10 ⁻⁷	0,7	1,9	1,6	0,4	95,4
Pt 13	1,27*10 ⁻⁷	3,6	1,9	1,5	0,5	92,5
Pt 3	1,19*10 ⁻⁷	3,6	2,1	1,5	0,5	92,3
Pt 8	1,00*10 ⁻⁷	4,2	2,0	1,3	0,6	91,9
virgem	2,48*10 ⁻⁷	0,4	1,8	0,7	0,4	96,7
desativado	0,26*10 ⁻⁷	0,5	1,7	0,5	0,3	97,0
virgem "regenerado"	2,42*10 ⁻⁷	0,8	1,6	0,7	0,3	96,6

*conversão de 2%; ** C₁ + C₆ e C₂ + C₅; *** C₃ + C₄

Já no caso dos catalisadores submetidos a diversas taxas de aquecimento, aquele submetido a uma taxa de 2°C/min tem atividade cerca de 8-10% maior que a do catalisador regenerado usando-se a taxa "standard" de 8°C/min (86% da

atividade do catalisador virgem). Uma taxa de aquecimento muito elevada provoca queda da atividade, em consonância com a desestruturação da fase metálica (23). Por outro lado, a análise em conjunto dos dados experimentais mostra que, para a taxa de aquecimento, a atividade catalítica e o estado da fase metálica se correlacionam, enquanto que as propriedades texturais (Tabela 1) se mostram insensíveis, provavelmente por se mostrarem apenas dependentes da temperatura de regeneração (a pré-tratamento constante e com um período de queima de 8 h ou mais). No entanto, parece claro que a maneira como se processa o aquecimento (lentamente/rapidamente) influencia a dispersão, o estado de agregação da fase metálica e, conseqüentemente, a atividade catalítica. Tudo isso se traduz numa maior ou menor chance de haver ignição do coque na etapa inicial de queima.

3.3) Efeito Geométrico x Efeito Eletrônico: na literatura, existe uma acirrada discussão envolvendo o papel do 2º metal nos catalisadores Pt-X/Al₂O₃ (X = Re, Sn, Pb): enquanto uns defendem a formação de ligas Pt-Sn (conseqüentemente de Sn⁰ - 25), outros afirmam que o estanho está basicamente sob a forma Sn^{II}, associado ao suporte (26, 27). Parece que a concentração de Sn no catalisador tem influência sobre a formação de Sn⁰, Sn^{II} ou até de ambas as espécies (28). Em qualquer um dos casos, ou o estanho teria um efeito geométrico (diluição dos aglomerados de Pt) ou um efeito eletrônico (modificação da estrutura eletrônica da Pt).

Uma constatação feita em nosso trabalho é que o melhor catalisador (regenerado a 450°C, pré-tratado com H₂ e submetido a uma lenta taxa de aquecimento) apresenta um perfil de TPR correspondendo bem à soma dos perfis individuais dos metais presentes, tal como no catalisador virgem (23). Isto sugere que o efeito geométrico seria o determinante quanto ao papel do Sn no catalisador em estudo, fato esse reforçado por Meitzner et alii (29), que descreveram o catalisador Pt-Sn preparado pela metodologia utilizada em nosso estudo (método de cogelação) como sendo clusters de Pt dispersos na alumina contendo Sn²⁺ na sua superfície. De fato, além da temperatura de regeneração de 450°C, esse efeito geométrico é drasticamente reduzido pelo surgimento progressivo de cristalitos de Pt simultaneamente à possível migração do Sn para dentro do suporte (23), apesar do aparecimento de indicações quanto à existência de interação direta Pt-Sn nessas condições.

Como dito em trabalho anterior (23), o consumo de hidrogênio durante o TPR do catalisador virgem (e do regenerado a 450°C sob pré-tratamento com H₂) indica a estequiometria de redução Sn^{IV} -- Sn^{II} (ausência de Sn⁰), o que se acha de acordo com Burch (26) e Meitzner et alii (29) para catalisadores com

teor na faixa do catalisador em estudo (0,4 p/p). Isto efetivamente coloca como pouco provável a existência de ligas Pt-Sn no catalisador em estudo.

3.4) Análise do Coque Residual: o carbono residual presente nos catalisadores regenerados, qualquer que seja, só queima na região de alta temperatura 500-600°C. O pico máximo correspondendo à queima do C se desloca para temperaturas mais altas com o incremento da temperatura de regeneração (eliminação progressiva do coque mais refratário - 30). As bandas de CO₂ observadas a baixa temperatura (resultados não apresentados) não têm um paralelismo com um consumo de oxigênio, e devem significar simplesmente a dessorção de CO₂ adsorvido sobre a superfície durante o manuseio ao ar.

4. CONCLUSÕES

A queima do coque com ar a uma temperatura de 450°C representa uma condição ideal, pois a fase metálica gerada se reduz de maneira similar à do catalisador virgem, combinada com a recuperação das propriedades texturais e da seletividade do catalisador. No entanto, o catalisador assim regenerado tem uma performance somente de cerca de 80% da atividade do catalisador virgem, sendo que o uso de uma lenta taxa de aquecimento permitiu recuperar um pouco mais da atividade do catalisador regenerado. A temperatura ótima obtida aqui se acha dentro da faixa normalmente encontrada na literatura, mas este parâmetro se mostrou muito sensível: o aumento da temperatura de 50°C (450-500°C) faz a atividade cair por um fator de 2. A regeneração (oxidação do coque), nas nossas condições de estudo, não alterou profundamente a estrutura do catalisador sob prolongado aquecimento em atmosfera oxidante (ar comprimido). Os resultados parecem indicar que o efeito do Sn sobre a Pt é predominantemente de natureza geométrica.

AGRADECIMENTOS

Ao CENPES/Petrobrás pelas análises de teor de carbono e por algumas medidas de área específica. A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 01) BARTHOLOMEW C.H. Chem. Eng., 1984, 91, 96-112
- 02) PIECK, C.L. et alii App. Catal., 1989, 56, 1-8
- 03) PIECK, C.L. et alii App. Catal., 1991, 70, 19-28

- 04) GANGEMI, G.C. et alii In: 12^o Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Jul 29-Ago 02 1990, Rio de Janeiro. Anais, IBP, Rio de Janeiro, 1990, vol. I, pp 623-632
- 05) BYRUS, A.C. et alii Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 1160-1167
- 06) YOSHIMURA, Y. e Furimsky, E. App. Catal., 1986, 23, 157-171
- 07) FURIMSKY, E. App. Catal., 1988, 44, 189-198
- 08) YOSHIMURA, Y. et alii In: Proc. 9th Int. Cong. Catal., Jul 1988, Calgary. Anais, The Chem. Instit. of Canada, 1988, vol. I., pp 136-143
- 09) ARTEAGA, A. et alii App. Catal., 1986, 26, 227-249
- 10) MARECOT, P. et alii App. Catal., 1990, 66, 181-190
- 11) MARECOT, P. et alii App. Catal., 1990, 66, 191-198
- 12) KLUSACEK, K. et alii Chem. Eng. Sci., 1985, 40, 1717-1721
- 13) GALLEZOT, P. et alii J. Catal., 1989, 116, 164-170
- 14) RICKARD, J.M. et alii J. Catal., 1990, 121, 141-152
- 15) STANISLAUS, A. et alii App. Catal., 1988, 41, 109-119
- 16) KUO, H.K. et alii J. Catal., 1980, 64, 303-319
- 17) FLYNN, P.C. e Wanke, S.E. J. Catal., 1975, 37, 432-448
- 18) FIEDOROW, R.M.J. e Wanke, S.E. J. Catal., 1976, 43, 34-42
- 19) WILLIAMS, A. et alii J. Catal., 1972, 23, 352-355
- 20) BOURNONVILLE, J.P. e Martino, G. In "Catalyst Deactivation". Elsevier, Amsterdam, 1980, pp 1559-166
- 21) AFONSO, J.C. et alii In: 7^o Seminário Brasileiro de Catálise, Set 29 -Out 01 1993, Gramado-RS. Anais, IBP, Rio de Janeiro, 1993, Trabalho TT-47
- 22) ALMEIDA, J.L.G. et alii. In: 12^o Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Jul 29-Ago 02 1990, Rio de Janeiro. Anais, IBP, Rio de Janeiro, 1990, vol. I, pp 623-632
- 23) AFONSO, J.C. et alii In: 7^o Seminário Brasileiro de Catálise, Set 29 -Out 01 1993, Gramado-RS. Anais, IBP, Rio de Janeiro, 1993, Trabalho TT-133
- 24) LIETZ, H. et alii J. Catal., 1983, 81, 8-16
- 25) DAUTZENBERG, F.M. et alii J. Catal., 1980, 63, 119-128
- 26) BURCH, R. J. Catal., 1981, 71, 348-359
- 27) SEXTON, B.A. et alii J. Catal., 1984, 88, 466-477
- 28) LIESKE, H. e Völter, J. J. Catal., 1984, 90, 96-105
- 29) MEITZNER, G. et alii. J. Phys. Chem., 1988, 92, 2925-2932
- 30) PIECK, C.L. et alii Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31, 1017-1021

COMPARAÇÃO DE CATALISADORES Ir-Ru/Al₂O₃ PREPARADOS POR
IMPREGNAÇÕES SUCESSIVAS E POR COIMPREGNAÇÃO

- Turibio Gomes Soares Neto¹
- Aloisio Magela de Aguilar Cruz²
- Gerald Djegá-Mariadassou³
- Gilberto Marques da Cruz⁴

RESUMO

Foram comparados catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃, preparados por impregnações sucessivas e por coimpregnação, a partir de soluções de H₂IrCl₆ e de RuCl₃. O teste catalítico com a reação de hidrogenação do benzeno a 333K mostrou que os materiais preparados por coimpregnação (liga Ir-Ru) são, em geral, muito mais ativos que aqueles preparados por impregnações sucessivas (Ru depositado sobre Ir). As caracterizações por RTP de catalisadores previamente oxidados e de DTP de benzeno mostraram que as naturezas dos sítios ativos são diferentes e dependem, não apenas das proporções de Ir e Ru empregadas mas também do método de preparação utilizado.

ABSTRACT

Ir-Ru/Al₂O₃ were prepared by sequential or coprecipitation incipient wetness of -Al₂O₃ with aqueous solutions of H₂IrCl₆ and RuCl₃. It was showed that the catalysts prepared by co-impregnation (Ir-Ru alloy) have higher activities in benzene hydrogenation at 333K than those catalysts prepared by sequential incipient wetness (Ru deposited on Ir). Temperature programmed reduction of the previously oxidized catalysts and temperature programmed desorption of benzene showed that the active sites on the catalysts prepared by each different method are different. The sites depend on the overall ratio Ru/Ir and on the preparation procedure.

1. INTRODUÇÃO

Catalisadores bimetálicos suportados, constituídos por dois metais do Grupo VIII vêm sendo pesquisados desde a década dos anos

- ¹ Mestre em Ciências, Pesquisador do INPE e Professor da FAENQUIL.
- ² Mestre em Ciências, atualmente aluno de doutorado da UFMG.
- ³ Docteur d'État, Professor da Universidade Pierre et Marie Curie (Paris).
- ⁴ Docteur Ingénieur, Professor da PUC-Rio e da FAENQUIL.

sessenta⁽¹⁾. Durante os últimos trinta anos, ficou evidenciado que a melhor técnica de preparação destes catalisadores era a da coimpregnação^(2 a 15), já que a mesma sempre conduz à formação de partículas constituídas por dois metais, com consequentes efeitos de interação metal-metal e alterações de atividade e seletividade em reações de interesse. Quando do emprego do método das impregnações sucessivas^(10, 13, 16), o único resultado obtido foi uma mistura de partículas monometálicas, com o catalisador apresentando um comportamento semelhante àquele que se poderia esperar de uma mistura, nas proporções adequadas, dos catalisadores monometálicos.

Pelos motivos expostos acima, chama a atenção o recente trabalho de Cruz et alii⁽¹⁷⁾, os quais empregando o método das impregnações sucessivas, conseguiram obter catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ apresentando os dois tipos de partículas, ou seja, materiais constituídos por misturas de partículas monometálicas ou materiais compostos por partículas bimetalicas.

Os objetivos deste trabalho são, utilizando o mesmo suporte e as mesmas soluções precursoras dos metais (H₂IrCl₆ e RuCl₃), empregadas por Cruz et alii⁽¹⁷⁾, preparar catalisadores de iguais teores metálicos pelos dois métodos, visando comparar:

- as naturezas dos sítios ativos, e
- as atividades de catalisadores de iguais teores metálicos.

2. EXPERIMENTAL

Preparação dos Catalisadores

Duas séries de catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃, com teores metálicos totais de 2 ou 10% em peso, foram preparadas pelos métodos de impregnações sucessivas e de coimpregnação, utilizando-se como suporte a alumina A 201 (Rocco do Brasil). Cada série constituiu-se de catalisador contendo apenas Ir, de outro contendo apenas Ru e de três

catalisadores bimetalicos com razões mássicas Ir/Ru de 3/1, 1/1 e 1/3. As soluções precursoras empregadas foram: H₂IrCl₆ 0,6N HCl (preparada segundo Delepine¹⁸) e RuCl₃ 0,22HCl (preparada segundo Pannetier e Potvan¹⁹). No caso das impregnações sucessivas, o primeiro metal a ser depositado foi o Ir; após cada impregnação seguiram-se tratamentos de secagem (423K/2h) e de redução (673K/4h), ambos sob fluxo de H₂. No caso da coimpregnação, foi empregado apenas um tratamento de secagem e redução, nas mesmas condições anteriores.

Teste Catalítico

Os diferentes catalisadores foram testados na reação de hidrogenação do benzeno a 333K, em fase vapor, utilizando-se para tanto um micro reator dinâmico diferencial, à pressão atmosférica. Hélio foi empregado como gás diluente. A vazão total dos gases foi de 52,4cm³/min e as pressões parciais dos reagentes foram de 5,177kPa para o C₆H₆ e de 16,532kPa para o H₂. A massa de catalisador variou entre 5 e 50mg. Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás CG-35, com detetor de condutividade térmica e uma coluna de 10% Dinonyl Phtalato sobre Chromosorb W-HP.

Caracterizações

Os catalisadores das séries de 10% de teor metálico total tiveram os números de sítios ativos determinados por quimissorção de H₂ (volumetria de gases). As naturezas dos sítios ativos foram analisadas por duas técnicas distintas:

- medidas de fluxo de calor em termobalança (SETARAM-TG-DTA 92.16), durante a redução a temperatura programada dos catalisadores previamente oxidados ao ar a 500K; e
- medidas de termodesorção do benzeno em espectrômetro de massa (NERMAG), a temperatura programada e sob vácuo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1, mostrada a seguir, apresenta as composições (% em peso) dos diferentes catalisadores, preparados por impregnações sucessivas ou por coimpregnação.

Tabela 1
Composições (% em Peso) dos Catalisadores

Impregnações Sucessivas			Coimpregnação		
Catalisador	%Ir	%Ru	Catalisador	%Ir	%Ru
A11*	2,0	-			
A12	1,5	0,5	C12	1,5	0,5
A13	1,0	1,0	C13	1,0	1,0
A14	0,5	1,5	C14	0,5	1,5
A15*	-	2,0			
A31*	10,0	-			
A32	7,3	2,3	C32	7,3	2,3
A33	5,0	5,0	C33	5,0	5,0
A34	2,3	7,3	C34	2,3	7,3
A35*	-	10,0			

(*) Catalisadores monometálicos preparados com uma única impregnação.

Todos os catalisadores foram testados na reação de hidrogenação do benzeno a 333K. Os resultados obtidos, em termos de velocidade específica, são apresentados na figura 1.

Conforme se pode observar, o método da coimpregnação conduz a ganhos acentuados de atividade para todos os catalisadores bimetálicos, inclusive para aqueles com apenas 2% de teor metálico total. Tal comportamento é muito diferente daquele obtido com impregnações sucessivas, onde a maioria dos catalisadores se apresentou constituída

por uma mistura de partículas monometálicas depositadas sobre o suporte.

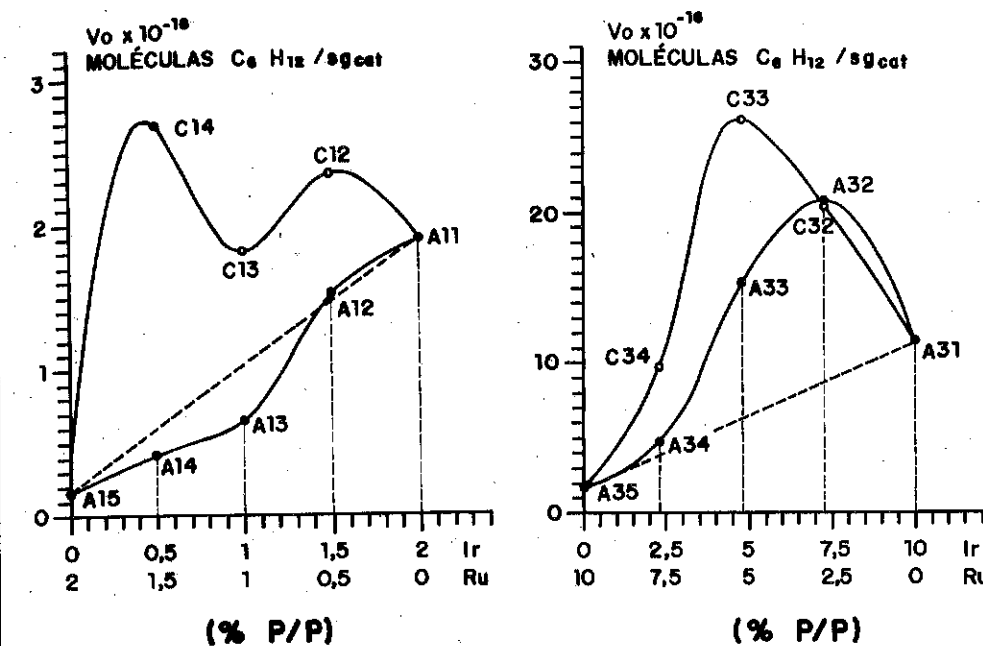


Figura 1 - Resultados dos testes catalíticos com a reação de hidrogenação do benzeno a 333K, em termos de velocidade específica.

Pode-se inferir desses resultados que o método da coimpregnação é muito mais efetivo na obtenção de partículas bimetálicas e de consequentes aumentos de atividade.

Uma melhor comparação entre os materiais constituídos por partículas bimetálicas obtidos pelos dois métodos só é possível quando a velocidade de reação é dividida pelo número de sítios ativos de cada amostra (frequência de rotação) (ver tabela 2).

A figura 2 permite visualizar melhor estes resultados.

Tabela 2

Frequências de Rotação (s^{-1}) dos Catalisadores das Séries de 10% de Teor Metálico Total, na Reação de Hidrogenação do Benzeno a 333K.

%Ir	%Ru	Catalisador	$V_0 \times 10^{-18}$ (1)	$Y \times 10^{-19}$ (2)	\bar{N} (s^{-1})(3)
10,0	-	A31	11,5	17,7	0,065
7,3	2,3	A32	20,8	7,4	0,281
7,3	2,3	C32	20,4	8,8	0,231
5,0	5,0	A33	15,3	6,5	0,235
5,0	5,0	C33	26,2	6,3	0,416
2,3	7,3	A34	4,7	3,1	0,152
2,3	7,3	C34	9,7	4,5	0,216
-	10,0	A35	1,6	3,4	0,048

Observações:

- (1)- Velocidade de reação, em moléculas $C_6H_{12}/s.g$ cat.
 (2)- Número de sítios, em sítios/g cat.
 (3)- Frequência de rotação ($N = V_0/Y$).

Observa-se que, qualquer que tenha sido o método de preparação, houve um aumento da frequência de rotação no caso dos catalisadores bimetalícos, em comparação com os monometalícos. No entanto, o método da coimpregnação conduz, em geral, a maiores ganhos de atividade. Uma interpretação destes resultados necessita de dados fornecidos por outras técnicas experimentais.

A figura 3 apresenta os resultados de fluxo de calor durante a RTP de catalisadores das séries de 10% préoxidados.

A comparação dos picos de fluxo de calor dos catalisadores A33 e C33 mostra claramente que os dois métodos conduzem a materiais muito diferentes entre si.

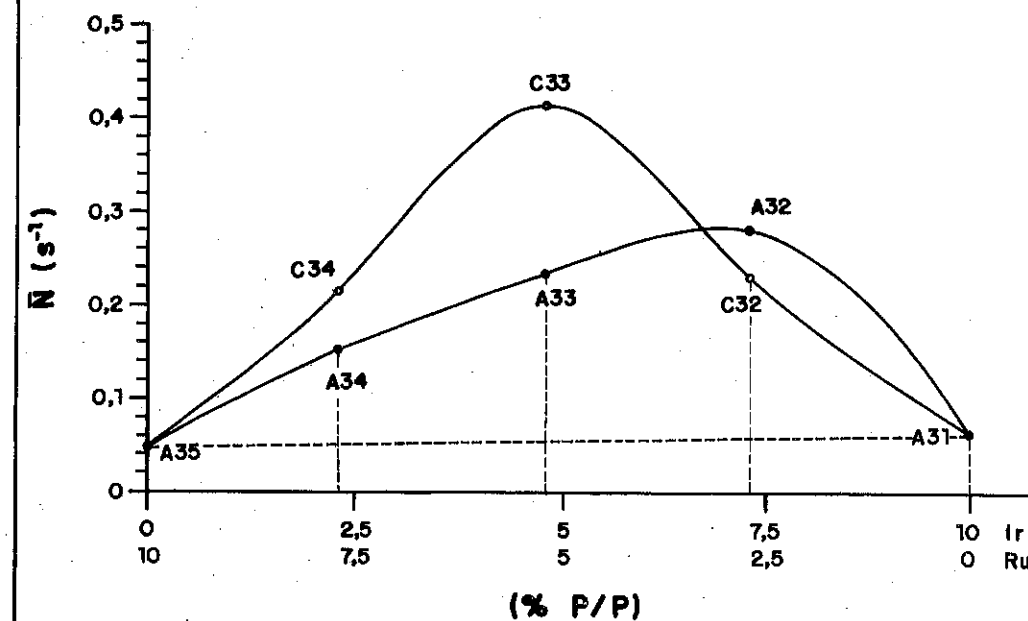


Figura 2 - Comparação das frequências de rotação com catalisadores das séries de 10%.

A maior atividade do catalisador C33 (quase o dobro daquela do A33) estaria ligada ao fato do primeiro material apresentar maiores deslocamentos do pico e do ombro de fluxo de calor relativos ao Ru, além do que, diferentemente do catalisador A33, o C33 não apresenta pico ligado ao Ir, mostrando assim uma melhor homogeneidade da composição das partículas metálicas.

Quando se comparam os catalisadores A34 e C34, este último, preparado por coimpregnação, apresenta uma atividade 40% superior, sendo que ambos os materiais são mais ativos do que se poderia esperar de uma mistura física dos catalisadores monometalícos nas proporções adequadas. Enquanto o catalisador C34 apresenta os mesmos fortes deslocamentos do pico ligado ao rutênio daqueles do catalisador C33, bem como ausências de pico ligado ao Ir, o catalisador A34 apresenta

apenas um alargamento sem deslocamento do pico ligado ao Ru, além de existir ainda um pico ligado ao Ir. Tais resultados seriam uma

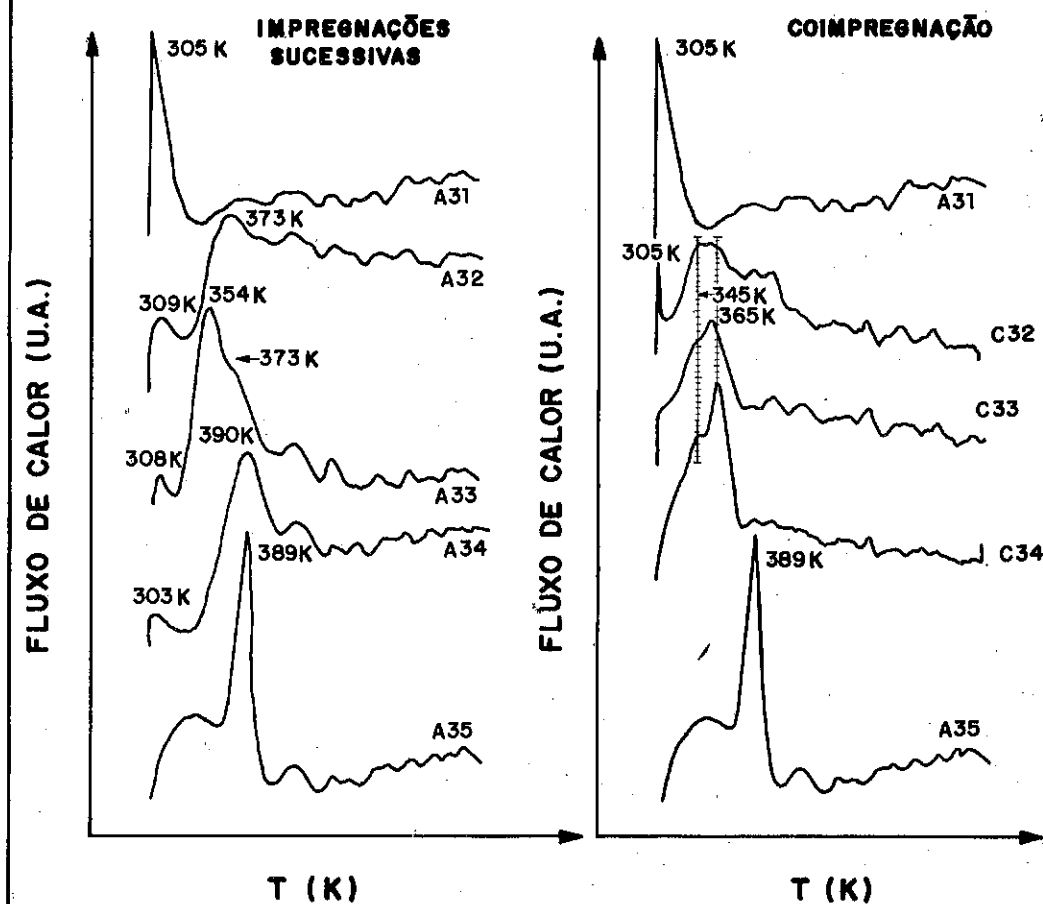


Figura 3 - Picos de fluxo de calor durante RTP de catalisadores preoxidados, pertencentes às duas séries de 10% de teor metálico total.

indicação de que o recobrimento do Ir pelo Ru, no caso do catalisador A34, foi apenas parcial, o que justificaria um aumento da frequência de rotação.

O fato dos catalisadores A32 e C32 terem apresentados valores muito próximos de frequências de rotação (tabela 2) pode ser atribuído

a dois fatos distintos. Se, por um lado, o catalisador C32 apresenta um maior deslocamento do pico de fluxo de calor ligado ao Ru, por outro lado, esse mesmo material mostra um pico ligado ao Ir muito mais intenso do que aquele do catalisador A32, de tal forma que a maior interação entre Ir e Ru é compensada por um maior número de partículas monometálicas de Ir.

Uma evidência de que a natureza dos sítios nos catalisadores bimetalicos, preparados pelos dois métodos, difere não apenas entre si mas também em relação aos catalisadores monometálicos (Ir/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃), é fornecida pela termodessorção de benzeno a temperatura programada (figura 4).

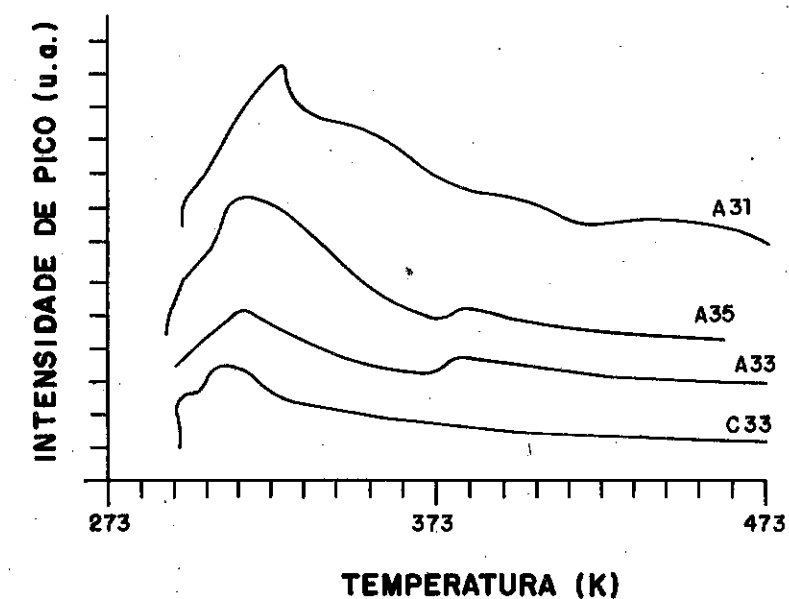


Figura 4 - TPD de benzeno, sob vácuo, para alguns catalisadores das séries de 10% de teor metálico total.

Verifica-se que a dessorção do benzeno sobre Ru ocorre em duas faixas de temperaturas distintas (312 a 323K e 373 a 383K), o que não ocorre com Ir (321 a 327K). A existência desta segunda faixa poderia justificar a menor frequência de rotação do Ru, quando comparada ao Ir.

Por outro lado, a comparação dos catalisadores A33 e C33 mostra que o primeiro, além de apresentar um menor deslocamento da primeira faixa (308 a 318K), possui ainda a segunda faixa de temperatura (373 a 383K), enquanto que o catalisador C33 apresenta apenas o primeiro intervalo de temperatura mais deslocado (295 a 317K). A presença do segundo intervalo de temperatura para o catalisador A33 indica a existência de partículas constituídas apenas por Ru e um deslocamento do primeiro intervalo de temperatura de dessorção está ligado a um aumento da atividade dos sítios. Possivelmente, quanto maior esse deslocamento, mais ativos serão os sítios nas partículas bimetalicas.

4. CONCLUSÕES

Dos resultados apresentados neste trabalho pode-se concluir que:

- o método da coimpregnação é mais eficiente do que o das impregnações sucessivas, já que além de levar à formação de partículas bimetalicas mesmo quando os teores dos dois metais são baixos, conduz normalmente a frequências de rotação mais elevadas;
- as naturezas dos sítios ativos em partículas bimetalicas preparadas pelos dois métodos são diferentes, conforme foi evidenciado pelos resultados do teste catalítico, de DTP de benzeno e de RTP de catalisadores preoxidados; e
- o método da coimpregnação conduziu a aumentos da frequência de rotação na hidrogenação do benzeno a 333K, de até 6,5 vezes, enquanto que no caso do método das impregnações sucessivas tal aumento foi de até 3,6 vezes.

6. REFERÊNCIAS

1. Sinfelt, J.H. In: Bimetallic Catalysts - Discoveries, Concepts, and Applications, John Wiley & Sons, (1983).
2. Chen, M. et alii. Morphology of Pt-Rh Alloy Crystallites on Amorphous SiO₂, J. Catal., **60**, 356-368, (1979).

3. Wong, T.C. et alii. Reactions of n-Butane and 2,2 - Dimethylpropane on Silica - Supported Rh-Pt Bimetallic Catalysts, J. Catal., **87**, 389-397, (1984).
4. Leclercq, G. et alii. Properties of Bimetallic Catalysts with Pt, Re, Ir and Os, Bull. Soc. Chim. Belg., **88**, 7-8, (1979).
5. Wagstaff, N. & Prins, R. On the Temperature-Programmed Reduction of Pt-Ir/Al₂O₃ Catalysts, J. Catal., **59**, 446-447, (1979).
6. Faro Jr. et alii. Supported Platinum-Iridium Catalysts, J. Chem. Research (S), 110-11, (1983).
7. Huang, Y.J. et alii. Pt-Ir/Al₂O₃ Catalysts - the Effect of Pt-Ir Interaction on Ir and Catalytic Performance. J. Catal., **118**, 192-202, (1989).
8. Subramanian, S. & Schwarz, J.A. Structure and Activity of Composite Oxide Supported Platinum-Iridium Catalysts, App. Catal., **74**, 65-81, (1991).
9. Ramamoorthy, P. & Gonzalez, R.D. Surface Characterization of Supported Pt-Ru Bimetallic Clusters Using Infrared Spectroscopy, J. Catal., **58**, 188-197, (1979).
10. Blanchard, G. et alii. Hydrogen Titration, Scanning Electron Microscopy, and Associated X-Ray Emission Studies on Pt-Ru/Al₂O₃ Catalysts. J. Catal., **70**, 168-176, (1981).
11. Tournayan, L. et alii. Différenciation par Chimisorptions Selectives et Titrages (Oxygène, Hidrogène) entre les Etats Alliages et Mélanges de Métaux Purs de Catalyseurs Bimetaliques Pt-Ru/Al₂O₃. In: Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface, p. 353-360, Editado por J. Rouquerol e K.S.W. King, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982.
12. Miura, H. et alii. The Surface Composition and Structure of Supported Pt-Ru Bimetallic Clusters, J. Catal., **85**, 331-338, (1984).
13. Alerassol, S. & Gonzalez, R.D. Preparation and Characterization of Supported Pt-Ru Bimetallic Clusters: Strong Precursor-Support Interactions. In: Proceedings of the 12th. Iberoamerican Symposium in Catalysis, Rio de Janeiro, 1990, Anais, Rio de Janeiro, IBP, 1990, p. 151-162.
14. Hamada, H. et alii. Selective Synthesis of C₂-Oxygenated Compounds from Synthesis Gas Over Ir-Ru Bimetallic Catalysts, Chemistry Letters, pp. 1611-1612, 1984.
15. Hamada, H. Hydrogenolysis of n-Butane on Silica Supported Ru-Ir Bimetallic Catalysts. Applied Catalysis, **27**, 265-273, (1986).
16. Chakrabarty, D.K. et alii. Ruthenium-Platinum Bimetallic Catalysts Supported on Silica - Characterization and Study of Benzene Hydrogenation and CO Methanation, App. Catal., **28**, (1-2), 69-79, (1986).

17. Cruz, A.M.A. et alii. Formação de Partículas Bimetálicas em Catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ Preparados por Impregnações Sucessivas. A ser apresentado no 7^o Seminário Brasileiro de Catálise.
18. Delépine, M. Use of CCl₄ for the Chlorination of some Metals of the Platinum Family, Bul. Soc. Chim., 282, France, (1956).
19. Pannetier, G. & Potvin, G. Une Nouvelle Méthode de Préparation de Chlorure de Ruthénium. J. Less-Common Metals, 24, 337-338, (1971).

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES Ni/SiO₂ USANDO O MÉTODO DE DEPOSIÇÃO - PRECIPITAÇÃO.
CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES FÍSICO - QUÍMICAS E ATIVIDADE CATALÍTICA.

.Vera M. Martins Salim¹
.Deborah Vargas Cesar¹
.Roger Frety²
.Martin Schmal¹

RESUMO

Catalisadores Ni/SiO com altos teores metálicos foram preparados usando o método deposição-precipitação. Diversos precursores e catalisadores foram caracterizados por TPR, quimissorção dinâmica e testados na reação de hidrogenação do óleo de soja. Verificou-se que o teor metálico e o envelhecimento são capazes de modificar a interação níquel - sílica, a dispersão e redutibilidade dos precursores preparados. A correlação linear entre atividade catalítica e área metálica não foi obtida em toda a faixa de dispersão. Catalisadores com altas áreas metálicas tem sua atividade prejudicada devido a localização do níquel em poros pequenos que limitam a acessibilidade das moléculas de triglicerídeos.

ABSTRACT

Nickel/celite precursors with high metal loading were prepared by deposition - precipitation method and, characterized by TPR, dynamic hydrogen chemisorption and evaluated for the soybean oil hydrogenation. The influence of the nickel loading and the aging time in the metallic area were analysed. The activity in the soybean oil hydrogenation, increase with increasing metallic surface area but is not proportional to the dispersion because the nickel is localized in small pores limiting the accessibility to the large molecules.

1. INTRODUÇÃO

Processos industriais de hidrogenação de óleos comestíveis são realizados em fase líquida, usando pressões moderadas de hidrogênio e catalisadores Ni/SiO₂ com altos teores metálicos.

¹NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ
²IRC/FRANÇA

Os catalisadores industriais precisam atender a requerimentos rigorosos de desempenho frente a atividade, filtrabilidade e seletividade, responsável pela qualidade final do produto no que se refere a textura e sabor. O controle da seletividade do processo é obtido, basicamente, pelo ajuste entre as reações de hidrogenação e isomerização (1).

Necessariamente a hidrogenação ocorre num processo trifásico, realizado industrialmente em condições controladas por difusão devido a limitada solubilidade do hidrogênio nos triglicerídeos. Estas condições favorecem as reações de isomerização dando lugar a produtos indesejados (1 e 2).

Por outro lado a estrutura do suporte e dos precursores afetam significativamente a acessibilidade dos reagentes à fase ativa e modificam a seletividade da reação.

Os problemas apresentados na hidrogenação de óleos comestíveis tem sido especialmente estudados por Coenen et alii (2,3,4) que mostraram a insensibilidade da reação frente a estrutura desde que a fase ativa esteja localizada em poros com diâmetros superiores a 5nm.

Partindo das idéias já reportadas na literatura iniciamos um estudo sistemático da preparação de catalisadores Ni/SiO₂. Primeiramente, consideramos a influência do suporte, procurando realizar um balanço entre dispersão, interação níquel - sílica e redutibilidade (5). Numa etapa posterior a influência dos parâmetros de preparação foi estudada, sendo possível demonstrar que a temperatura de precipitação, o tempo e a temperatura de digestão são capazes de modificar, simultaneamente, a área metálica e porosidade dos catalisadores (6,7).

No presente trabalho priorizamos o estudo da atividade catalítica. Diferentes catalisadores foram preparados e testados procurando - se correlacionar o método de preparação, área metálica e desempenho catalítico.

2. EXPERIMENTAL

2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Diversos precursores catalíticos foram preparados por deposição - precipitação de uma solução 1M de Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O com NaHCO₃. Celite / FC - terra diatomácea macroporosa contendo 1% de alumina e 45 m²/g de área - foi usado como suporte. Os diferentes precursores foram obtidos pela variação do teor de níquel (19 - 51%), da temperatura de precipitação (343 e 363K) e dos tempos de digestão (0 - 5h). Após a etapa de secagem por 15h a 373K, os precursores foram calcinados a 723K por 5h.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

O teor de níquel foi determinado por titulação com EDTA, após dissolução do precursor calcinado em solução de HF e HNO₃. A redutibilidade foi estudada por TPR. A redução foi conduzida com uma mistura de 1.5% H₂/Ar, taxa de aquecimento de 8K/min e temperatura final de 773K. O consumo de hidrogênio durante o TPR foi expresso como grau de redução (α_{TPR} %), considerando a transformação Ni²⁺ para Ni⁰. Ao final da redução foi medida a dispersão metálica a partir dos picos de adsorção e dessorção, formados pelo resfriamento rápido até a temperatura ambiente seguido de aquecimento rápido na temperatura final de redução, mantendo o fluxo da mistura H₂/Ar. Para o cálculo da área metálica (S_{Ni/TPR}), assumiu-se a estequiometria de 1H/átomo de Ni superficial à temperatura ambiente.

Isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas a 77K após tratamento das amostras em vácuo (473K / 2h). O método de Roberts foi usado para o cálculo da distribuição de poros (8).

2.3 ATIVIDADE CATALÍTICA

A hidrogenação do óleo de soja refinado, em reator de semi - batelada, foi usada como reação teste (0.025% Ni, 453K p_{H₂} = 2atm, 6000 rpm). As amostras submetidas ao teste catalítico foram reduzidas, ex situ, a 673K (5h, 12l/h H₂ / g_{cat}) e protegida a partir da reoxidação por imersão em estearina, sob atmosfera inerte.

A atividade catalítica foi expressa como um valor de eficiência de iodo (EII):

$$EII = \frac{IV(0) - IV(2h)}{IV(0)}$$

onde IV(0) e IV(2h) são número de iodo inicial e número de iodo após 2h de hidrogenação, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para estudar a relação entre atividade catalítica, área metálica e acessibilidade, diferentes precursores catalíticos foram preparados variando-se, sistematicamente, parâmetros que modificam a dispersão do níquel no suporte.

A influência do teor metálico foi avaliada através da preparação de diferentes amostras usando o método de deposição - precipitação, sem envelhecimento, a 343 K (Tabela I).

Tabela I: Influência do teor de níquel
Temperatura de precipitação: 343 K

CATALISADORES	% Ni	α (%)	$S_{Ni}^{(TPR)}$ ($m^2/g Ni$)	EII
Ni-DP ₁	19.0	81	47	80
Ni-DP ₂	28.0	84	50	79
Ni-DP ₃	38.8	89	30	89
Ni-DP ₄	41.4	91	33	87
Ni-DP ₅	53.1	93	25	83
Ni-DP ₆	56.6	100	15	70

Os perfis de TPR, valores do grau de redução (α_{TPR}) e de área metálica ($S_{Ni/TPR}$) mostram a possibilidade de se modificar a interação níquel - sílica e dispersão através de mudanças do teor metálico.

Baixos teores originam precursores com alta interação, alta dispersão e menor redutibilidade. Teores altos aumentam a redutibilidade, diminuem a dispersão e a interação níquel - sílica. Existe, portanto, um compromisso entre teor metálico, redutibilidade e dispersão, que deve ser balanceado para o preparo de um precursor adequado. (Figura 1).

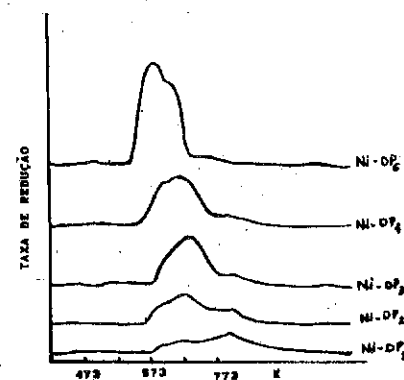


Figura 1: Influência do teor de Ni na redutibilidade.

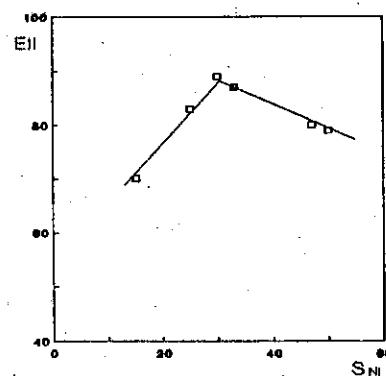


Figura 2: Influência do teor de Ni na atividade catalítica.

Os resultados dos testes catalíticos (Tabela I, Figura 2) mostram que há um decréscimo da atividade catalítica com maior área metálica onde, por TPR, se verificou a formação de espécies com maior interação níquel - sílica. Estes resultados concordam com o estudo de Coenen que mostra que o suporte não é inerte e forma compostos com o níquel durante a preparação (2). Os compostos formados, modificam a textura macroporosa inicial do suporte e prejudica a acessibilidade dos triglicerídeos à fase ativa. Existe portanto a necessidade de um ajuste entre teor metálico, área metálica e acessibilidade para que a reação se comporte como uma reação insensível à estrutura.

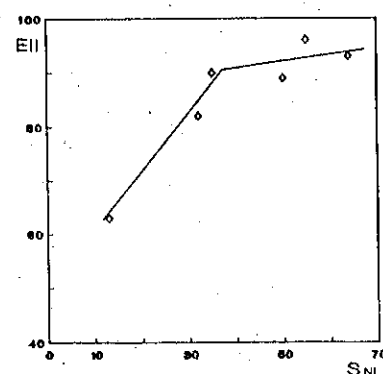
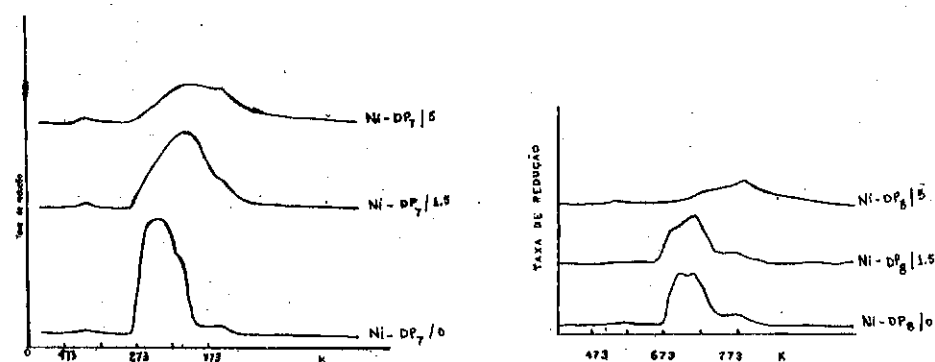
Teores metálicos da ordem de 40 - 50% apresentam melhores resultados quando se analisa, simultaneamente, redutibilidade, dispersão e atividade catalítica.

A possibilidade de alterar a textura, área metálica e interação níquel - sílica pelo uso de envelhecimento dos precursores foi anteriormente reportado por nós (7). Assim novos precursores (Ni-DP_{7-x} e Ni-DP_{8-x}) foram preparados usando o método de deposição - precipitação à 363 K e 0, 1.5 e 5h de envelhecimento na mesma temperatura (Tabela II).

Tabela 2: Influência do teor de níquel
Temperatura de precipitação e digestão: 363 K

CATALISADORES	% Ni	α (%)	$S_{Ni}^{(TPR)}$ ($m^2/g Ni$)	EII
Ni-DP ₇₋₀	39.7	70	35	90
Ni-DP _{7-1.5}	39.14	56	64	93
Ni-DP ₇₋₅	38.28	40	55	96
Ni-DP ₈₋₀	54.19	85	13	63
Ni-DP _{8-1.5}	53.04	77	32	82
Ni-DP ₈₋₅	51.20	60	50	89

O comportamento frente ao envelhecimento anteriormente reportado para catalisadores com teores de 50% (6) foi observado para as duas séries preparadas (Tabela II, Figuras 3 e 4). O envelhecimento aumenta a dispersão e a interação níquel - sílica e diminui a redutibilidade. Nos catalisadores da série Ni-DP_{7-x}, com menores teores metálicos, esta tendência foi mais acentuada.



Figuras 3 e 4: Influência do tempo de digestão e teor de Ni na redutibilidade.
 Figura 5: Influência do tempo de digestão e do teor de Ni na atividade catalítica.

Os resultados da hidrogenação (Figura 5) mostram uma mudança de comportamento para áreas metálicas superiores a 39 m²/g Ni⁰. Catalisadores com áreas superiores e maior interação níquel - sílica não se ajustam a relação linear observada inicialmente.

O estudo das modificações texturais provocadas pelo envelhecimento, será aqui analisado conjuntamente com os resultados de atividade catalítica.

Tabela III: Influência da textura na atividade catalítica.

CATALISADOR	D _p nm	S _{Ni} m ² /g Ni ⁰	EII
Ni-DP ₈₋₀	10	13	63
Ni-DP _{8-1.5}	6	32	82
Ni-DP ₈₋₅	4	50	89

A análise dos resultados mostra que, embora as áreas metálicas maiores sejam responsáveis por uma melhor eficiência, a localização da fase ativa em poros com diâmetros inferiores a 6 nm prejudica a acessibilidade dos reagentes. Em outras palavras o desenvolvimento da área metálica é acompanhada de diferentes graus de interação níquel - sílica que provocam modificações na textura macroporosa inicial do suporte e modifica a acessibilidade das moléculas de triglicerídeos à fase ativa.

O compromisso entre área metálica e acessibilidade está portanto vinculado aos diferentes graus de interação níquel - sílica que podem ser ajustados pelo envelhecimento e uso de teores metálicos adequados.

CONCLUSÃO

A preparação de catalisadores de níquel num suporte macroporoso pode ser obtida através do método de deposição-precipitação.

Área metálica e acessibilidade, parâmetros fundamentais para o desempenho catalítico, estão relacionadas aos diferentes graus de interação níquel-sílica e podem ser ajustados pelo uso de teores metálicos e envelhecimentos adequados.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a Dra. Maria Alice Ibáñez Duarte (DICAT CENPES/Petrobrás) pelas análises texturais realizadas.

REFERÊNCIAS

- 1- R. J. Grau, A. E. Cassano and M. A. Baltanas, Catal. Rev. Sci. Eng. , 30 (1988) 1.
- 2- J. W. E. Coenen, Ind. Eng. Chem. Fundam. , 25 (1986) 43.
- 3- J. W. E. Coenen and B. G. Linsen, in "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts" , B. G. Linsen, Ed. , Academic Press, London, 1970, p. 495.
- 4- J. W. E. Coenen , "Preparation of Catalysts III" , Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 89.
- 5- V. M. M. Salim, M. Schmal, R. Frety, M. M. Rodrigues and M. C. Silveira, "Reprints of the 5th Brazilian Seminar on Catalysts", Guarujá, sept., 1989, Instituto Brasileiro do Petróleo, Ed., p. 93.
- 6- V. M. M. Salim, M. Schmal, R. Frety, M. A. I. Duarte, 12^o Simpósio Ibero - Americano de Catálise, Rio de Janeiro.
- 7- V. M. M. Salim, M. Schmal, M. A. Duarte and R. Frety, submitted to publication.
- 8- B. P. Roberts, J. Coll. Int. J. Sci. , 23, 266 (1967).

FORTE INTERAÇÃO METAL-SUPOORTE (SMSI) EM Co/Nb₂O₅: CARACTERIZAÇÃO E INFLUÊNCIA NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

. Rosenir R. C. M. Silva¹
 . Roger Frety²
 . Martin Schmal³

RESUMO

Estudou-se o efeito da temperatura de redução na formação do estado SMSI em catalisadores de Co/Nb₂O₅, bem como, sua influência na atividade e seletividade da reação de Síntese de Fischer-Tropsch. Foram utilizados catalisadores de Co/Nb₂O₅, preparados a partir de dois tipos de Nb₂O₅ diferentes, e de Co/Al₂O₃, para comparação. Os catalisadores foram caracterizados por TPR, quimissorção de H₂, medidas magnéticas, dentre outras técnicas. A quimissorção de H₂ para Co/Nb₂O₅ diminuiu drasticamente após redução a 773K (efeito SMSI), enquanto para o Co/Al₂O₃ permaneceu constante. Após reoxidação em ar, o SMSI foi destruído. Para Co/Nb₂O₅, o estado SMSI provocou alterações nas propriedades catalíticas, favorecendo a formação de hidrocarbonetos C_s. Nas condições de reação, a reversibilidade do estado SMSI não foi completa.

ABSTRACT

In the present work, the influence of temperature of reduction on the SMSI state formation and the effects on the activity and selectivity of Fischer-Tropsch Synthesis were studied. The cobalt catalyst was prepared with two different supports of Nb₂O₅ and Al₂O₃ support. The catalysts were characterized by TPR, H₂ chemisorption and magnetic measurements. The H₂ chemisorption for Co/Nb₂O₅ was drastically reduced after reduction at 773K (SMSI effect) while for Co/Al₂O₃ remained constant. After reoxidation in air, the SMSI was destroyed. For the Co/Nb₂O₅ catalyst, the SMSI state changed the catalytic properties, enhancing the C_s hydrocarbons formation. For this reaction conditions, the reversibility of the SMSI state was not complete.

1. INTRODUÇÃO

A Síntese de Fischer-Tropsch trata-se da reação de hidrogenação de monóxido de carbono para produzir hidrocarbonetos na faixa de gasolina ou diesel (1). Dentre os principais catalisadores empregados na Síntese, destacam-se os de cobalto, por exibirem alta atividade, sendo usados geralmente na forma suportada, em Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂.

Considerando o crescente interesse do uso do Nb₂O₅ (2) em catálise, motivado pelas grandes reservas nacionais, alguns trabalhos vêm sendo publicados buscando verificar sua aplicabilidade como suporte e promotor de catalisadores.

¹ Eng^a Química, D.Sc., Professor Adjunto do Dept^o Eng^a Química/UFF.

² Químico, Dr. d'Etat, Inst. Rech. Catalyse, CNRS - França.

³ Eng^o Químico, Dr. Inq., Professor Titular EQ/COPPE-NUCAT/UFRJ.

No entanto, sabe-se que catalisadores formados por metais do Grupo VIII da Tabela Periódica depositados em óxidos facilmente redutíveis, como Nb_2O_5 e TiO_2 , são factíveis de formar um tipo de interação muito forte entre o metal e o suporte, quando reduzidos a altas temperaturas. Esta interação, denominada por TAUSTER et alii (3) como "Strong Metal Support Interaction" (SMSI), se caracteriza pela migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície da partícula metálica bloqueando os sítios (4). Desta forma, a capacidade de quimissorção de H_2 e as propriedades catalíticas frente algumas reações ficam alteradas. Outrossim, alguns autores discutem a reversibilidade do estado SMSI em reações de hidrogenação de CO, provocada pela presença de água formada na reação, que reoxidaria essas espécies (5,6).

Considerando que há poucos dados na literatura sobre catalisadores de Co/Nb_2O_5 , o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da temperatura de redução na formação do estado SMSI e na atividade e seletividade da reação de Fischer-Tropsch. Para comparação, Co/Al_2O_3 foi utilizado por não exibir tal fenômeno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Preparação de Catalisadores (7)

Foram utilizados dois tipos de Nb_2O_5 fornecidos pela CBMM: Nb_2O_5 ótico (pré-calcinado a 1273K) e Nb_2O_5 AD376, obtido do ácido nióbbico. Ambos os suportes foram pré-tratados por calcinação a 873K, antes do preparo do catalisador.

Os catalisadores foram preparados por impregnação dos suportes com solução aquosa de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Em seguida, foram secos a 383K por 16h e então calcinados em ar a 673K, também por 16h. Foram preparados catalisadores com teores nominais de 2%, 5% e de 10% Co/Nb_2O_5 (AD376 e ótico). O catalisador de $5Co/Al_2O_3$ foi obtido do CENPES, para ser utilizado como catalisador de referência, por não exibir o fenômeno SMSI.

2.2 - Caracterização dos Catalisadores (7)

Medidas de TPR⁴ (Redução à temperatura programada) foram feitas, numa primeira série, para os catalisadores de Co/Nb_2O_5 (ótico e AD376) com teores metálicos nominais de 2%, 5% e 10%, utilizando-se uma massa de catalisador correspondente a 10mg de fase ativa e uma mistura de 1,6% H_2/Ar (10K/min até 843K). Numa segunda série, para os catalisadores contendo 5% de Co, suportados em Al_2O_3 e Nb_2O_5 , utilizou-se reator de quartzo, uma massa de fase ativa de 8mg e uma mistura de 1,3% H_2/Ar (10K/min até 1173K). Foram utilizadas também amostras de Co_3O_4 puro e

uma mistura física de $Co_3O_4 + Nb_2O_5$ AD376 (contendo 5%Co).

O grau de redução dos catalisadores de Co/Nb_2O_5 (ótico e AD376), reduzidos a 573K e 773K, foi avaliado através de medidas magnéticas⁵ (7,8). Foram estimadas, também, a percentagem das partículas de cobalto maiores do que 15nm.

As medidas de acidez foram feitas nos suportes de Nb_2O_5 (ótico e AD376) calcinados a 873K, por termodesorção de NH_3 (TPD)⁴, utilizando-se uma mistura de 2,58% NH_3 em He, após adsorção de NH_3 a 298K e a 423K, segundo a metodologia apresentada em (7).

A técnica de quimissorção⁴ de H_2 foi utilizada com o objetivo principal de se detectar o efeito SMSI (3,7). As análises foram feitas em equipamento convencional de volumetria utilizando-se 2g de catalisadores de $5Co/Nb_2O_5$ (AD376 e ótico) e de Co/Al_2O_3 , reduzidos com H_2 , "in situ", nas mesmas condições do teste catalítico, a 573K e 773K (procedimento 1). Para o catalisador $5Co/Nb_2O_5$ AD376, um segundo procedimento foi adotado, que consistia na redução a 773K, oxidação com mistura de 6% O_2/N_2 a 623K (1h) e nova redução a 573K e a 773K (procedimento 2). As isotermas (total e reversível) foram medidas a 423K por desorção de H_2 , na faixa de pressão de 0,1 a 3 KPa.

Outras técnicas complementares foram utilizadas tais como: BET⁴, absorção atômica⁴, difração de raio X⁴ e microscopia eletrônica⁵.

2.3 - Teste Catalítico⁴ (7)

A reação de $H_2 + CO$ foi conduzida em reator de vidro pyrex, operando a 1 atm e 533K, usando uma mistura reacional gasosa de $H_2/CO/Ar = 64/32/4$ (%volumétrica) e diferentes massas de catalisador (0,8-4,0g).

Os catalisadores foram reduzidos "in situ" por fluxo de H_2 a 573K e 773K (1K/min, 1200h⁻¹, 1atm, 16h) e então resfriados até a temperatura de reação, de 533K, ainda em H_2 , após o qual dava-se início à reação, mudando-se o fluxo para a mistura reacional.

Os produtos gasosos foram analisados em linha, a cada 15-20min, por cromatografia em fase gasosa (cromatógrafo CG 3537-D). Duas colunas cromatográficas, de peneira molecular 5A (5,0m) e de porapak N (6,0m), foram conectadas ao detetor de condutividade térmica (DCT) permitindo analisar Ar , CH_4 e CO (PM-5A) e CH_4 , CO_2 , $C_2^=$ e C_2 (PK-N). Argônio foi usado como gás de referência. Ao detetor de ionização de chamas (DIC) foi conectada uma coluna de porapak N (6,0m) para analisar hidrocarbonetos na faixa C_1 até C_6 .

⁴Medidas realizadas na COPPE

⁵Medidas realizadas no IRC/CNRS, pelo Dr. J. Dalmon, França.

Os testes catalíticos foram realizados por pelo menos 24h, condição na qual são apresentados os resultados.

3. RESULTADOS

3.1 - Caracterização

A tabela 1 apresenta os resultados de BET e de absorção atômica.

Tabela 1 - Resultados de BET e de Absorção Atômica

CATALISADOR	S (m ² /g) BET	%Co	
		Teor nominal	Teor real
5Co/Al ₂ O ₃	9,0	5,0	4,5
5Co/Nb ₂ O ₅ AD376	23,9	5,0	4,49
5Co/Nb ₂ O ₅ ótico	9,0	5,0	4,64

TPR

A figura 1 apresenta os perfis de TPR para os catalisadores de Co/Nb₂O₅ (AD376 e ótico) com teores metálicos de 2%, 5% e 10%. A figura também apresenta o perfil de redução do Co₃O₄ puro para comparação.

Observa-se que à medida que o teor metálico do Co, em ambos os suportes, diminui, mais difícil torna-se a redução, indicando que menores teores de Co levam a uma maior interação com o suporte. Observa-se, também, que o tipo de Nb₂O₅ exerce grande influência, sendo mais difícil a redução do Co/Nb₂O₅ AD376 do que do Co/Nb₂O₅ ótico. Isto torna-se mais claro ao comparar-se os perfis dos catalisadores 10% Co/Nb₂O₅ ótico e 10% Co/Nb₂O₅ AD376, onde o primeiro é muito semelhante ao perfil do Co₃O₄, apenas com um pequeno deslocamento de temperatura.

A figura 2 apresenta os perfis de TPR para os catalisadores de 5Co/Al₂O₃ e de 5Co/Nb₂O₅ (AD376 e ótico), para comparação. Observa-se que os perfis dos catalisadores de Co/Al₂O₃ e de Co/Nb₂O₅ ótico são bem semelhantes em forma e em temperaturas, sendo um pouco mais largo para Co/Al₂O₃. Entretanto, o perfil do Co/Nb₂O₅ AD376 apresenta diferenças, principalmente na forma, com um primeiro pico, bem menor em tamanho e achatado, e um segundo pico, bem maior em tamanho e pontiagudo, deslocado para maior temperatura. O perfil de redução da mistura física, por sua vez, se assemelha muito ao do Co₃O₄. Estes resultados indicam que o Co/Nb₂O₅ AD376 contém maior quantidade de espécies de óxido de cobalto mais interagidas com o suporte.

A figura 2 ainda mostra um certo consumo de H₂ acima de 873K, para os catalisadores de Co/Nb₂O₅, característico de redutibilidade do próprio suporte. Isto explica o consumo adicional de H₂ para Co/Nb₂O₅

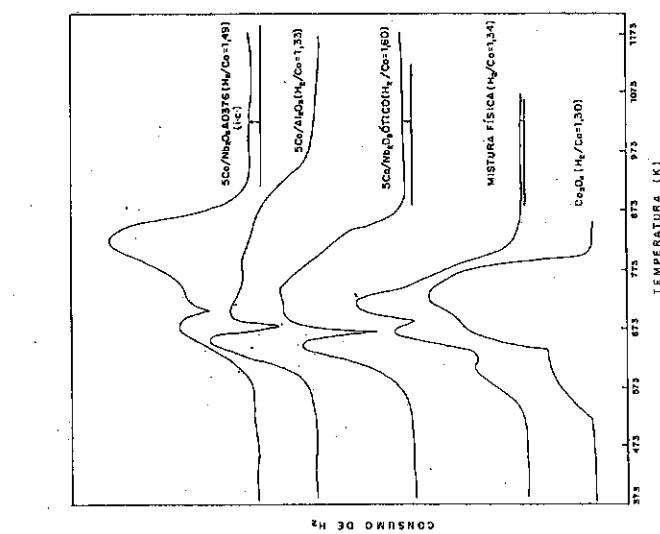


figura 2 - PERIS DE TPR DOS CATALISADORES DE 5Co/Al₂O₃, 5Co/Nb₂O₅ AD376 E 5Co/Nb₂O₅ ÓTICO, PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO E CALCINADOS A 673K, DO Co₃O₄, E DA MISTURA FÍSICA (Co₃O₄ + Nb₂O₅ AD376, CONTENDO 5% Co)

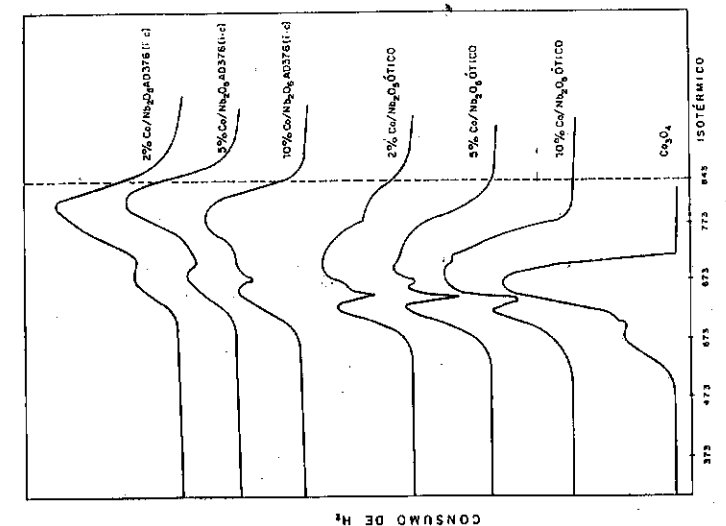


figura 1 - PERIS DE TPR DOS CATALISADORES DE Co/Nb₂O₅ AD376 E Co/Nb₂O₅ ÓTICO, PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO E CALCINADOS A 673K, E DO Co₃O₄.

AD376 ($H_2/Co=1,49$) e para Co/Nb_2O_5 ótico ($H_2/Co=1,6$) quando comparado ao valor teórico obtido para redução do Co_3O_4 ($H_2/Co=1,33$).

Medidas Magnéticas

A tabela 2 apresenta os valores de grau de redução do componente metálico, obtidos por medidas magnéticas, para os catalisadores de Co/Nb_2O_5 (AD376 e ótico) reduzidos a diferentes temperaturas.

Observa-se a quase completa redução da fase ativa ao seu estado metálico, mesmo após redução a baixas temperaturas. Observa-se, também, que mais da metade das partículas metálicas presentes nos catalisadores possuem diâmetros médios estimados acima de 15nm.

Tabela 2 - Grau de Redução obtidos por Medidas Magnéticas para os Catalisadores de Co/Nb_2O_5

Catalisador	Teor Metálico ^a	T _{Red} (K)	%Red ^b	%d _{pCo} >15nm
Co/Nb ₂ O ₅ AD376	5%	573	89	64
	10%	773	94	57
		773	92	60
Co/Nb ₂ O ₅ ótico	2%	673	94	55
	5%	773	90	54
		573	95	73
		773	93	60
10%	773	92	38	

^a teor metálico nominal

^b valores calculados considerando-se os teores nominais de Co

Quimissorção de H₂

A tabela 3 apresenta os resultados de quimissorção de H₂ para os catalisadores reduzidos a 573 e 773K, bem como os parâmetros calculados de área metálica, % Disperção e diâmetro médio das partículas de Co.

Para o catalisador Co/Al_2O_3 , a quimissorção de H₂ independe da temperatura de redução. Observa-se, também, que os valores de \bar{d}_{pCo} são 4 a 5 vezes maiores quando a quantidade de H₂ adsorvido irreversivelmente é utilizada. De acordo com a literatura (9-10), para Co/Al_2O_3 , Co/TiO_2 , Co/SiO_2 e Co/C , a quimissorção de H₂ em Co é ativada, altamente reversível e dependente do suporte, sendo a estequiometria de adsorção de 1 átomo de hidrogênio por átomo de Co na superfície ($H/Co=1$), na condição de máxima adsorção (total). Considerando-se que através da difração de raio X estimou-se um diâmetro médio de Co_3O_4 da ordem de 35nm, os valores de \bar{d}_{pCo} calculados a partir da quimissorção total de H₂ parecem ser mais razoáveis, estando de acordo com os dados

reportados em (9-10) para Co/Al_2O_3 .

Para o $5Co/Nb_2O_5$ ótico, a quimissorção de H₂ diminui sensivelmente com aumento da temperatura de redução. Os valores de \bar{d}_{pCo} são muito maiores quando calculados a partir do H₂ adsorvido irreversivelmente, principalmente após redução a 773K. Novamente aqui a quimissorção total de H₂ parece fornecer os resultados mais consistentes, levando-se em consideração que por microscopia eletrônica, apesar da dificuldade de se detectar cristallitos de cobalto após redução a 773K e passivação, as que puderam ser observadas apresentaram diâmetros na faixa de 20 a 50nm.

Tabela 3 - Resultados de quimissorção de H₂ e parâmetros calculados

Catalisador	Redução a 573K		Redução a 773K	
	Total	(Irreversível)	Total	(Irreversível)
5Co/Al₂O₃^a				
n _{H₂} (μmoles)	34,9	(8,0)	34,6	(10,2)
S _M (m ² /g Co)	42,4	(9,8)	42,0	(12,4)
%D	4,57	(1,1)	4,5	(1,3)
\bar{d}_{pCo} (nm)	21,8	(94,9)	22,0	(74,4)
5Co/Nb₂O₅ ótico				
n _{H₂} (μmoles)	34,2	(11,4)	15,1	(5,9)
S _M (m ² /g Co)	39,4	(13,1)	17,7	(6,9)
%D	4,0	(1,3)	1,9	(0,7)
\bar{d}_{pCo} (nm)	24,9	(76,6)	52,4	(142,3)
5Co/Nb₂O₅ AD376				
.procedimento 1				
n _{H₂} (μmoles)	28,9	(9,8)	5,3	(1,5)
S _M (m ² /g Co)	35,5	(12,1)	6,2	(1,8)
%D	3,8	(1,3)	0,7	(0,2)
\bar{d}_{pCo} (nm)	26,0	(76,6)	151,0	(534,0)
.procedimento 2				
n _{H₂} (μmoles)	31,6	(8,1)	7,1	(0,2)
S _M (m ² /g Co)	34,6	(8,9)	7,8	(0,2)
%D	3,7	(0,9)	0,8	(0,02)
\bar{d}_{pCo} (nm)	26,8	(105,0)	119,0	(>1000)

^a Valores calculados assumindo grau de redução de 100%

Para o catalisador de $5Co/Nb_2O_5$ AD376, os efeitos observados anteriormente, para $5Co/Nb_2O_5$ ótico, aqui se mostram muito mais pronunciados: a quimissorção diminui drasticamente após redução a 773K e os valores de \bar{d}_{pCo} calculados a partir do H₂ adsorvido irreversivelmente são inconsistentes. Para verificar a hipótese de sinterização, após redução à alta temperatura, um segundo procedimento foi utilizado. O

catalisador, após redução a 773K foi oxidado a 623K e re-reduzido a 573K, sendo os valores de quimissorção e de \bar{d}_{pCo} restabelecidos aos níveis da redução direta a 573K, descartando assim esta hipótese. Igualmente ao caso anterior, como as partículas observadas por microscopia fornecem diâmetros entre 20 e 40nm, para 5Co/Nb₂O₅ AD376, os resultados obtidos por quimissorção total são mais consistentes.

O comportamento assim observado para os catalisadores de Co/Nb₂O₅ são condizentes com a hipótese de formação do estado SMSI, onde espécies reduzidas do suporte, após alta temperatura de redução, migram para a superfície do metal, bloqueando sítios para a quimissorção de H₂. Tais espécies seriam reoxidadas, em condições oxidantes, retornando à superfície do suporte. Após moderada redução, os sítios estariam liberados novamente para a quimissorção de H₂.

. Medidas de Acidez por TPD de NH₃

Os resultados obtidos indicaram que o Nb₂O₅ AD376 possui sítios ácidos (total de 152 μ moles NH₃/g_{cat} para adsorção a 298K e de 97 μ moles NH₃/g_{cat} a 423K) principalmente na faixa de 473 a 673K, considerados sítios de força ácida intermediária (2).

O Nb₂O₅ ótico não exibiu quantidade mensurável de sítios ácidos.

3.2 - Teste Catalítico

Os resultados dos testes catalíticos estão resumidos na tabela 4.

Para o Co/Al₂O₃, não houve variação nas propriedades catalíticas após redução a 573K e a 773K: tanto a taxa de reação como as seletividades para hidrocarbonetos gasosos e para CO₂ não se alteraram.

Entretanto, para os catalisadores de Co/Nb₂O₅, nota-se uma sensível diminuição da taxa de reação e um aumento na seletividade para formação de hidrocarbonetos C₅⁺, com o aumento da temperatura de redução de 573K para 773K. Por outro lado, o TOF_{CO} permaneceu praticamente constante, enquanto o TOF_{C1} diminuiu. Esta diminuição no TOF_{C1} indica uma menor atividade dos catalisadores de Co/Nb₂O₅ para metanação após redução à alta temperatura. Além disso, observou-se um aumento no teor de olefinas C₂⁼, principalmente para o 5Co/Nb₂O₅ ótico.

4. DISCUSSÃO

Os resultados de TPR para Co₃O₄ indicam que a redução se processa em duas etapas, correspondendo a redução em série das espécies Co₃O₄ → CoO → Co⁰.

Em se tratando dos catalisadores de Co/Nb₂O₅ e Co/Al₂O₃ os perfis de TPR sugerem haver espécies de óxidos do Cobalto, mais interagidas com os suportes, e que não estariam presentes no Co₃O₄ puro. Tais espécies

seriam favorecidas à medida que o teor metálico diminui, provocando um alargamento no perfil do TPR.

Para Co/Al₂O₃, em analogia com os trabalhos de ARNOLDY e MOULIJN (11) tais espécies parecem corresponder principalmente às fases I e II, formadas de cristalitos de Co₃O₄ e de ions Co³⁺ dispersas na superfície do catalisador, respectivamente. O fato da razão H₂/Co calculado (1,3) ser igual ao valor teórico para redução do Co₃O₄ (1,33) limitaria a existência de espécies de Co²⁺, amorfas, que corresponderiam a uma fase III, mais difícil de reduzir. Tal resultado é razoável, considerando a baixa área específica do catalisador, de 9m²/g. Além disso, por difração de raio X foi possível detectar a presença de Co₃O₄ cristalino.

Tabela 4 - Resultados dos testes Catalíticos^a

Catalisador	5Co/Al ₂ O ₃		5Co/Nb ₂ O ₅ AD376		5Co/Nb ₂ O ₅ ótico	
	573	773	573	773	573	773
T _{Red} (K)	573	773	573	773	573	773
massa (g)	1,5	1,5	0,8	(4,0)	4,0	4,0
%Conv _b .CO	16,9	16,5	9,7	(39,8)	8,2	23,0
Taxa ^b	6,6	6,1	6,5	(5,6)	1,13	3,16
TOF _{CO} (s ⁻¹)	0,038	0,035	0,045	(0,039)	0,043	0,019
TOF _{C1} (s ⁻¹)	0,021	0,020	0,023	(0,019)	0,006	0,009
Seletividades (%molar)						
C ₁	54,5	56,2	52,3	(48,2)	14,1	48,0
C ₂ - C ₄	24,1	23,6	29,3	(31,1)	34,8	25,5
C ₅ ⁺	12,8	11,4	16,1	(15,3)	48,8	21,7
CO ₂	8,5	8,8	2,3	(5,3)	2,3	4,8
S _{C2} ⁼ / S _{C2} (%)			11,4	(2,4)	17,6	11,9

^aapós 24h de reação, H₂/CO=2/1

^b10⁻⁷ gmolCO/s.g_{cat}

Para Co/Nb₂O₅, a ausência de dados na literatura, sobre perfis de TPR, dificulta a análise. Entretanto, alguns aspectos podem ser observados e, por analogia, poderia-se admitir a existência de espécies de óxido de cobalto, semelhantes às fases I, II e III, observadas em Co/Al₂O₃. Em particular, para Co/Nb₂O₅ AD376, o acentuado pico na região de alta temperatura, pode estar relacionado à presença mais predominante de espécies de Co³⁺ e Co²⁺, amorfas, dispersas na superfície, que se acentuariam com a diminuição do teor metálico. O fato de na difração de raio X não se detectar a presença de Co₃O₄ cristalino para Co/Nb₂O₅ AD376 evidencia esta hipótese. De fato, tais resultados são consistentes com as medidas de DRS realizadas recentemente em catalisadores de 5

Co/Nb₂O₅ AD-399, na COPPE, por SOARES et alii que identificaram a presença de espécies de Co²⁺. Assim sendo, o catalisador 5Co/Nb₂O₅ ótico parece conter menor quantidade dessas espécies interagidas, provavelmente devido à sua menor área específica. Neste caso, já foi possível detectar a presença de cristaltos de Co₃O₄ por difração de raio X.

Por apresentar uma maior interação entre as fases de óxido de cobalto e óxido de nióbio, os catalisados Co/Nb₂O₅ AD376 teria mais condições de atingir o estado SMSI do que o Co/Nb₂O₅ ótico.

De fato, os resultados de quimissorção suportam esta hipótese. O aumento da temperatura de redução de 573 para 773K proporcionou uma diminuição drástica na quimissorção de H₂ para Co/Nb₂O₅ AD376, enquanto, para o 5 Co/Nb₂O₅ ótico, esta diminuição foi mais limitada. Tal como a metodologia proposta por TAUSTER et alii (3), para identificação do estado SMSI, uma simples etapa intermediária de oxidação seguida de nova redução a baixa temperatura eliminaria o SMSI.

Segundo vários autores (3, 4, 6, 13, 14), este estado SMSI está associado à fácil redutibilidade de suportes, tais como TiO₂ e Nb₂O₅, formando espécies reduzidas, do tipo TiO_x e NbO_x, que poderiam migrar para a superfície metálica bloqueando parcialmente os sítios para reação e quimissorção de H₂. Desta forma, tais autores dão mais ênfase aos efeitos geométricos, que seriam mais pronunciados a altas temperaturas de redução (4, 6). Como tais espécies reduzidas poderiam ser reoxidadas em presença de O₂, estes autores concordam com a reversibilidade do estado SMSI em reações onde espécies contendo oxigênio estariam presentes (5, 6). Assim, reações como hidrogenação de CO, capazes de formar vapor d'água e oxigênio, proveniente da dissociação do CO, poderiam reverter o estado SMSI. De certa forma, isto foi confirmado, para os sistemas que utilizam TiO₂ como suporte, principalmente em catalisadores de Pd, Pt e Rh/TiO₂ (6).

Entretanto, sistemas que utilizam Nb₂O₅ como suporte, não parecem concordar com esta hipótese. Para Ni/Nb₂O₅ (15, 16), Fe/Nb₂O₅ (17), Pd/Nb₂O₅ e Rh/Nb₂O₅ (18), os resultados sugerem uma certa resistência à esta destruição, isto é, as espécies reduzidas de óxido de nióbio não seriam tão facilmente reoxidadas.

Os resultados parecem atestar a idéia de que o estado SMSI em Co/Nb₂O₅ é mais difícil de ser destruído. De fato, observando-se os resultados verificam-se que se a reversibilidade ocorresse, nas primeiras horas de reação, após 24h, as taxas de reação e distribuição dos produtos seriam semelhantes, tanto após redução a 573K como a 773K. Ao contrário, testes catalíticos feitos durante 50h com catalisador

5Co/Nb₂O₅ AD376 revelaram grande estabilidade na conversão e na distribuição de produtos como pode ser visto pela figura 3.

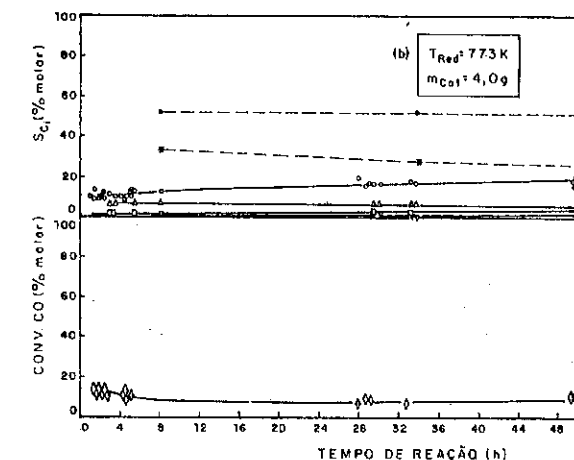


figura 3) - EVOLUÇÃO DA CONVERSÃO DE CO E SELETIVIDADE DOS PRODUTOS GASOSOS AO LONGO DE 50h DE REAÇÃO COM CATALISADOR 5CO/Nb₂O₅ AD376 (i.e) REDUZIDO A 773K H₂/CO=2. (a) CONVERSÃO DE CO; (b) S_{C₁}; (c) S_{C₂+H₆}; (d) S_{C₂}; (e) S_{C₂O₄}; (f) S_{C₃+}; (g) S_{CO₂}

Para Co/Nb₂O₅ ótico, apesar da taxa de reação permanecer em níveis baixos, após redução a 773K, observa-se que as seletividades para C₁ e C₅⁺ apresentam diferenças menores do que para o Co/Nb₂O₅ AD376. Isto se explica pelo menor nível de interação (estado SMSI), conforme verificado pela quimissorção de H₂.

Entretanto, uma diferença marcante pode ser observada no que se refere a relação S_{C₂} / S_{C₂+H₆} fornecida pelo 5Co/Nb₂O₅ AD376 e 5Co/Nb₂O₅ ótico. O catalisador 5Co/Nb₂O₅ ótico produz mais olefinas após redução a 773K do que o 5Co/Nb₂O₅ AD376. Se os níveis do estado SMSI são menores para o 5Co/Nb₂O₅ ótico, outro fator deve estar provocando este aumento. É conhecido na literatura (1, 19) que a diferença na acidez poderia provocar essa alteração. O próprio Fischer (1) já conhecia esta influência quando, ao estudar promotores alcalinos, atribuiu ao caráter básico dos mesmos, no caso ThO₂ e MgO, o aumento do conteúdo olefinico e da formação de hidrocarbonetos pesados.

No caso particular, verificou-se que o Nb₂O₅ AD376 exibe características ácidas. A ausência de acidez para o Nb₂O₅ ótico certamente influencia o teor de olefinas.

5. CONCLUSÕES

O estado SMSI foi estabelecido para catalisadores de $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ após redução a 773K, sendo confirmado através da quimissorção de H_2 .

O estado SMSI provocou perda da capacidade de quimissorção de H_2 .

Na reação de Síntese de Fischer-Tropsch, o estado SMSI diminuiu a taxa de metanação, favorecendo a seletividade para hidrocarbonetos C_5^+ . Os resultados de um teste por 50h indicaram que o $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ possui maior resistência à destruição do estado SMSI.

A acidez do suporte afeta a formação de olefinas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) STORCH, H. H., GOLUMBIC, N. e ANDERSON, R. B., "The Fischer-Tropsch and Related Synthesis", 1951.
- (2) TANABE, K., "Catalysis Today", **8**, 1 (1990).
- (3) TAUSTER, S. J., FUNG, S. C., J. of Catalysis, **55**, 29 (1978).
- (4) RESASCO, D.E. e HALLER, G.L., J. of Catalysis, **82**, 279 (1983).
- (5) MORRIS, S. R., MOYES, R. B. E WELLS, P. B., Studies in Surface Science and Catalysis, **11**, 247 (1982).
- (6) HALLER, G.L. e RESASCO, D.E., Adv. in Catalysis, **36**, 173 (1989).
- (7) SILVA, R. R. C. M., Tese de D. Sc. na COPPE/UFRJ, RJ (1992).
- (8) DALMON, J. A. em IMELIK, B. e VEDRINE, "Les Techniques Physiques d'Etude des Catalyseurs (1988).
- (9) ZOWTIK, J.M. e BARTHOLOMEW, C.H., J. of Catalysis, **83**, 107 (1983).
- (10) REUEL, S. C. e BARTHOLOMEW, C.H., J. of Catalysis, **85**, 63 (1984).
- (11) ARNOLDY, P. e MOULIJN, J. A., J. of Catalysis, **93**, 38 (1985).
- (12) SOARES, R. R., SCHMAL, M. sendo publicado "Catalysis Today", (1993).
- (13) TAUSTER, S. J., FUNG, S. C. E GARTEN, R. L., Journal of American Chemical Society, **100** (1), 170, 1978.
- (14) VANNICE, M. A. e TAUSTER, S. J., US Patent 4,171,320 (1979).
- (15) KO, E. J. et alii J. of Catalysis, **86**, 315 (1984).
- (16) KO, E. I. et alii, J. of Catalysis, **84**, 85 (1983).
- (17) PHADKE, M. D. e KO, E. I., J. of Catalysis, **100**, 503 (1986).
- (18) KUNIMORI et alii, 8th International Congress on Catalysis, Berlin, Vol. 5, 251 (1984).
- (19) DRY, M. E., J. of Catalysis, **11**, 18 (1968).

HIDROGENAÇÃO PARCIAL DO BENZENO COM CATALISADORES À BASE DE RUTÊNIO:
INFLUÊNCIA DO SOLVENTE E DO SUPORTE

- . Francis Mertzweiler¹
- . Paulo Marcos Donate²
- . Antonio José Gomez Cobo³
- . Mário de Jesus Mendes⁴

RESUMO

Este trabalho apresenta os primeiros resultados de um estudo sobre a utilização de catalisadores à base de rutênio na hidrogenação parcial do benzeno em sistemas gás-líquido-sólido. Recorrendo principalmente a catalisadores comerciais, foi avaliada a influência do suporte (carvão e alumina) e do solvente (isopropanol, octanol e metilciclohexano) sobre o desempenho do catalisador. Para os catalisadores suportados sobre alumina foi constatado que o caráter polar ou apolar do solvente não tem influência sobre o rendimento em ciclohexeno. Contudo, os catalisadores suportados em carvão apresentaram uma nítida interação com o solvente isopropanol, acompanhada de uma forte desativação do catalisador.

ABSTRACT

This work presents the first results of a study about the use of ruthenium based catalysts for partial hydrogenation of benzene in gas-liquid-solid systems. The influence of the support (charcoal and alumina) and of the solvent (isopropanol, octanol and methylcyclohexane) on the performance of the catalyst was evaluated, mainly resorting for this to commercial catalysts. For the catalysts supported on alumina, the polar or non-polar character of the solvent did not have any influence on the cyclohexene yield. However, the charcoal supported catalysts showed a clear interaction with the isopropanol solvent, together with a strong catalyst deactivation.

1. INTRODUÇÃO

A hidratação do ciclohexeno, obtido por hidrogenação parcial do benzeno, é atualmente uma alternativa interessante para a produção do ciclohexanol (intermediário na fabricação do nylon 6.6) (1).

O rutênio, em particular, se apresenta como sendo o metal que conduz aos melhores rendimentos do produto intermediário na reação de hidrogenação consecutiva: Benzeno --> Ciclohexeno --> Ciclohexano. Ele é

¹ Ingénieur ENSIC (França) - Convênio V.S.N.A. França - Brasil

² Doutor em Química, Centro de Pesquisas da Rhodia S.A. (Paulínia)

³ Professor Assistente Doutor, UNICAMP/FEQ/DESQ

⁴ Professor Titular, UNICAMP/FEQ/DESQ

principalmente empregado em catalisadores bimetálicos, resultantes de sua dopagem com outros metais do tipo zinco (1,2), ferro (3), níquel ou cobalto (4). Esses catalisadores são utilizados em meio reacional líquido bifásico constituído por:

- uma fase aquosa contendo o catalisador sólido;
- uma fase orgânica, formada pelo benzeno e seus produtos de hidrogenação.

A obtenção de um bom rendimento em ciclohexeno necessita geralmente da adição de promotores à fase aquosa. Os promotores podem ser sais metálicos [$ZnSO_4$, $CoSO_4$ (2,5)] ou ácidos ou bases [$NaOH$ (6)]. Rendimentos em ciclohexeno da ordem de 50% foram relatados com tais sistemas (2).

O presente trabalho foi voluntariamente limitado a condições reacionais simples (ausência de promotores), a fim de se concentrar no efeito do solvente sobre o rendimento em ciclohexeno. Este estudo da influência do solvente e de suas possíveis interações com o suporte do catalisador foi realizado com catalisadores comerciais. Ele constitui um trabalho preliminar, destinado a nos orientar na preparação de catalisadores especialmente desenvolvidos para a hidrogenação seletiva do benzeno, e sobre a maneira mais adequada de realizar os testes catalíticos.

2. TRABALHO EXPERIMENTAL

2.1. Catalisadores

Para este estudo foram utilizados três catalisadores comerciais, todos contendo 5% de rutênio, relacionados a seguir:

- 2 catalisadores suportados sobre alumina, denominados RuAl1 et RuAl2;
- 1 catalisador suportado sobre carvão, denominado RuC.

Para efeitos de comparação, foram preparados dois catalisadores (um para cada tipo de suporte), denominados RuAlp et RuCp, com teores respectivos de rutênio de aproximadamente 5 e 9%. O carvão ativado empregado foi previamente tratado com ácido clorídrico (redução do teor de cinzas) e com hipoclorito de sódio a 12% (funcionalização do carvão) (7). A alumina, com superfície específica de 350 m^2/g , foi calcinada a 673 K. Esses suportes, sob a forma de pó (50 a 100 micra de tamanho de partícula), foram impregnados com o precursor $RuCl_3 \cdot xH_2O$, e os catalisadores assim obtidos foram secados a 403 K sob nitrogênio e depois pré-reduzidos sob hidrogênio a 673 K durante 3 horas.

Todos os catalisadores foram caracterizados por:

- análise termogravimétrica (ATG): 15 mg de amostra foram prétratados durante 2 horas a 473 K sob nitrogênio e depois aquecidos de 353 a 1073 K sob fluxo de 25 ml/min de uma mistura H_2 (2%)/ N_2 (98%) com uma velocidade de aquecimento de 5 K/min;
- redução em temperatura programada (RTP): após a secagem das amostras a 383 K por 24 horas numa estufa, cerca de 50 mg de sólido foram aquecidos desde a temperatura ambiente até 773 K (catalisadores suportados sobre alumina) ou até 1073 K (catalisadores suportados sobre carvão) sob fluxo de 18 ml/min de uma mistura H_2 (2%)/ N_2 (98%) com uma velocidade de aquecimento de 10 K/min.

2.2. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram efetuados em uma autoclave de 100 ml equipada com uma turbina tipo Rushton auto-aspirante. Massas de 55 g de solvente (isopropanol, octanol ou metilciclohexano) e de cerca de 100 mg de catalisador foram introduzidas no reator, e aquecidas sob pressão de hidrogênio até atingir a temperatura de reação desejada. Após um certo tempo de ativação, cerca de 5 g de benzeno foram introduzidos no reator através de uma ampola de injeção, e a reação efetuada sob pressão constante de 3 ou 5 MPa a temperaturas de 373, 413 ou 453 K. Uma agitação de 1500 RPM, estimada suficiente para evitar eventuais problemas de difusão, foi adotada. A velocidade inicial da reação foi determinada a partir do consumo de hidrogênio, e a evolução do rendimento em ciclohexeno foi seguida por amostragens (através de um filtro de metal sinterizado) analisadas por cromatografia em fase gasosa com uma coluna do tipo SP-1000 a 1%. A velocidade inicial de reação, a atividade inicial, a taxa de conversão e o rendimento em ciclohexeno a uma dada taxa de conversão são definidos como segue:

$$\begin{aligned} \text{Velocidade inicial: } v_i &= \frac{\text{moles de } H_2 \text{ consumidos}}{\text{segundo}} \\ \text{Atividade inicial: } A_i &= \frac{\text{moles de } H_2 \text{ consumidos}}{\text{mg Ru no reator} \cdot \text{segundo}} \\ \text{Conversão: } X\% &= \frac{\text{moles de benzeno reagido}}{\text{total benzeno adicionado (moles)}} \times 100 \\ \text{Rendimento: } R\% &= \frac{\text{ciclohexeno formado (moles)}}{\text{total benzeno adicionado (moles)}} \times 100 \end{aligned}$$

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização dos catalisadores

Observa-se nas curvas de ATG (Figura 1) que a redução do catalisador RuC ocorre a uma temperatura bem menor do que para o catalisador RuAl1. A caracterização com a técnica de RTP, método frontal de maior precisão, confirma (Figura 2) que a redução do catalisador RuC termina a uma temperatura mais baixa do que para os demais catalisadores. Enquanto os catalisadores comerciais apresentam picos de redução à baixa temperatura, os catalisadores preparados apresentam um único pico com máximo em torno de 473 K.

Ao final dos ensaios de RTP tentou-se avaliar as áreas metálicas dos catalisadores. Observou-se que, enquanto os dois catalisadores suportados em carvão apresentavam áreas metálicas próximas, o catalisador RuAl1 apresentava o dobro da área metálica do catalisador RuAlp.

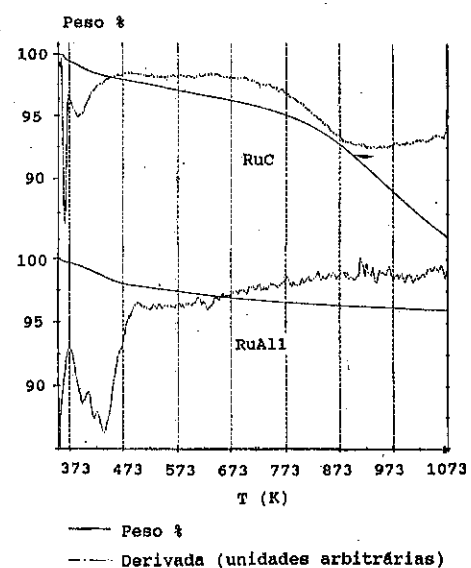


Figura 1: Curvas de ATG do RuC e do RuAl1

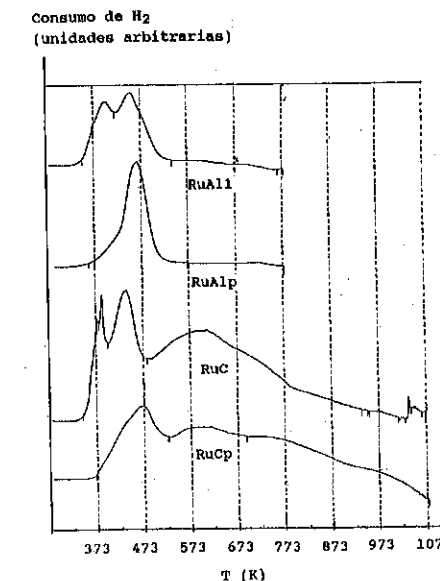


Figura 2: Curvas de RTP dos catalisadores

3.2. Verificação da influência das condições de reação

3.2.1. Influência da massa de catalisador

A influência da massa de catalisador introduzida no sistema foi verificada com o catalisador RuC tendo-se o isopropanol como solvente. A curva da velocidade inicial da reação obtida em função da massa de catalisador (Figura 3) mostra que, nas condições experimentais utilizadas, não há limitações de transferência de massa gás-líquido. Observa-se também que uma fração importante do catalisador (equivalente a 20 mg) não participa da reação. Esta fração de catalisador inativo corresponde provavelmente a um envenenamento por impurezas presentes no meio reacional, conforme o fenômeno já observado por GOUPIL (8). Este envenenamento é prejudicial à seletividade do catalisador, como pode ser visto na Figura 4, que mostra o rendimento em ciclohexeno em função da massa de catalisador. Um comportamento semelhante foi observado com o catalisador RuAl1 para outro tipo de solvente (metilciclohexano).

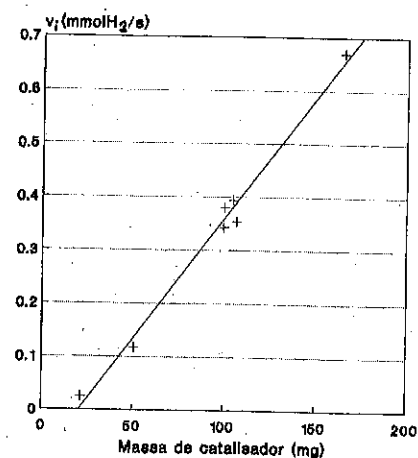


Figura 3:
Velocidade inicial vs
massa de catalisador

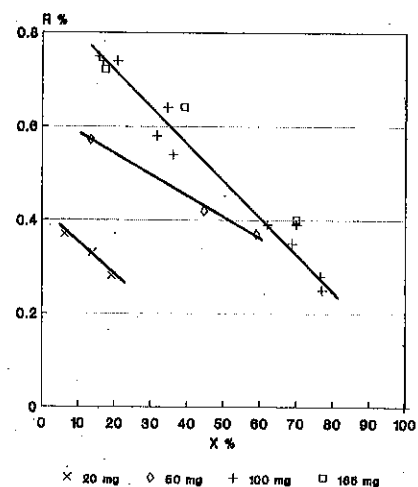


Figura 4:
Rendimento em ciclohexeno
vs massa de catalisador

(RuC / Isopropanol / 373 K / 3 MPa)

3.2.2. Influência do tempo de ativação

Foi observado um efeito do tempo de ativação, decorrido entre a chegada à temperatura de reação (com o sistema solvente-catalisador) e o início da reação (adição do reagente), isso tanto sobre a atividade inicial do catalisador quanto sobre a sua seletividade. Este efeito varia de acordo com o par solvente-catalisador considerado, mas em geral um tempo de ativação de uma hora nas condições de reação se revelou suficiente para estabilizar o sistema catalítico.

3.2.3. Influência da pressão e da temperatura

Dois condições de pressão, 3 e 5 MPa, foram testadas com vários pares solvente-catalisador. As atividades iniciais e os rendimentos observados foram sempre maiores a 5 MPa, confirmando os resultados encontrados na literatura (2,6). A pressão de 5 MPa foi então escolhida para a maioria dos ensaios.

Para quase todos os pares solvente-catalisador, um aumento da atividade e do rendimento em ciclohexeno foi observado com o aumento da

temperatura, na faixa entre 373 e 453 K (Figura 5). Este aumento está de acordo com os resultados encontrados por ODENBRAND & LUNDIN (6). Por razões de ordem prática de controle das condições de reação, uma temperatura intermediária de 413 K foi escolhida para os testes comparativos.

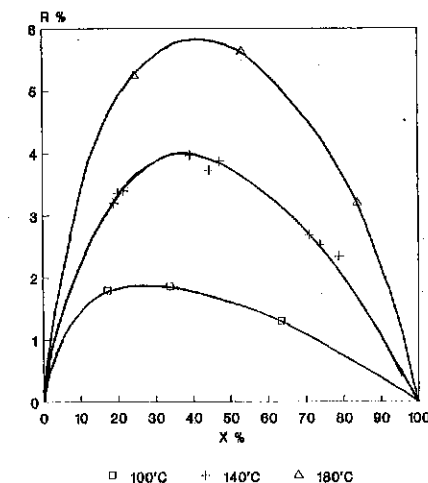


Figura 5: Influência da temperatura
sobre o rendimento em ciclohexeno
(RuAl1 / Metilciclohexano / 5 MPa)

3.3. Comportamento dos catalisadores nos diferentes solventes

3.3.1. Catalisador RuC

Durante o estudo do efeito da temperatura de reação com o catalisador RuC no isopropanol, foi observado um comportamento oposto ao esperado. A atividade catalítica diminui quando a temperatura aumenta (Tabela 1). O aumento da temperatura leva a uma elevação importante da pressão parcial do solvente isopropanol na fase gasosa (por volta de 2 MPa à 453 K) e conseqüentemente a uma diminuição da pressão parcial de hidrogênio. No entanto, essa queda da pressão de hidrogênio não explica a queda de atividade, como mostram os resultados obtidos com o octanol (Tabela 1), cujo ponto de ebulição fica acima de 453 K. Observa-se ainda que no metilciclohexano o comportamento do catalisador RuC é normal, isto é, a atividade catalítica aumenta com o aumento da temperatura

(Tabela 1). A queda de atividade com o aumento da temperatura está portanto ligada à presença da função álcool do solvente e à sua interação com o catalisador suportado sobre carvão.

Tabela 1: Efeito da temperatura sobre a atividade do catalisador RuC

Temperatura (K)	Isopropanol		Octanol		Metilciclohexano
	3 MPa	5 MPa	3 MPa	5 MPa	5 MPa
373	91	156	31	54	43
413	42	125	19	42	107
453	7	75	14	51	-

O rendimento em ciclohexeno observado segue a mesma evolução da atividade catalítica em função da temperatura para os vários solventes.

Os testes de ativação do catalisador RuC no isopropanol evidenciam, de fato, uma forte desativação do mesmo, tanto mais pronunciada quanto a temperatura e o tempo de ativação são mais elevados (Tabela 2).

Tabela 2: Desativação do catalisador RuC no isopropanol

Condições de ativação	Atividade (a 373 K e 3 MPa)
373 K (início imediato da reação)	91
373 K durante uma hora	49
453 K durante uma hora	10

A análise cromatográfica do meio reacional revelou a formação de pequenas quantidades (da ordem de algumas centenas de ppm) de acetona e de éter-isopropílico. O teor desses produtos aumenta com a elevação da temperatura. Essa degradação do solvente pelo catalisador poderia ser talvez a origem da sua desativação.

3.3.2. Catalisador RuAl1

O catalisador RuAl1 se comporta de maneira normal no isopropanol e no metilciclohexano (atividade catalítica aumentando com a temperatura), conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Efeito da temperatura sobre a atividade de RuAl1 (5 MPa)

Temperatura (K)	Isopropanol	Metilciclohexano
373	123	54
413	204	172
453	-	322

Quanto ao rendimento em ciclohexeno, os dois solventes apresentam desempenho idêntico (Figura 6).

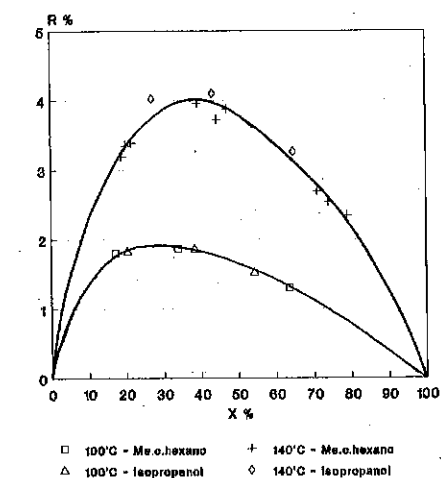


Figura 6: Rendimentos em ciclohexeno com isopropanol e com metilciclohexano (RuAl1 / 5 MPa)

3.3.3. Comparação dos catalisadores em condições padronizadas

Para uma melhor comparação entre os catalisadores, foram definidas condições padronizadas de teste: metilciclohexano como solvente, temperatura de 413 K e pressão de 5 MPa, com ativação de uma hora a 413 K. As atividades encontradas estão agrupadas na Tabela 4, e os rendimentos em ciclohexeno obtidos são apresentados na Figura 7.

Tabela 4: Atividades iniciais dos catalisadores (condições padronizadas)

Catalisador	Atividade inicial
RuC	107
RuAl1	172
RuAl2	58
RuCp	63
RuAlp	20

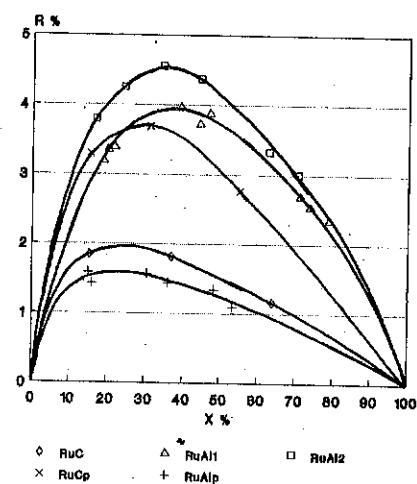


Figura 7: Rendimentos em ciclohexeno (condições padronizadas)

Os dois catalisadores comerciais suportados sobre alumina (RuAl1 e RuAl2) apresentam rendimentos em ciclohexeno bastante próximos, embora as atividades dos mesmos sejam consideravelmente diferentes. Com o catalisador comercial de rutênio suportado sobre carvão (RuC) obtém-se rendimentos bem menores do que com os catalisadores comerciais RuAl1 e RuAl2.

O desempenho do catalisador preparado RuAlp é inferior ao dos catalisadores comerciais RuAl1 e RuAl2. Este fato pode talvez estar relacionado à sua área metálica menor.

O catalisador preparado RuCp apresenta um desempenho interessante, mas o seu teor mais elevado de rutênio impede qualquer comparação com os demais catalisadores.

4. CONCLUSÕES

O estudo realizado permitiu definir condições adequadas de teste catalítico para os catalisadores de rutênio, destinados à hidrogenação parcial do benzeno. Os resultados obtidos com o suporte de alumina mostram que com um suporte inerte o caráter polar ou apolar do solvente não tem influência sobre o rendimento em ciclohexeno. Já com o suporte

de carvão observa-se uma degradação do solvente isopropanol acompanhada de uma forte desativação do catalisador, também observada no caso do solvente octanol. Essa interação prejudicial do carvão com os solventes álcoois, assim como os rendimentos em ciclohexeno obtidos com o solvente metilciclohexano, tornam a alumina um suporte mais interessante do que o carvão para a hidrogenação parcial do benzeno nas condições do estudo.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) YU-REN CHIN & CHENG-CHUN LEE, "Cyclohexanol from benzene by Asahi Chemical process", *SRI international PEP review* 87-3-3 (1988)
- (2) NAGAHARA, H. & KONISHI, M., "Process for producing cycloolefins", *Eur. Patent 0 200 525 A1* (1987)
- (3) ODENBRAND, C. U. I. & ANDERSON, S. L. T., *Journal of Chem. Tech. Biotechnol.*, **32**, p. 691-708 (1982)
- (4) JOHNSON, M. M. & NOWACK, G. P., "Cyclic olefins by selective hydrogenation of aromatics", *J. of Catalysis*, **38**, p. 518-521 (1975)
- (5) ZHANABAEV, B. Zh. & alii., "Selective hydrogenation of benzene on a ruthenium catalyst", *Kinetika i Kataliz*, **32**(1), p. 214-218 (1991)
- (6) ODENBRAND, C. U. I. & LUNDIN, S. T., "Hydrogenation of benzene to cyclohexene on a ruthenium catalyst: influence of some reaction parameters", *Journal of Chem. Tech. Biotechnol.*, **30**, p. 677-687 (1980)
- (7) FOUILLOUX, P. & alii., "Optimization and characterization of Pt-Fe alloys supported on charcoal", *Preparation of catalysts V.*, Elsevier (1991)
- (8) GOUPIL, D., "Hydrogénation sélective de l'aldéhyde cinnamique en alcool cinnamique en présence de catalyseurs Pt-Fe déposés sur charbon", *Thèse de Doctorat*, Lyon - France (1986)

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos a Degussa e a Engelhard pela cessão de amostras de catalisadores utilizados neste trabalho.

III ESTUDOS DE CATALISADORES VOX SUPORTADOS EM MgO e Mg(OH)₂

- . Vanderlêa de Souza¹
- . Paulo Gustavo Pries de Oliveira²
- . Jean Guillaume Eon³

RESUMO:

Catalisadores do tipo VO_x/Mg(OH)₂ e VO_x/MgO foram preparados por ancoragem de vanádio a partir de VOCl₃. Os sólidos foram caracterizados por análise química, área BET, difração de raios X, espectroscopia por infravermelho, espectroscopia no ultra violeta (DRS), termo redução programada e testados para a oxidação desidrogenante do propano. Os resultados mostraram que a interação do VOCl₃ com as fases Mg(OH)₂ e MgO foi bastante intensa dando origem a uma nova fase desconhecida, formada de estruturas VO_x tetraédricas isoladas.

ABSTRACT:

VO_x/Mg(OH)₂ and VO_x/MgO catalysts have been prepared from VOCl₃ by grafting technics. The solids have been characterized by chemical analysis, BET, X-ray diffraction, infra-red and ultra-violet spectroscopies, TPR and tested in oxidative dehydrogenation of propane. The results show a strong interaction between VOCl₃ and Mg(OH)₂/MgO phases. The possibility of a unknown phases was considered, formed by VO_x isolated tetrahedron structures.

1. INTRODUÇÃO:

A oxidação desidrogenante^{1, 2, 3, 4} vem sendo estudada nos últimos anos como um segmento alternativo à ativação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

No caso específico da oxidação desidrogenante do propano à propeno^{5, 6}, trabalhos recentes mostram que as fases orto e piro vanadatos de magnésio apresentam propriedades catalíticas promissoras. No entanto, alguns pontos relativos a baixa área específica e às diferenças entre a composição e estruturas superficiais e composição e as estruturas internas

¹ MSc - Bolsista RHAÉ-CNPq - DCAT - Instituto Nacional de Tecnologia

² DSc - Pesquisador - DCAT - Instituto Nacional de Tecnologia

³ Doc. d'État - Pesquisador - NUCAT - Universidade Fed. do Rio de Janeiro

(volume) tem sido observados.

Com o objetivo de desenvolver catalisadores mais ativos e melhor definidos a nível superficial, foram preparados neste trabalho, sólidos do tipo VO_x/MgO e VO_x/Mg(OH)₂, via ancoragem de VOCl₃. Estes catalisadores foram caracterizados por DRX, IV, UV (DRS), TPR e testados para a reação de oxidação desidrogenante do propano, e comparados com padrões de polivanadatos previamente preparados e caracterizados para servirem de fases de referência ao presente estudo.

II) Preparação dos catalisadores:

a) Preparação dos Suportes:

O suporte Mg(OH)₂ foi preparado por precipitação a partir da reação do NH₄OH com MgCl₂.

O suporte MgO foi preparado a partir da calcinação do Mg(OH)₂ a 550°C sob fluxo de ar por 5 horas, seguido de hidrólise a 300°C por 2 horas.

b) Preparação dos Catalisadores:

Os catalisadores VO_x/Mg(OH)₂ e VO_x/MgO foram preparados via ancoragem de vanádio a partir de VOCl₃ em atmosfera controlada de argônio, usando-se como solvente ciclohexano previamente seco em sódio metálico sob re fluxo por 5 horas. O catalisador VO_x/Mg(OH)₂ foi calcinado a 500°C e o catalisador VO_x/MgO a 550°C, ambos sob fluxo de ar por 5 horas.

III) Resultados:

a) Análise química - (Ver tabela I)

TABELA I

Catalisador	% Vanádio
V/Mg(OH) ₂	2,8
V/MgO	3,1

b) Área Específica - Método B.E.T. (Ver tabela II)

TABELA II

Suportes	Área (m ² /g)	Catalisador	Área (m ² /g)
Mg(OH) ₂	24.0	V/Mg(OH) ₂	32.0
MgO	9.0	V/MgO	12.0

c) Difração de Raios-X:

As análises de raios-x foram obtidas em um difratômetro Phillips modelo PW 1410 fonte $K_{\alpha}Cu$.

Os resultados são mostrados nas figuras 1 e 2.

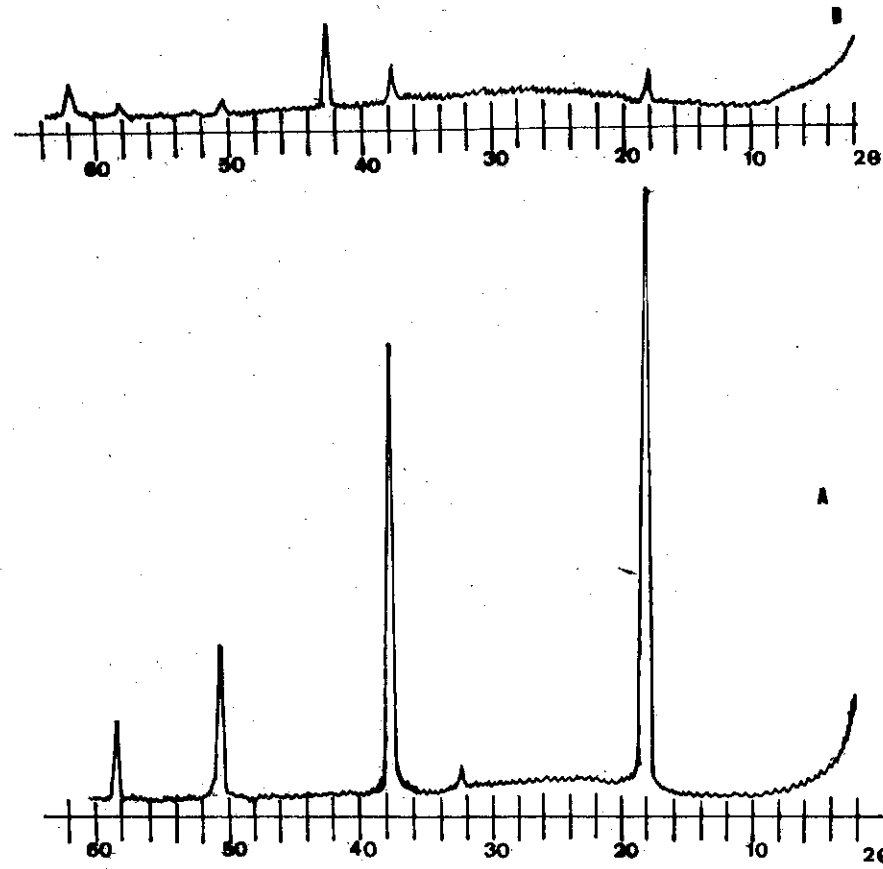


Fig. 1: Difractogramas de A: $Mg(OH)_2$
B: $V/Mg(OH)_2$

d) Espectroscopia no Infra-vermelho:

Os resultados foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer 281B, na faixa entre $4000-600cm^{-1}$, sendo as pastilhas diluídas em KBr na razão 2/200mg.

Os resultados são apresentados na figura 3.

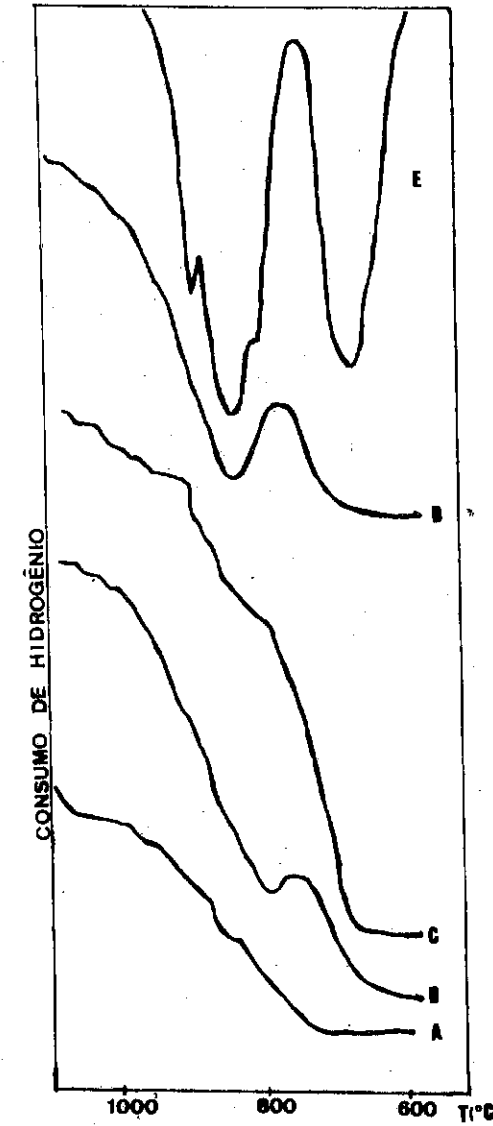


Fig. 3: Espectro de infra-vermelho de: A: $Mg(OH)_2$
B: $V/Mg(OH)_2$
C: MgO
D: V/MgO
E: orto vanadato de magnésio

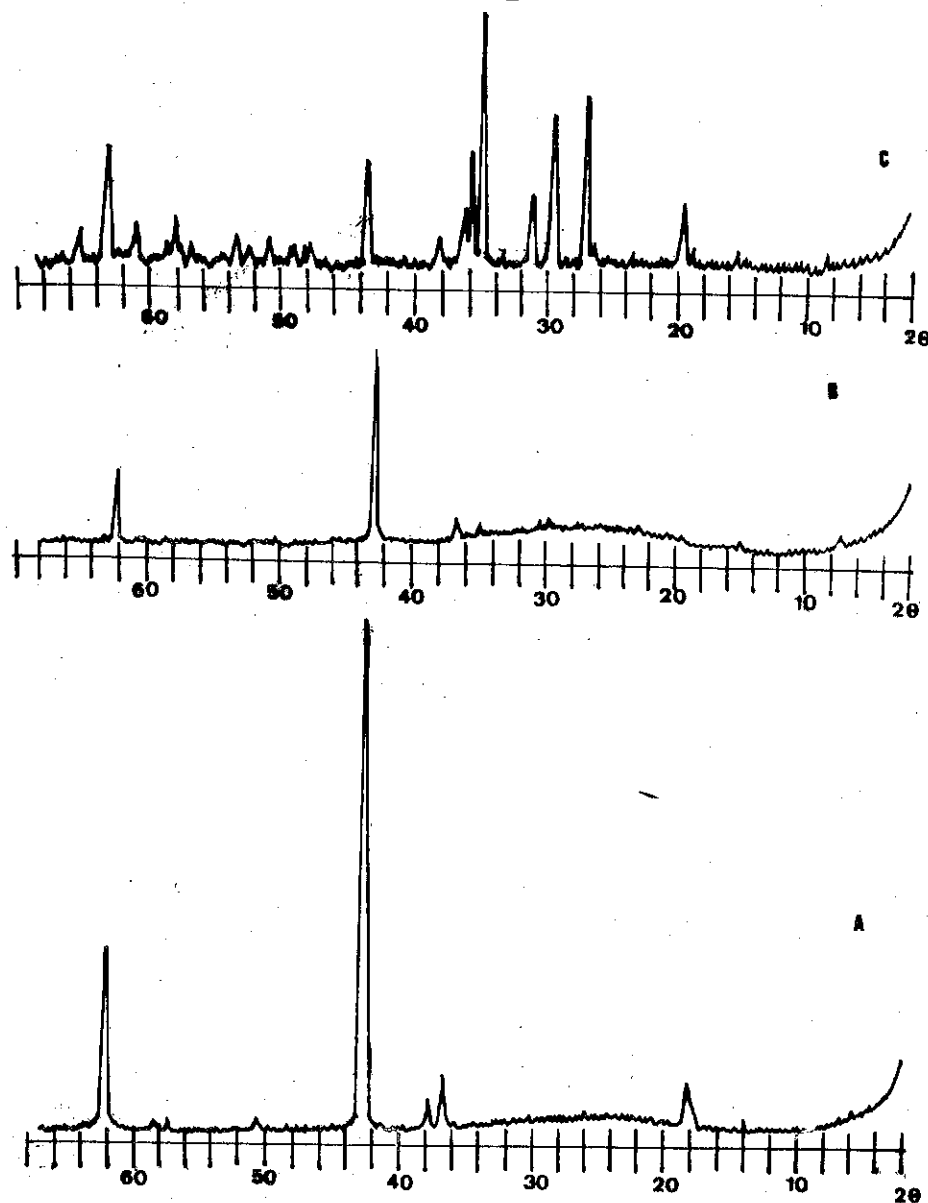


Figura 2: Difratoogramas de A: MgO
B: V/MgO
C: orto vanadato de magnésio

e) Espectroscopia no Ultra-violeta (DRS):

Os resultados foram analisados em um espectrômetro Varian modelo Cary 5.

Os sólidos foram previamente diluídos em $Mg(OH)_2$ na razão de 3% (p/p) em vanádio.

As curvas obtidas são mostradas na figura 4 e 5.

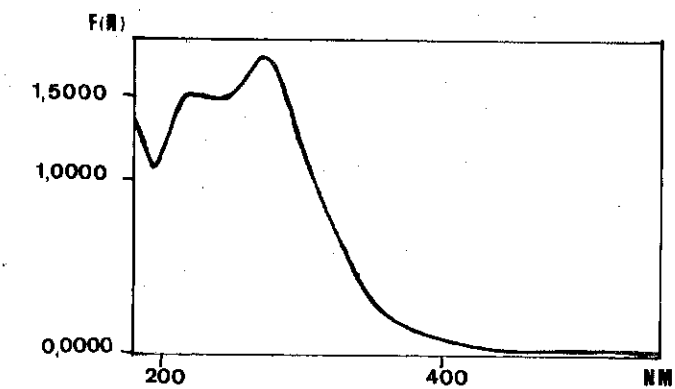


Figura 4: Espectro de ultra violeta do catalisador V/MgO

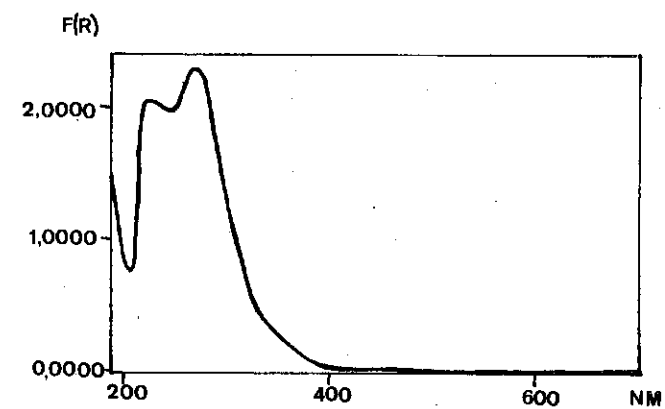


Figura 5: Espectro de ultra violeta do catalisador V/MgOH₂

f) Termo redução programada:

As análises de TPR foram realizadas na faixa de temperatura entre 25 e 950°C, a uma taxa de aquecimento de 7,5°C/min, usando-se 20mg em vanádio por amostra, mistura H₂/N₂ de 2% em hidrogênio e vazão de 30ml/min. Os resultados são mostrados na figura 6.

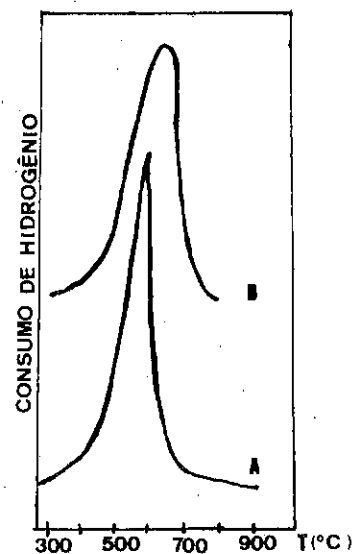


Figura 6: TPR dos catalisadores:

A: V/Mg(OH)₂
B: V/MgO

g) Atividade Catalítica:

Os sólidos preparados foram testados para reação de oxidação desidrogenante do propano a propeno, em sistema teste catalítico clássico com micro reator em quartzo na forma de U, em regime diferencial, sendo usadas 200mg de catalisador e análise cromatográfica em linha. Os resultados são mostrados na tabela III.

Catalisador	Temp. (°C)	Conv. %	SELETIVIDADE %			Σmã	rend. % C ₃ H ₆
			C ₃ H ₆	CO ₂	CO		
V/Mg(OH) ₂	500	32,0	20,0	48,0	17,0	95	6,4
V/MgO	500	20,0	21,0	33,0	12,0	94,0	4,2
	550	56,0	4,5	84,0	2,1	94,0	2,5

Massa de Catalisador: 200mg
Tempo de contato : 1,0s
Mistura reacional C₃H₈/ar: 3%

DISCUSSÃO:

Os resultados obtidos por análise química B.E.T. (Tabelas I e II) mostram para o suporte Mg(OH)₂ área específica aproximadamente 3 vezes superior que a do suporte MgO. Em ambos os suportes o teor de vanádio imobilizado foi aproximadamente o mesmo. Estes dados sugerem que a imobilização das estruturas VO_x, não se encontra unicamente limitada ao teor de hidroxilas superficiais.

As análises por difração de raios X confirmam as fases Mg(OH)₂ e MgO, sendo nesta última observadas impurezas de Mg(OH)₂. Após a imobilização de vanádio, para o sólido V/Mg(OH)₂ foi observado uma redução considerável na intensidade dos picos relativos ao suporte e o aparecimento de dois picos em 2θ= 43° e 63°, em posições características da fase MgO. Este fato sugere que a metodologia na preparação do catalisador promove mudanças na estrutura do suporte. Para o sólido V/MgO, a estrutura do suporte também se alterou sendo observado em 2θ=35° a presença de um pico de baixa intensidade, identificado como a fase ortovanadato de magnésio. Este fato sugere uma interação intensa entre o VOCl₃ e MgO.

A análise por espectroscopia no infra-vermelho, mostra para o catalisador V/Mg(OH)₂ uma banda em 810cm⁻¹ não observada no suporte Mg(OH)₂ puro. Fato semelhante foi observado para o sólido V/MgO, que apresentou uma banda intensa em 850cm⁻¹, também não observada na fase MgO pura. Ab

sorções nesta região são também características da fase orto vanadato de magnésio, em 855cm^{-1} .

A correlação desses resultados mostra a tendência na formação de uma nova fase, mais evidenciada no sólido V/MgO.

A análise por espectroscopia no ultra-violeta mostra para o sólido V/Mg(OH)₂ a presença de duas bandas em 280nm e 220nm para o sólido V/MgO, absorções em 270nm e 230 nm. Estes resultados indicam inicialmente absorção na região de transferência de carga e presença de vanádio com número de oxidação +5. Em uma segunda análise e com base em nossos resultados anteriores⁷ essas absorções indicam a presença de espécies VOx tetraédricas possivelmente isoladas. Estes dados quando comparados a diferentes padrões (orto, meta e piro vanadatos de magnésio V₂O₅, NaVO₃) não identificam nenhum deles ficando mais próximos no entanto das estruturas condensadas unodimensionalmente.

Os resultados obtidos por termo-redução programada mostram para o sólido V/Mg(OH)₂ a presença de um único pico em 673°C. Para o sólido V/MgO, foi também observado um único pico em 700°C. Estes dados quando comparados com nossos resultados⁷ mostram uma tendência para estrutura com espécies VOx isoladas, indicando a possível ausência de oxigênios pontes do tipo V-O-V.

Os resultados relativos a atividade catalítica mostram conversões mais elevadas para o catalisador V/Mg(OH)₂ quando comparado ao V/MgO, sendo que o primeiro apresentou melhores rendimentos.

Os conjuntos dos resultados obtidos permite concluir que a interação entre o cloreto de vanadila e os compostos de magnésio foi mais ampla do que a reação das hidroxilas superficiais do suporte com o grupamento vanadila. Os dados de difração de raios x e de infravermelho sugerem para o caso do sólido V/MgO, a formação de fase orto vanadato de magnésio. Este fato porém não ficou bem evidenciado nem por ultra-violeta nem por TPR. É possível no entanto constatar que houve a formação de uma nova fase não bem definida, com a presença de estruturas VOx tetraédricas isoladas.

Estes resultados quando associados àqueles da atividade catalítica, mostram que estas estruturas isoladas são ativas a oxidação desidrogenante do propano mas apresentam baixos rendimentos em propeno, promovendo preferencialmente a oxidação total.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem a participação dos técnicos Paulo Roberto da Silva Medeiros e Paulina Kittman, DCAT/INT, na obtenção dos dados relativos à atividade catalítica e medidas de área específica.

BIBLIOGRAFIA:

- 1) E.H.Thorsteison, T.P.Wilson, F.G.Young e P.H.Kasai - J.Catal. 52, 116 (1978)
- 2) M.A.Chaar, D.Patel, M.C.Kung e H.H.Kung - J.Catal. 105, 483 (1987)
- 3) D.Patel, P.J.Andersen e H.H.Kung - J.Catal. 125, 132 (1990)
- 4) A.Erdohelyi e F.Solyosi - J.Catal. 123, 31 (1990)
- 5) M.A. Chaar, D.Patel, H.H.Kung - J.Catal. 109, 463 (1988)
- 6) D.Siew Hew Sam, V.Soenem e J.C.Volta - J.Catal. 123 417 (1990)
- 7) V.de Souza, P.G.Pries de Oliveira e J.G.Eon - Oxidação Desidrogenante do Propano - Parte I - 7º Seminário Brasileiro de Catálise - Artigo submetido a aprovação.

I) CARACTERIZAÇÃO POR UV (DRS) E TPR DE POLIVANADATOS DE MAGNÉSIO

- . Vanderlêa de Souza¹
- . Paulo Gustavo Pries de Oliveira²
- . Jean Guillaume Eon³

RESUMO:

As fases orto, meta e piro vanadatos de magnésio foram sintetizadas a partir do acetato de magnésio e o metavanadato de amônio. Os sólidos foram estudados por espectroscopia no ultra violeta (DRS) e termo-redução programada, em relação as fases V_2O_5 e $NaVO_3$ usadas como referências. Os resultados obtidos tanto por UV como por TPR permitiram associar o grau de condensação das espécies VO_x com o alargamento e deslocamento das bandas de UV e o número de etapas de redução por TPR. Estes resultados podem ser usados na caracterização de óxidos de vanádio suportados.

ABSTRACT:

The ortho, meta and pyro vanadates of magnesium phases have been prepared from magnesium acetate and ammonium metavanadate. The solids have been studied by Ultra-violet spectroscopy (DRS) and Temperature Programmed Reduction. The V_2O_5 and $NaVO_3$ were used as reference phases. The TPR and UV data permitted to associate the condensation degree of VO_x species with the widening and shift of the UV absorption bands and with the steps numbers of reduction by TPR. These results can be useful for characterization of supported vanadium oxides.

1. INTRODUÇÃO:

A oxidação desidrogenante de hidrocarbonetos leves tem sido largamente estudada como um caminho alternativo para a obtenção de alquenos a partir de alcanos.^{1, 2, 3, 4} A literatura tem mostrado que os óxidos de vanádio mássicos e suportados^{5,6} apresentam resultados para a transformação do butano e propano nos alquenos correspondentes a temperaturas da ordem de 500-550°C.

A caracterização físico-química das espécies VO_x suportadas requer por outro lado, o desenvolvimento de fases do tipo V-M-O (M= alcalinos, alcalinos-terrosos) mássicas bem definidas estruturalmente para serem usadas

¹ MSc - Bolsista RHA/CNPq - DCAT - Instituto Nacional de Tecnologia

² DSc - Pesquisador - DCAT - Instituto Nacional de Tecnologia

³ Doc.d'État - Pesquisador - NUCAT - Universidade Fed. do Rio de Janeiro

como estruturas de referência.

Neste trabalho, foram preparados os padrões orto, meta e piro vanadatos de magnésio, a partir da interação entre o acetato de magnésio e o meta vanadato de amônio, para servirem de referência na caracterização de catalisadores à base de vanadatos suportados. Estas fases foram estudadas por espectroscopia no ultra violeta (DRS) e termo-redução programada.

2. PREPARAÇÃO DAS FASES DE REFERÊNCIA:

As fases de referência foram preparadas a partir do acetato de magnésio $Mg(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ e do meta vanadato de amônio (NH_4VO_3) levando-se em conta a relação estequiométrica para a obtenção das fases desejadas. (TABELA I).

TABELA I

Diferentes patamares de temperatura usados na preparação das fases de referência

Fase	Temp. de Calc. (°C)	Tempo (h)
ORTO	600	5
	630	49
	640	57
	750	15
	800	15
META	600	11
	700	24
PIRO	600	5

As fases orto, meta e piro vanadatos de magnésio foram confirmadas por difração de raios X e espectroscopia no infra-vermelho. As estruturas dessas fases e das fases V_2O_5 e $NaVO_3$ são mostradas nas Figuras 1, 2, 3, 4 e 5.

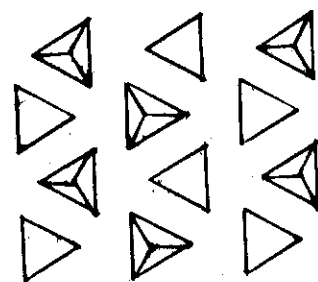


Fig. 1: tetraedros VO_4 isolados formando a base da estrutura dos ortovanadatos.

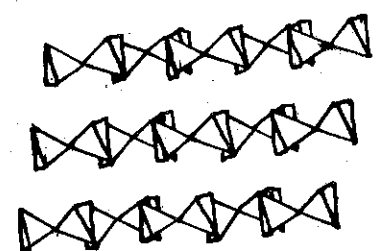


Fig. 2: tetraedros dimerizados "tipo V_2O_7 " formando a base da estrutura dos pirovanadatos.

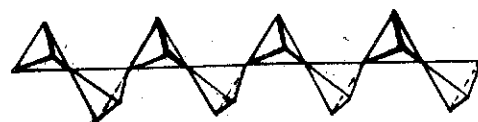


Fig. 3: tetraedros VO_4 policondensados formando a base da estrutura dos metavanadatos de cations monovalentes.

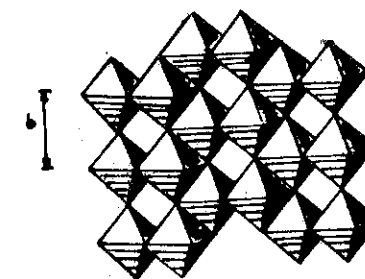


Fig. 4: Folha de octaedros VO_6 formando a base da estrutura dos metavanadatos de cations divalentes.

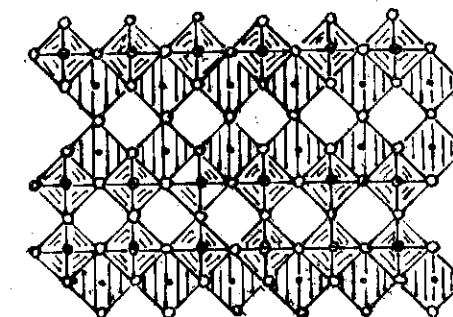


Fig. 5: Estrutura cristalina do V_2O_5 , plano (010).

3. RESULTADOS:

a) Espectroscopia no Ultra-Violeta (DPS)

As amostras foram analisadas em um espectrômetro marca Varian modelo Cary 5. As amostras foram diluídas no percentual de 3% (p/p) de vanádio e $Mg(OH)_2$. Os resultados são mostrados nas figuras 6, 7 e 8.

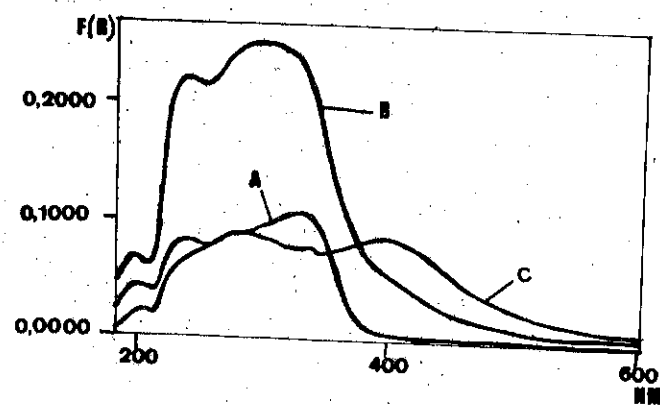


Fig. 6: Espectro de ultra-violeta dos polivanadatos:
A) orto vanadato de magnésio.
B) piro vanadato de magnésio.
C) meta vanadato de magnésio.

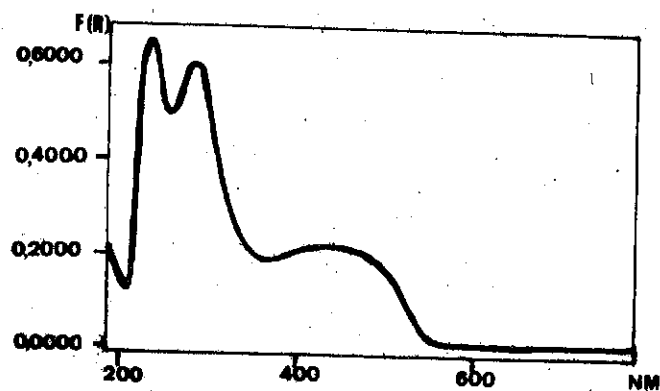


Fig. 7: Espectro de ultra-violeta do V_2O_5 .

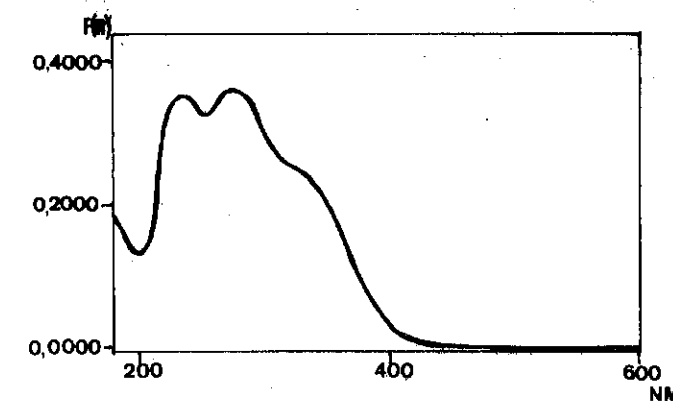


Figura 8: Espectro de UV-visível de $NaVO_3$

b) Termo redução programada (TPR)

As análises de TPR foram realizadas na faixa de temperatura entre 25 e 950°C a uma taxa de aquecimento de 7,5°C/min, usando-se 20mg em vanádio em cada amostra, mistura H_2/N_2 de 2% em hidrogênio e vazão de 30ml/min. Os resultados são mostrados nas figuras 9 e 10.

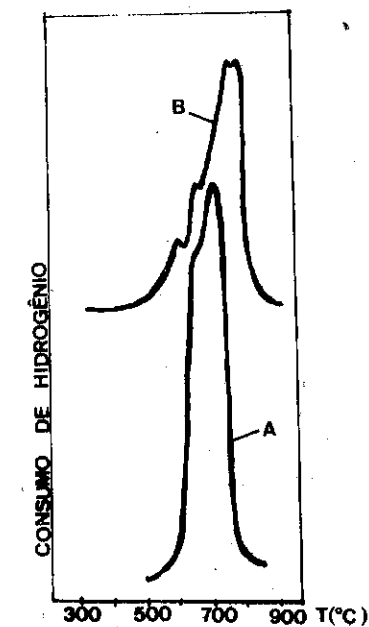


Figura 9: TPR de A: orto vanadato de magnésio
B: piro vanadato de magnésio

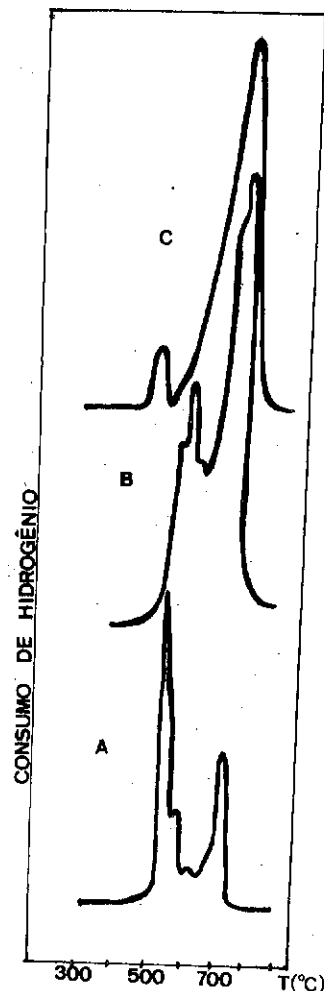


Figura 10: TPR de A: V_2O_5
 B: meta vanadato de magnésio
 C: $NaVO_3$

4) DISCUSSÃO:

Os resultados obtidos por espectroscopia no ultra-violeta mostram transições eletrônicas na região de transferência de carga, indicando a ausência de elétrons d e confirmando o estado de oxidação +5 para o vanádio. Para a fase orto vanadato de magnésio, foi observado uma transição homo-lumo em 320nm além de "ombros" em 260 e 220nm. Para a fase piro vanadato de magnésio, a transição homo-lumo mostrou-se também em 320nm e um pico bem definido em 280nm. Foi verificado um alargamento do pico em relação ao padrão orto. Para o meta vanadato de magnésio, a banda relativa a transição homo-lumo é observada a 410nm aproximadamente, deslocada no sentido de menor energia (red shift) com alargamento maior do que os anterior

res. Foram também observadas absorções em 280 e 240nm. Para o $NaVO_3$ o pico (ombro) a 330nm foi associado a transição homo-lumo e também foram observadas bandas em 280 e 240nm aproximadamente. Para o V_2O_5 , a transição homo-lumo ocorreu a 450nm bem deslocada no sentido "red shift" e apresentou um alargamento bem acentuado. Outras absorções foram observadas, bem definidas em 230 e 280nm. Estes resultados quando associados com as estruturas das fases estudadas permitem correlacionar o grau de condensação das espécies VO_x com o deslocamento e o alargamento das bandas homo-lumo.

Os estudos de TPR mostraram também um comportamento diferenciado em função do grau de condensação. Para o orto vanadato de magnésio, foi observado um pico único com máximo em $772^\circ C$ apresentando um ombro a $682^\circ C$. Para a fase piro vanadato de magnésio foi observado um máximo a $872^\circ C$ com ombros em 624 e $720^\circ C$. Para a fase meta, foram observados dois picos distintos com máximos em 695 e $916^\circ C$ além de ombros em 660 , 728 , 750 e $878^\circ C$. O V_2O_5 apresentou dois picos bem resolvidos em 598 e $782^\circ C$ com ombros em 600 , 614 e $657^\circ C$ e a $NaVO_3$ mostrou dois picos distintos em 552 e $925^\circ C$. Estes resultados quando associados às estruturas das fases estudadas, mostram para aquelas policondensadas (meta) duas etapas distintas de redução enquanto que para aquelas isoladas (orto) ou pouco condensadas (piro) praticamente uma única etapa de redução. Foi também observado um aumento da razão entre o pico de baixa temperatura e o de alta temperatura em função do aumento do grau de condensação. Este fato induz a uma conclusão preliminar na qual o crescimento do pico de baixa temperatura estava associado com o aumento da concentração de oxigênio pontes $V \wedge O \wedge V$.

A partir dos resultados de UV e TPR, foi verificado que ambas as técnicas são sensíveis ao grau de condensação das espécies VO_x . Por UV, foi possível obter informações preliminares com relação as condensações uni, bi e tridimensionais enquanto que os resultados obtidos por TPR, nos leva a possibilidade de uma correlação entre as etapas de redução e a presença dos oxigênios ponte.

5. BIBLIOGRAFIA:

- 1) E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young e P.H. Kasai J. Catal. 52, 116 (1978)
- 2) M.A. Chaar, D. Patel, M.C. Kung e H.H. Kung - J. Catal. 105, 483 (1987)
- 3) D. Patel, P.J. Andersen e H.H. Kung - J. Catal. 125, 132 (1990)
- 4) A. Erdohelyi, e F. Solymosi - J. Catal. 123, 31 (1990)
- 5) D. Siew Hew Sam, V. Soenem e J.C. Volta - J. Catal. 123, 417 (1990)
- 6) J.G. Eon e J.C. Volta - J. Catal. a ser publicado.

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

OBTENÇÃO DE OLEFINAS A PARTIR DO METANO

SOBRE BÁRIO/ÓXIDO DE LANTÂNIO

- . José Geraldo A. Pacheco Filho¹
- . Ademir José Zattera²
- . Jean-Guillaume Eon³
- . Martin Schmal⁴

RESUMO

O acoplamento oxidativo do metano foi estudado sobre óxido de lantânio puro e impregnado com metais alcalinos e alcalinos terrosos. A adição de bário aumentou a seletividade em C₂, levando a um rendimento comparável ao catalisador Li/MgO, porém com estabilidade superior ao longo da reação.

ABSTRACT

Oxidative coupling of methane was studied over pure lanthanum oxide or impregnated with alkali or alkaline earth metals. The addition of barium increased C₂ selectivity, reaching a C₂ yield similar to the Li/MgO catalyst, with the advantage of a better stability.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, há um grande interesse mundial pelo aproveitamento do metano do gás natural para conversão em hidrocarbonetos de maior peso molecular. Contudo, devido à elevada estabilidade do metano, apenas 10% do gás natural produzido é utilizado como matéria prima para a indústria química. Assim, uma rota promissora está no acoplamento oxidativo, no qual o metano é dimerizado em presença de oxigênio gasoso, produzindo etano, eteno, CO, CO₂ e água. Nos últimos seis anos, esta rota tem sido largamente estudada por mais de 130 grupos de pesquisa, principalmente nos EUA, Europa, Japão e URSS. Nas elevadas temperaturas requeridas pela reação, entre 650 e 900 °C, os catalisadores apresentam problemas de estabilidade. Catalisadores a base de óxidos de terras raras são promissores devido à sua boa atividade e estabilidade, quando comparados com o catalisador clássico Li/MgO (1-2), porém sua seletividade em C₂ deve ser melhorada com a adição de promotores. Trabalhos anteriores apontam o La₂O₃ como um catalisador de elevada atividade, podendo ter sua seletividade melhorada pela combinação com alcalinos e alcalinos terrosos (2-6).

Neste trabalho, foram testados catalisadores do tipo óxido de lantânio puro e impregnado com alcalinos (Li, Na, K) e alcalinos

¹ Eng. Químico, MSc., Doutorando COPPE/UFRJ, Prof. DEQ/UFBA

² Eng. Químico, MSc., Professor Assistente DEQ/UCS

³ Químico, PhD., Professor Adjunto IQ e NUCAT-COPPE/UFRJ

⁴ Eng. Químico, PhD., Professor Titular EQ e NUCAT-COPPE/UFRJ

terrosos (Mg, Ca, Sr) e comparados com o catalisador Ba/La₂O₃. Neste último, foi verificada a influência da temperatura de reação e relação CH₄/O₂ sobre a distribuição dos produtos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida do óxido de lantânio (Rhône-Poulenc 99,9%) com solução de nitrato de bário ou magnésio, carbonato de lítio, sódio ou potássio, sulfato de cálcio ou acetato de magnésio, todos reagentes P.A. O catalisador Li/MgO foi preparado a partir do Mg(OH)₂, obtido do Mg(Cl)₂ (Merk P.A.) por precipitação. A suspensão aquosa é evaporada sob agitação até formar uma pasta, conforme método convencional (7). Em seguida, a massa é seca a 110 °C, calcinada a 400 °C por uma hora e a 800 °C por quatro horas sob fluxo de ar sintético. A concentração dos elementos promotores foi de 20 mol% para os catalisadores a base de lantânio (relação molar metal/La de 0,125) e 38 mol% no catalisador Li/MgO. A área específica do Li/MgO foi medida por BET num aparelho "Digisorb/Micromeritics" com adsorção de argônio, obtendo-se 4,1 m²/g. Catalisadores semelhantes, preparados pelo mesmo método, contendo lantânio e bário apresentaram áreas específicas entre 1,5 e 4,5 m²/g(1).

Os testes catalíticos foram realizados em reator de quartzo de leito fixo, com volume interno reduzido (entrada em tubo capilar e saída com tubos concêntricos), com o objetivo de minimizar as reações secundárias em fase gasosa (8) (vide Figura 1). Foi utilizada a seguinte condição padrão: pressão atmosférica, temperatura de reação 720 °C, massa de catalisador 250 mg (-60+100 mesh Tyler), vazão total nas condições normais 28 Nml/min, tempo espacial 0,54 g.s/ml e alimentação de reagentes CH₄:O₂:N₂ = 51,6:25,8:22,6kPa. Para os catalisadores La₂O₃ e Ba/La₂O₃, foram variados temperatura de reação (560 a 820 °C) e relação CH₄/O₂ (2 a 50). Após remoção de água num "trap" resfriado, os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica, utilizando coluna de peneira molecular 13X para análise dos leves (O₂, N₂, CO e CH₄) e porapak N para análise dos menos leves (CO₂, C₂H₄, e C₂H₆).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Testes catalíticos iniciais com reator de aço inox a 720 °C apresentaram 25% de conversão máxima de metano e baixos valores de seletividade, provavelmente devido às reações não seletivas em fase gasosa, conforme resultados da literatura (9). Para evitar este efeito, passou-se a utilizar um reator de quartzo de baixo volume interno.

A Tabela 1 mostra os resultados dos testes comparativos dos catalisadores a base de lantânio e dos catalisadores Li/MgO e BaO. A conversão de oxigênio ficou próxima de 100%. Devido a esta condição limitante de oxigênio, torna-se difícil uma comparação precisa das atividades catalíticas através da conversão do metano. O catalisador La₂O₃, para mesma conversão, apresentou seletividade em C₂ inferior ao Li/MgO. Na adição de Li, Na, Ca ou Ba sobre o La₂O₃, a conversão do metano praticamente não variou, enquanto que na adição de K ou Sr, a conversão diminuiu levemente. A seletividade em C₂ aumentou um pouco com a adição de Ca ou Sr e, em maior proporção, com a adição de Li, Na, K,

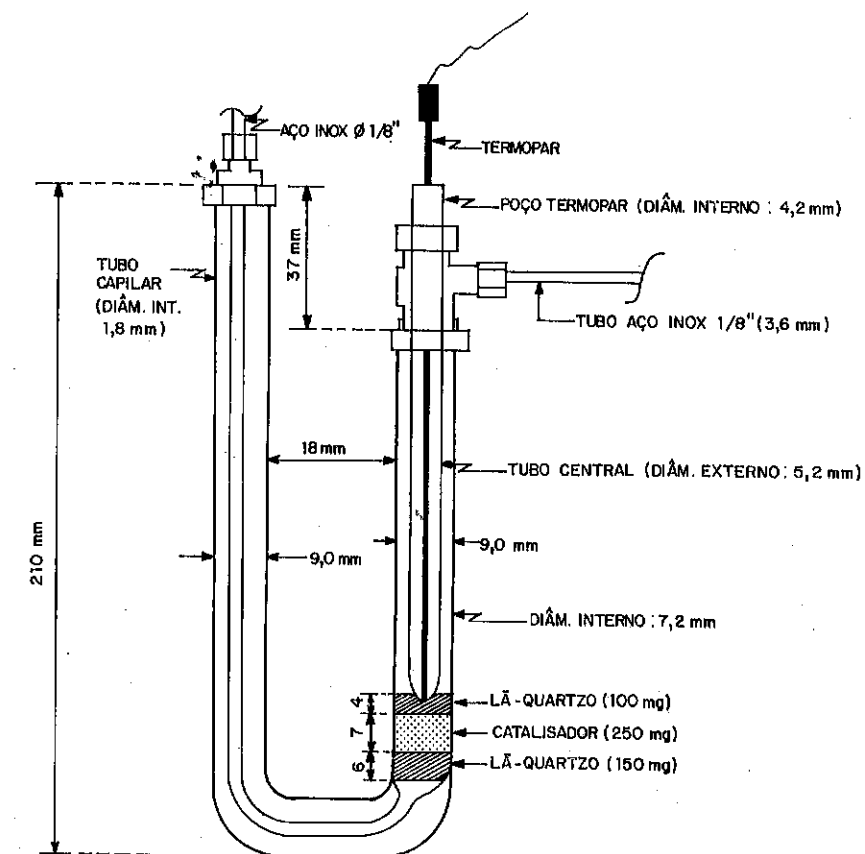


Figura 1. Desenho esquemático do reator de quartzo de baixo volume interno, com conexões entre tubos metal e vidro.

Mg ou Ba. Comparando-se estes resultados com a baixa atividade observada no óxido de bário puro, podemos sugerir que o acréscimo na seletividade pela adição de bário ao La_2O_3 , se deve a uma interação sinérgica entre estes compostos, formando-se novos sítios mais seletivos. Isto está de acordo com os dados do catalisador La/BaO obtidos por ZHANG (10), que observou formação de novos sinais nos espectros de ressonância do spin eletrônico (ESR) e RAMAN, além de novo pico para a energia de ligação do La(3d) no XPS, todos distintos dos espectros observados nos óxidos puros. Estes sinais extras desapareceram após 100 horas de reação e a atividade do La/BaO diminuiu aos níveis do catalisador formado pela mistura mecânica do La_2O_3 , mais o BaO (10).

Tabela 1 - Resultados dos testes catalíticos a pressão atmosférica, temperatura de 720 °C, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ e $W/F = 0,54$ g.s/ml. Concentração dos impregnantes em mol%.

CATALISADOR	SELETIVIDADES				$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$	RENDIM. Y_{C_2}
	X_{CH_4}	S_{C_2}	S_{CO_2}	S_{CO}		
La_2O_3	37,8	33,7	56,6	9,7	1,64	12,7
20%Li/ La_2O_3	38,9	38,4	52,8	8,8	1,64	14,9
20%Na/ La_2O_3	37,2	37,8	58,5	3,7	1,54	14,0
20%K/ La_2O_3	36,4	38,2	57,3	4,6	1,36	13,9
20%Mg/ La_2O_3	37,3	40,8	54,3	4,9	2,01	15,2
20%Ca/ La_2O_3	38,5	35,9	55,7	8,4	1,84	13,4
20%Sr/ La_2O_3	36,1	35,9	57,5	6,6	1,82	13,0
20%Ba/ La_2O_3	37,7	38,9	56,3	4,8	1,61	14,7
BaO	4,1	24,8	42,7	32,5	0,53	1,0
38%Li/MgO	37,7	39,4	57,6	3,1	1,50	14,9

As Figuras 2 e 3 mostram respectivamente a influência da temperatura (560 a 720 °C) sobre o desempenho dos catalisadores La_2O_3 e Ba/ La_2O_3 . Observa-se que no La_2O_3 a conversão do metano aumenta entre 580 e 650 °C, permanecendo constante até 720 °C. Nas temperaturas mais baixas, onde a conversão do oxigênio não é total, nota-se que o La_2O_3 é bastante ativo, mostrando uma concordância com as conclusões de LIN(11) sobre a grande facilidade deste catalisador em produzir radicais CH_3 gasoso, que favorece a atividade na dimerização do metano.

A adição do bário sobre o La_2O_3 aumenta a atividade a 580°C (vide Fig.3). Por outro lado, a seletividade em C_2 foi superior em toda faixa de temperaturas, inclusive entre 650 e 720 °C, onde as conversões no Ba/ La_2O_3 está próxima do La_2O_3 puro. A presença do bário proporcionou também uma maior relação eteno/etano e uma sensível diminuição na formação de CO. O aumento da temperatura, em ambos os catalisadores, elevou a conversão do metano e relação $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, mostrando que o etano é produto primário do acoplamento do metano com formação posterior a eteno, o que está de acordo com resultados da literatura (2,5).

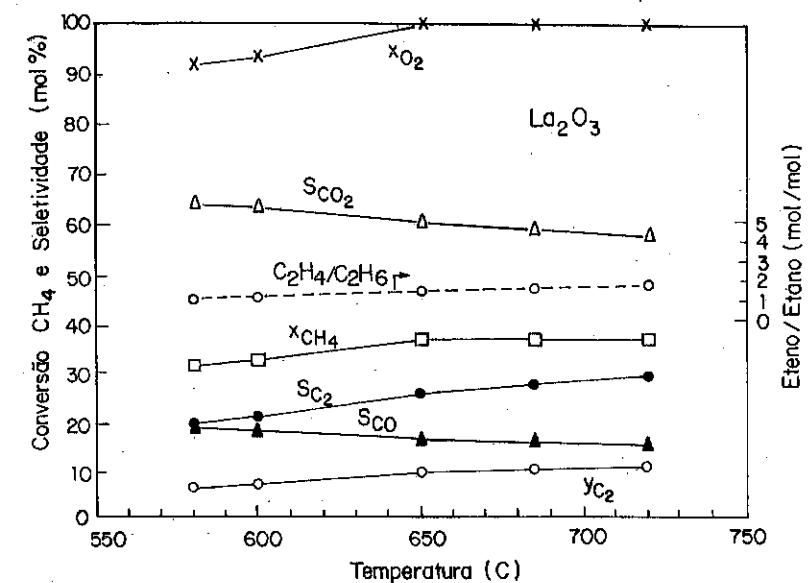


Figura 2. Influência da temperatura sobre conversões e seletividades. La_2O_3 , $W/F = 0,54$ g.s/ml, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$.

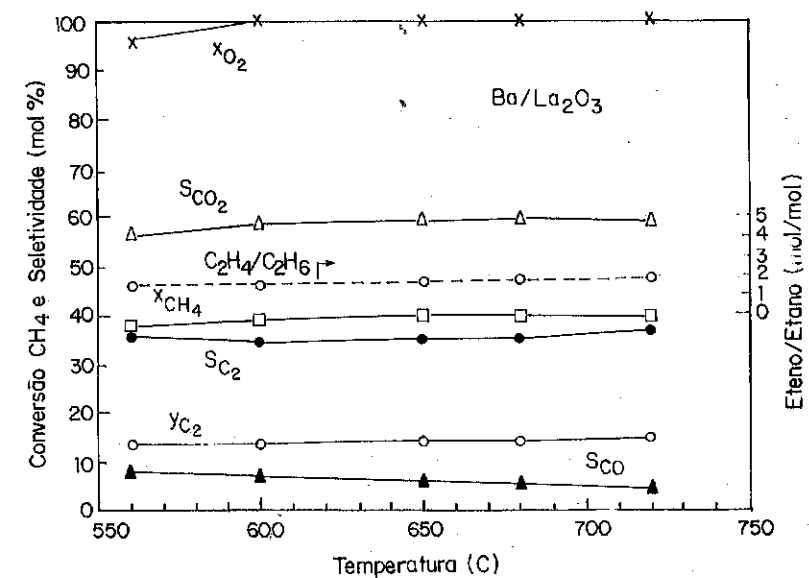


Figura 3. Influência da temperatura sobre conversões e seletividades. 20%Ba/ La_2O_3 , $W/F = 0,54$ g.s/ml, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$.

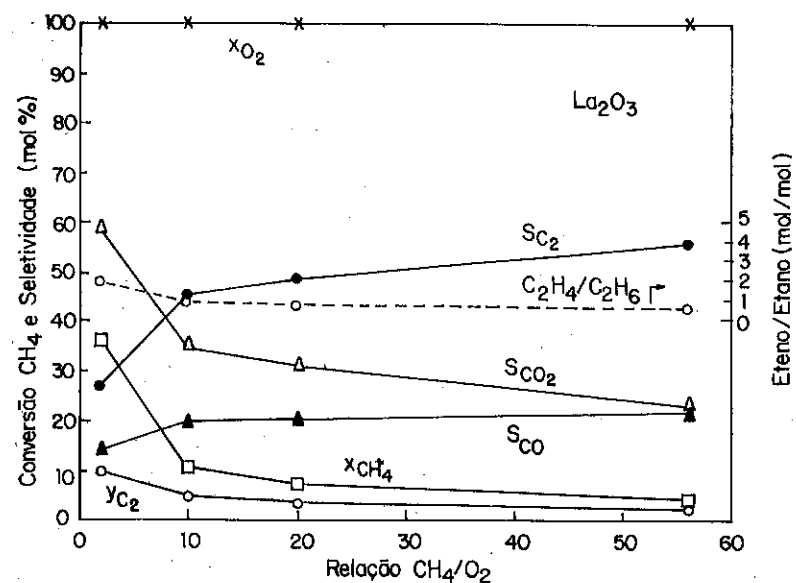


Figura 4. Influência da relação CH₄/O₂ sobre conversões e seletividades. La₂O₃, W/F=0,54 g.s/ml, T = 720 °C.

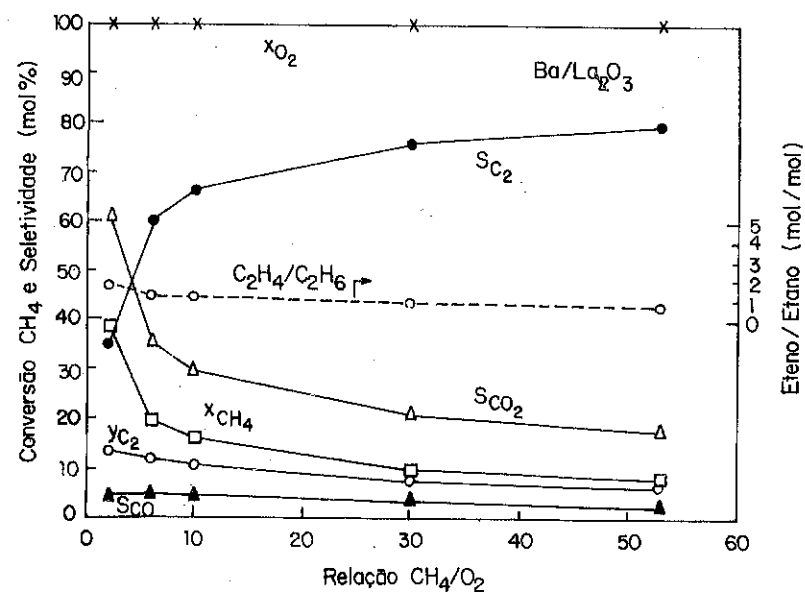


Figura 4. Influência da relação CH₄/O₂ sobre conversões e seletividades. 20%Ba/La₂O₃, W/F=0,54 g.s/ml, T=720 °C.

As Figuras 4 e 5 mostram que com o aumento da relação molar CH₄/O₂, a conversão do metano e relação eteno/etano diminuíram, enquanto que a seletividade em C₂ aumentou sensivelmente. Estas tendências foram relatadas na literatura na maioria dos catalisadores (2). Com a adição do bário ao La₂O₃, a seletividade em C₂ teve um aumento em função da relação CH₄/O₂ muito superior, alcançando valor máximo de 75,0% com CH₄/O₂ igual a 20. A atividade e seletividade permaneceram estáveis após 25 horas de reação no catalisador Ba/La₂O₃, enquanto no Li/MgO a estabilidade diminuiu após 10 horas de reação.

4. CONCLUSÕES

A impregnação do óxido de lantânio com metais alcalinos (Li, Na, K) ou alcalinos terrosos (Mg, Ca, Sr, Ba) tende a aumentar a seletividade em C₂, o que leva a um rendimento em C₂ comparável ao do catalisador clássico Li/MgO, com a vantagem de possuir uma maior estabilidade catalítica. O melhor rendimento e seletividade foi alcançado pelo catalisador 20mol%Mg/La₂O₃. O aumento da seletividade em C₂, com a adição de bário ao La₂O₃, pode ser consequência da formação de novos sítios pela interação entre o bário e o lantânio, concordando com resultados da literatura (10).

5. BIBLIOGRAFIA

- PACHECO FILHO, J.G., ZATTERA, A.J., EON, J-G. and SCHMAL, M., XIII Simpósio Iberoamericano de Catálise, Escorial, Espanha, Jul. 1992.
- AMENOMIYA, Y. et al, Catal. Rev. Sci. Eng., **31**(3):163-227, 1990.
- DUBOIS, J. and CAMERON, C., Appl. Catal., **67**:49-71, 1990.
- CHOUHARY, V.R. and RANE, V.H., J. Catal., **130**:411-422, 1991.
- OTSUKA, K., JINNO, K. and MORIKAWA, A., J. Catal., **100**: 353-359, 1986.
- CAMPBELL, K.D., ZHANG, H. and LUNSFORD, J.H., J. Phys. Chem, **92**:5792-5796, 1988.
- ITO, T., LUNSFORD, J.H. et al, J. Am. Chem. Soc., **107**:5062-5068, 1985.
- MIRODATOS, C. and MARTIN, G., 9th Int. Congr. Catal., **2**:899-890, 1988.
- KELLER, G.E. and BHASIN, M.M., J. Catal., **73**:9-19, 1982.
- ZHANG, Z-L, AU, C.T. and TSAI, K.R., Appl. Catal., **62**:L29-L33, 1990.
- LIN, C-H., CAMPBELL, K., WANG, J-X. and LUNSFORD, J.H., J. Phys. Chem., **90**:534-537, 1986.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a COPENE-Petroquímica do Nordeste pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho e a Ana Cristina Alonso pelo apoio analítico.

CINÉTICA DA REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO
DE ETILBENZENO

- o Marcelo Cavalière¹
o Marcos Wandir Nery Lobão²
o Ayr Portilho Bentes Jr.³
o José Luiz Fontes Monteiro

RESUMO

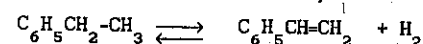
Foram investigados modelos cinéticos para a desidrogenação de etilbenzeno a estireno sobre catalisador comercial à base de óxido de ferro. Um equipamento foi montado e conversões integrais foram obtidas num reator tubular de leito fixo a temperaturas de 530, 560 e 590 °C e pressões parciais iniciais de etilbenzeno de 0,03, 0,05 e 0,12 atm. O método das taxas iniciais foi utilizado resultando na eliminação de 10 dos 12 modelos inicialmente propostos. As constantes cinéticas e de adsorção foram então estimadas por regressão não linear para os modelos de Langmüir-Hinshelwood que propunham a reação na superfície em dois e em três sítios como a etapa limitante da velocidade de desidrogenação, usando-se o método integral. O modelo correspondente ao mecanismo bimolecular provou ser a melhor representação entre os modelos testados.

ABSTRACT

Kinetic models for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, over a Fe₂O₃ commercial catalyst were investigated. An equipment was designed and assembled, and integral conversions were obtained in a fixed bed reactor at 530, 560 and 590°C and at an ethylbenzene initial partial pressure of 0.03, 0.05 and 0.12 atm. The method of initial rates was applied eliminating 10 out of the 12 initially proposed models. Then, by using the integral method, the adsorption and kinetic constants were estimated by non linear regression for Langmüir-Hinshelwood type models considering the surface reaction on either two or three sites rate controlling. The dual-site mechanism proved to be the one that gives the better representation of the system.

1. INTRODUÇÃO

A desidrogenação catalítica do etilbenzeno é virtualmente o único método comercial de produção de estireno praticado atualmente. A reação



é reversível e endotérmica. Frequentemente, vapor d'água é utilizado para diluir o sistema, diminuindo a pressão parcial de etilbenzeno. Além disto, o vapor d'água fornece calor à reação, participa do equilíbrio entre as diferentes formas de óxidos de ferro presentes no catalisador e reforma o coque formado [1]. Catalisadores à base de óxido de ferro, promovidos com potássio, têm sido empregados em reações de desidrogenação [1], sendo a fase ativa constituída de ferrita de potássio [2]. A ausência de dados cinéticos dessa reação sobre catalisadores de Fe-K-Ce-Mo, atualmente os mais utilizados industrialmente, motivou o presente trabalho.

¹ Engenheiro Químico, M.Sc., Pesquisador da COPPE/UFRJ

² Engenheiro Químico, M.Sc., Prof. Assistente da UFSE.

³ Químico Industrial, Técnico da COPPE/UFRJ.

⁴ Engenheiro Químico, D.Sc., Prof. Titular da COPPE/UFRJ.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O catalisador empregado (24,8 g) foi o G-64JX (Nissan Girdler Catalyst Co.), cujas principais características são:

- composição (%peso): Fe₂O₃ (52,0), K₂CO₃ (20,0), CeO₂ (5,50), MoO₃ (1,50), MgO (11,0)
- volume de poros (cm³/g): 0,141
- superfície específica (m²/g): 5,0

Os pellets originais (3,2 x 5mm) foram moídos e a fração -10 +14 mesh Tyler ($\bar{d}_p = 1,44\text{mm}$) foi utilizada.

Etilbenzeno e água eram bombeados, nas vazões desejadas, a um vaporizador / superaquecedor e enviados a um reator tubular de leito fixo após serem diluídos a um inerte (nitrogênio). Os efluentes eram condensados e analisados por cromatografia gasosa em uma coluna capilar de sílica fundida de 50m com fase ativa de Carbowax 20M. Testes preliminares demonstraram ser desprezível a ocorrência de reação na ausência de catalisador. [3].

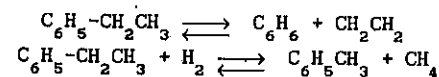
3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Tab. 3.1 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E RESULTADOS EXPERIMENTAIS, (% molar)

Nº	T °C	τ g.h/gmol	SOR peso	P _{Et} atm	α	X _B	X _T	X _E	X _S
01	560	503,4	6,34	0,03	39,0	2,284	2,392	41,62	53,70
02	560	251,7	6,34	0,03	39,0	1,395	0,9510	55,29	42,36
03	560	83,90	6,34	0,03	39,0	0,8963	0,2357	81,05	17,82
04	560	50,34	6,34	0,03	39,0	0,4147	0,1551	88,66	10,77
05	560	251,7	3,76	0,05	23,0	1,570	1,149	59,74	37,54
06	560	83,90	3,76	0,05	23,0	0,9353	0,3524	78,16	20,55
07	560	50,34	3,76	0,05	23,0	0,8280	0,1850	86,62	12,37
08	560	25,17	3,76	0,05	23,0	0,3768	0,1368	89,84	9,644
09	560	251,7	1,45	0,12	9,00	1,241	0,9803	66,93	30,85
10	560	83,90	1,45	0,12	9,00	0,6618	0,3710	79,21	19,75
11	560	50,34	1,45	0,12	9,00	0,5261	0,2477	82,90	16,33
12	560	25,17	1,45	0,12	9,00	0,3601	0,1700	87,87	11,69
13	530	503,4	3,76	0,05	23,0	1,089	0,8135	72,60	25,50
14	530	251,7	3,76	0,05	23,0	1,480	0,5906	83,92	14,01
15	530	83,90	3,76	0,05	23,0	0,3443	0,1460	91,38	8,134
16	530	50,34	3,76	0,05	23,0	0,3158	0,1107	93,07	6,507
17	590	251,7	3,76	0,05	23,0	2,278	2,337	42,14	53,24
18	590	83,90	3,76	0,05	23,0	0,9900	0,9691	55,12	42,92
19	590	50,34	3,76	0,05	23,0	0,7778	0,4674	69,23	29,52
20	590	25,17	3,76	0,05	23,0	0,4451	0,2133	84,12	15,22
21	560	419,5	3,76	0,05	23,0	1,850	1,640	55,51	41,00
22	560	419,5	1,45	0,12	9,00	1,761	1,601	62,14	34,50

Os dados experimentais foram coletados a três níveis de temperatura (530, 560 e 590 °C), de pressão parcial inicial de etilbenzeno (0,03; 0,05 e 0,12 atm) e de razões mássicas iniciais água/etilbenzeno (1,45; 3,76 e 6,34), a uma pressão total de 1,2 atm, na ausência de efeitos limitantes dos processos de transferência de massa e de calor [3]. A tabela 3.1 reúne as condições de operação do equipamento e os resultados obtidos. A análise cromatográfica dos efluentes orgânicos condensados acusou a

presença de apenas quatro componentes : etilbenzeno (E), estireno (S) e pequenas quantidades de benzeno (B) e tolueno (T), podendo os dois últimos ser produzidos através das reações:



4. MECANISMOS DE REAÇÃO E MODELAGEM CINÉTICA

Tab. 4.1. - EQUAÇÕES DA TAXA DE DESIDROGENAÇÃO
ETAPAS DOS MECANISMOS TAXA DE REAÇÃO

(a) DESIDROGENAÇÃO MOLECULAR EM 1 SÍTIOS		
.adsorção não dissociativa de E $E + \ell \rightleftharpoons E\ell$	$\frac{k_{aE}(P_E - P_S P_H / K_p)}{1 + K_E(P_S P_H / K_p) + K_S P_S}$	(IV.1)
.reação na superfície liberando H para fase gasosa, sem adsorção $E\ell \rightleftharpoons S\ell + H$	$\frac{k_1 K_E (P_E - P_S P_H / K_p)}{1 + K_E P_E + K_S P_S}$	(IV.2)
.dessorção de S $S\ell \rightleftharpoons S + \ell$	$\frac{k_{aS} K_E (P_E - P_S P_H / K_p)}{P_H (1 + K_E P_E + K_S P_S + K_H P_H)}$	(IV.3)
(b) DESIDROGENAÇÃO MOLECULAR EM 2 SÍTIOS		
.adsorção não dissociativa de E $E + \ell \rightleftharpoons E\ell$	$\frac{k_{aE}(P_E - P_S P_H / K_p)}{1 + K_E(P_S P_H / K_p) + K_S P_S + K_H P_H}$	(IV.4)
.reação na superfície (M O D E L O 2) $E\ell + \ell \rightleftharpoons S\ell + H\ell$	$\frac{k_1 K_E (P_E - P_S P_H / K_p)}{(1 + K_E P_E + K_S P_S + K_H P_H)^2}$	(IV.5)
.dessorção de S $S\ell \rightleftharpoons S + \ell$	$\frac{k_{aS} K_E (P_E - P_S P_H / K_p)}{P_H [1 + K_E P_E + K_S (P_S P_H / P_H) + K_H P_H]}$	(IV.6)
.dessorção de H $H\ell \rightleftharpoons H + \ell$	$\frac{k_{aH} K_E (P_E - P_S P_H / K_p)}{P_S [1 + K_E P_E + K_H (P_S P_H / P_S) + K_S P_S]}$	(IV.7)
(c) DESIDROGENAÇÃO ATÔMICA EM 3 SÍTIOS		
.adsorção não dissociativa de E $E + \ell \rightleftharpoons E\ell$	$\frac{k_{aE}(P_E - P_S P_H / K_p)}{1 + K_E(P_S P_H / K_p) + K_S P_S + (K_H P_H)^{1/2}}$	(IV.8)
reação na superfície (M O D E L O 3) $E\ell + 2\ell \rightleftharpoons S\ell + 2H\ell$	$\frac{k_1 K_E (P_E - P_S P_H / K_p)}{[1 + K_E P_E + K_S P_S + (K_H P_H)^{1/2}]^3}$	(IV.9)
.dessorção de S $S\ell \rightleftharpoons S + \ell$	$\frac{k_{aS} K_E (P_E - P_S P_H / K_p)}{P_H [1 + K_E P_E + K_S (P_S P_H / P_H) + (K_H P_H)^{1/2}]}$	(IV.10)
.dessorção de H $2H\ell \rightleftharpoons H + 2\ell$	$\frac{k_{aH} K_E (P_E - P_S P_H / K_p)}{P_S [1 + K_E P_E + K_S P_S + (K_H P_H / P_S)^{1/2}]^2}$	(IV.11)
(d) MODELO PSEUDO-HOMOGENEO		
	$\frac{k_1 K_E (P_E - P_S P_H / K_p)}{1 + K_E (P_E - P_S P_H / K_p)}$	(IV.12)

[*] E=etilbenzeno, S=estireno, H=hidrogenio molecular, H*=hidrogenio atomico

A tabela 4.1 lista doze expressões possíveis para a equação da taxa de reação de desidrogenação de etilbenzeno. Cada uma das expressões está relacionada a uma das etapas dos mecanismos propostos, supondo esta etapa como controladora.

As taxas iniciais de reação foram calculadas a partir de dados levantados a conversões inferiores a 12%, considerando-se o reator diferencial. O método das taxas iniciais foi aplicado, sendo as equações da tabela 4.1 submetidas a uma triagem baseada na dependência da taxa de reação com a pressão parcial inicial de etilbenzeno, P_{Eo} . A partir do formato da curva da figura 4.1, excluíram-se os modelos correspondentes a nove equações de taxa, as quais implicavam dependência linear ou de ordem zero da taxa inicial com P_{Eo} .

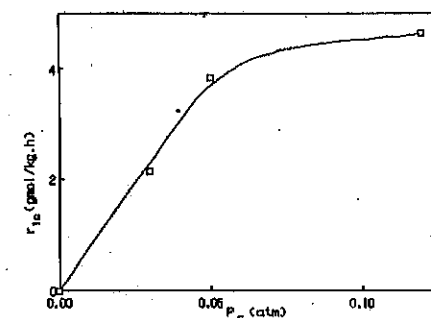


Fig. 4.1 - DEPENDÊNCIA DA TAXA INICIAL COM P_{Eo} A 833K

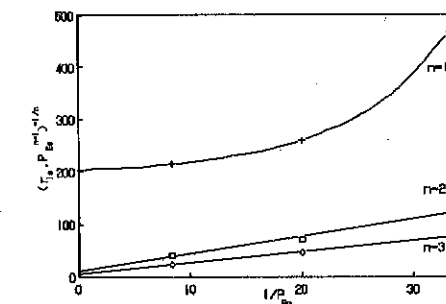


Fig. 4.2 - DISCRIMINAÇÃO ENTRE OS MECANISMOS DE REAÇÃO A 833K

As equações remanescentes - IV.2, IV.5 e IV.9 - postulam a reação na superfície como a etapa limitante da velocidade de reação e correspondem, respectivamente, aos mecanismos de Langmüir-Hinshelwood que utilizam um, dois e três sítios ativos por ciclo de reação. Reescrevendo-se estas equações para conversão zero e transformando estas expressões da taxa inicial em relações lineares nos parâmetros, obtém-se, mais genericamente, $(r_{10} P_{Eo}^{n-1})^{-1/n} = (k_1 K_E)^{-1/n} (K_E + 1/P_{Eo})$, onde n é o número de sítios ativos por ciclo de reação. A figura 4.2 plota $(r_{10} P_{Eo}^{n-1})^{-1/n}$ contra $1/P_{Eo}$ para valores de n iguais a 1, 2 e 3. As curvas n=2 e n=3 satisfazem a exigência de linearidade. Entretanto, a regressão linear dos pontos da curva n=1 não oferece um bom ajuste. Estimativas iniciais de K_E e k_1 foram obtidas a partir das retas n=2 e n=3 e foram utilizadas na estimação de parâmetros pelo método integral, a seguir.

5. ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS

O método integral foi aplicado aos dados e estimativas de máxima verossimilhança dos parâmetros das equações de taxa de reação foram obtidas pela minimização da soma

dos quadrados dos resíduos (SQR) das frações molares de estireno, tolueno e benzeno. [9]

$$SQR = \sum_{i=1}^n \sum_{j=S,T,B} (x_{j,obs} - x_{j,est})^2 \quad , \quad j=S,T,B \quad , \quad n = n^{\circ} \text{ experimentos}$$

As equações da continuidade para os componentes de referência são,

$$dx_S/d\tau = r_1 \quad ; \quad dx_T/d\tau = r_2 \quad ; \quad dx_B/d\tau = r_3$$

Todos os experimentos foram realizados com alimentação de etilbenzeno isenta dos produtos - hidrogênio e estireno - e por isso as pressões parciais de hidrogênio e estireno são aproximadamente iguais. Em consequência disto, os termos $K_H P_H$ e $K_S P_S$ no denominador das expressões de taxa, foram agrupados no termo $(K_S + K_H) \cdot P_S = K_{SH} P_S$.

Tab. 5.1 - EXPRESSÕES DAS TAXAS DE FORMAÇÃO DE TOLUENO E BENZENO

M E C A N I S M O	UNIMOLECULAR	BIMOLECULAR	PSEUDO-HOMOGENEO
TOLUENO (r_2)	$\frac{k_2 K_E P_E P_H}{1 + K_E P_E + K_{SH} P_S}$	$\frac{k_2 K_E P_E P_H}{(1 + K_E P_E + K_{SH} P_S)^2}$	$k_2 K_E P_E P_H$
BENZENO (r_3)	$\frac{k_3 K_E P_E}{1 + K_E P_E + K_{SH} P_S}$	$\frac{k_3 K_E P_E}{(1 + K_E P_E + K_{SH} P_S)^2}$	$k_3 K_E P_E$

O modelo pseudo-homogêneo e os mecanismos unimolecular e bimolecular, que postulam a reação na superfície como etapa controladora, também foram testados para as reações de formação de benzeno e tolueno. As expressões das taxas dessas reações estão listadas na tabela 5.1 em função do mecanismo proposto. A aplicação dos testes F e t, às estimativas obtidas, indicou o modelo correspondente ao mecanismo bimolecular como a representação mais conveniente das reações de formação de tolueno e de benzeno dentre os modelos pesquisados.

O teste t aplicado às estimativas dos parâmetros k_1 , k_2 , k_3 , K_E e K_H do modelo 3, forneceu valores menores que o tabelado, indicando que estas estimativas não são estatisticamente significativas e o teste F, utilizado para comparar os resultados dos modelos 2 e 3, demonstrou que estes modelos são significativamente diferentes. Assim, o modelo 2, que apresentou a menor função objetivo, foi considerado a melhor representação do sistema dentre os modelos pesquisados.

O efeito da temperatura foi equacionado substituindo os parâmetros da equação IV.5 - K_E , K_{SH} , k_1 , k_2 e k_3 - correspondente ao modelo 2, pelas expressões exponenciais de Arrhenius. De forma a acelerar a convergência do procedimento de minimização da função objetivo, as constantes cinéticas e de adsorção foram reparametrizadas de acordo com as equações V.1 e V.2, com uma temperatura de referência, T_r , escolhida como a média entre as três temperaturas de operação, $T_r = 833K$.

EXPRESSÕES DE ARRHENIUS

$$k_i = \exp(F_i - E_i/RT) \quad , \quad i = 1, 2, 3$$

$$K_j = \exp(\Delta S_j^{\circ}/R - \Delta H_j^{\circ}/RT) \quad , \quad j = E, SH$$

Definindo a_i e A_j ,

$$a_i = \exp(F_i - E_i/RT_r) \quad , \quad i = 1, 2, 3$$

$$A_j = \exp(\Delta S_j^{\circ}/R - \Delta H_j^{\circ}/RT_r) \quad , \quad j = E, SH$$

e substituindo as expressões de a_i e A_j nas expressões de Arrhenius,

$$k_i = a_i \exp(-(E_i/R) \cdot (1/T - 1/T_r)) \quad (V.1)$$

$$K_j = A_j \exp[-(\Delta H_j^{\circ}/R) \cdot (1/T - 1/T_r)] \quad (V.2)$$

a taxa da reação de desidrogenação passa a ser expressa em termos das equações a seguir, de acordo com o modelo 2,

$$r_1 = \frac{a_1 A_E \cdot \exp\left[-\frac{(E_1 + \Delta H_E)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right] \cdot (P_E - P_S P_H / K_P)}{\left[1 + A_E P_E \exp\left[-\frac{\Delta H_E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right] + A_{SH} P_S \exp\left[-\frac{\Delta H_{SH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right]\right]^2}$$

Procedimento similar foi desenvolvido para as taxas de formação de tolueno (r_2) e benzeno (r_3), resultando nas equações abaixo,

$$r_2 = \frac{a_2 A_E \cdot \exp\left[-\frac{(E_2 + \Delta H_E)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right] \cdot P_E P_H}{\left[1 + A_E P_E \exp\left[-\frac{\Delta H_E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right] + A_{SH} P_S \exp\left[-\frac{\Delta H_{SH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right]\right]^2}$$

$$r_3 = \frac{a_3 A_E \cdot \exp\left[-\frac{(E_3 + \Delta H_E)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right] \cdot P_E}{\left[1 + A_E P_E \exp\left[-\frac{\Delta H_E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right] + A_{SH} P_S \exp\left[-\frac{\Delta H_{SH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right]\right]^2}$$

As equações anteriores, em função da temperatura, foram implementadas na rotina computacional, sendo a estimação dos parâmetros baseada num total de 22 experimentos realizados a 803, 833 e 863K. Os resultados da regressão se encontram listados na tabela 5.2. As estimativas das constantes cinéticas e de adsorção são fisicamente consistentes, porém, as estimativas dos parâmetros ΔS_{SH}° e ΔH_{SH}° são estatisticamente pouco significativas devido à forte correlação existente entre estes dois parâmetros e ao número relativamente limitado de experimentos, 22 no total.

Tab.5.2 -ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS, DESVIOS E VALORES DE t PARA O MODELO 2 *

	F ₁	F ₂	F ₃	ΔS _E ^o	ΔS _{SH} ^o	E ₁	E ₂	E ₃	ΔH _E ^o	ΔH _{SH} ^o
θ	39,41	44,61	31,93	-50,85	-15,00	71,50	78,48	64,41	-46,24	-20,1
s	5,840	23,21	17,27	15,46	17,52	9,545	38,88	28,70	12,74	14,6
t	6,748	1,922	1,849	3,289	0,8562	7,491	2,019	2,244	3,630	1,37

[*] F₁ adimensional; ΔS_E^o em cal/gmol.K; E₁ e ΔH_E^o em kcal/gmol; t_{0,05} = 1,677

As fig. 5.1 a 5.5 ilustram o ajuste do modelo 2 aos pontos experimentais.

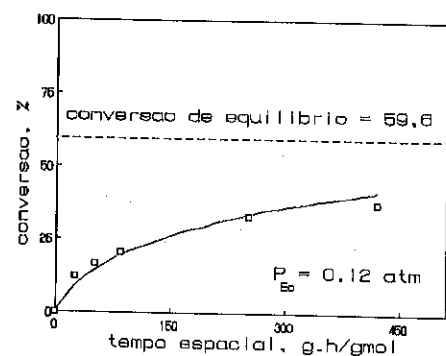


Fig.5.1 - VARIACÃO DA CONVERSÃO COM O TEMPO ESPACIAL A 833K; α = 9,00 SOR = 1,45

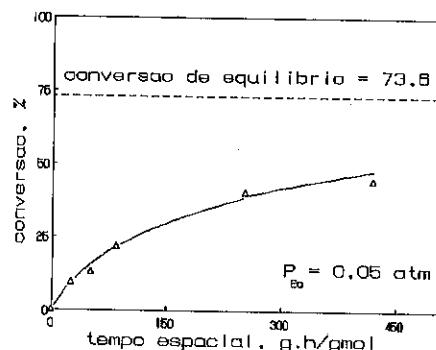


Fig.5.2 - VARIACÃO DA CONVERSÃO COM O TEMPO ESPACIAL A 833K; α = 23,0 SOR = 3,76

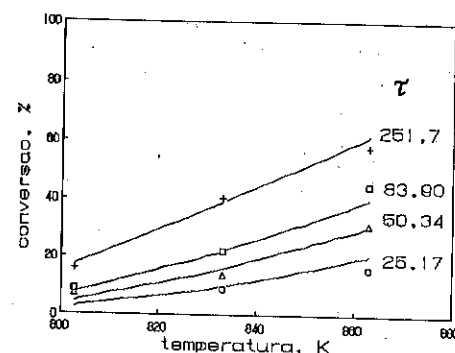


Fig.5.3 - VARIACÃO DA CONVERSÃO COM A TEMPERATURA; P_{E0} = 0,05 atm; α = 23,0 SOR = 3,76; τ em g.h/gmol

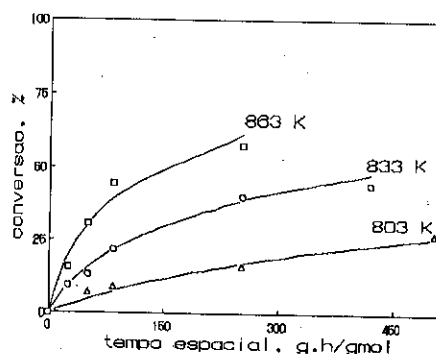


Fig.5.4 - VARIACÃO DA CONVERSÃO COM O TEMPO ESPACIAL P_{E0} = 0,05atm; α = 23,0 SOR = 3,76

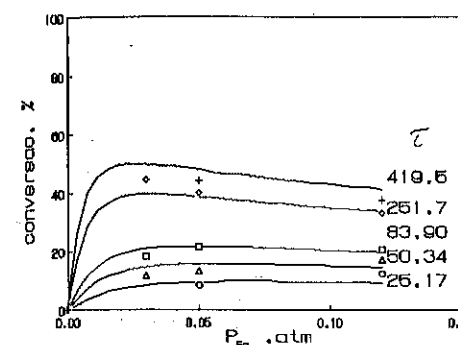


Fig.5.5 - VARIACÃO DA CONVERSÃO COM P_{E0} A 833K; α = 23,0; SOR = 3,76

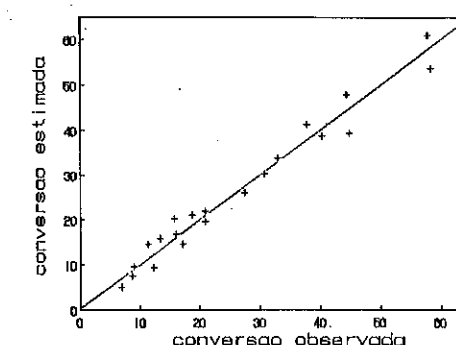


Fig.5.6 - CONVERSÃO ESTIMADA PELO MODELO VERSUS CONVERSÃO OBSERVADA

A figura 5.6 ilustra a dispersão entre as conversões observadas e as estimadas pelo modelo 2. A concentração dos pontos próxima à reta identidade e a ausência de desvios sistemáticos, evidenciam um bom ajuste do modelo.

6. CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA DAS ESTIMATIVAS

Modelos mecanísticos requerem que as constantes de adsorção tenham significado físico. Para garantir isso, foram desenvolvidos [4], para os modelos de Langmür-Hinshelwood, critérios termodinâmicos que fornecem informações a respeito da significância física das constantes de equilíbrio de adsorção.

Define-se a variação de entropia que ocorre no processo de adsorção do componente j como,

$$\Delta S_{a,j}^o = S_{a,j}^o - S_{g,j}^o$$

onde S_{a,j}^o é a entropia padrão do componente j, correspondendo ao estado de adsorção cobrindo metade da monocamada [4] e S_{g,j}^o é a entropia padrão na fase gasosa a 1 atm. Os valores - conservativos - de S_{g,j}^o a 298 K para o etilbenzeno e o estireno [3] são 61,0 e 82,5 cal/gmol.K, respectivamente. ΔS_{a,j}^o têm de satisfazer os seguintes critérios [4]:

- (a) 0 < -ΔS_{a,j}^o < S_{g,j}^o
- (b) 10 < -ΔS_{a,j}^o < 12,2 - 0,0014 ΔH_{a,j}^o

Os valores estimados para as variações de entropia e entalpia de adsorção do etilbenzeno satisfazem estes critérios. Admitindo-se a aproximação sugerida nas referências [2], [5], [6], [7], e [8] nas quais K_H << K_S, então K_{SH} = K_S + K_H ≈ K_S e conseqüentemente ΔS_{SH}^o ≈ ΔS_S^o e ΔH_{SH}^o ≈ ΔH_S^o. Assim, os critérios (a) e (b) acima também estão atendidos pelas estimativas de ΔS_{SH}^o.

7. CONCLUSÕES

No estudo da cinética da reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno, observou-se que o modelo de Langmür-Hinshellwood correspondente ao mecanismo bimolecular, representa adequadamente os resultados experimentais, sendo a reação na superfície a etapa controladora da velocidade de reação.

Os parâmetros obtidos apresentaram valores estatisticamente significativos e consistência termodinâmica.

NOTAÇÃO

a_j = fator préexponencial da reação j , $j=1,2,3$, reparametrizado
 A_i = fator préexponencial de adsorção do componente i , reparametrizado
 E_j = energia de ativação da reação j , $j=1,2,3$, kcal/gmol
 F_j = fator de frequência da reação j , $j=1,2,3$, adimensional
 F = teste de Fischer = $(SQR)_1 / (SQR)_2$, adimensional
 ΔH_i^0 = variação da entalpia durante a adsorção do componente i , kcal/gmol
 k_{a1} = constante de adsorção do componente 1 , $\text{gmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{atm}^{-1}$
 k_j = $\exp(F_j - E_j/RT)$ = constante cinética da reação j , $j=1,2,3$ em $\text{gmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$
 K_i = $\exp(\Delta S_i^0/R - \Delta H_i^0/RT)$ = constante de equilíbrio de adsorção do componente i , atm^{-1}
 K_p = constante de equilíbrio termodinâmico da reação de desidrogenação, atm
 ℓ = sítio ativo livre
 n = número de sítios ativos por ciclo de reação
 P_i = pressão parcial do componente i , atm
 r_i = taxa de velocidade da reação i , $i=1,2,3$, $\text{gmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$
 ΔS_i^0 = variação de entropia de adsorção do componente i , $\text{cal.gmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 SOR = "steam to oil rate" = razão mássica água/etilbenzeno, adimensional
 SQR = função objetivo, soma dos quadrados dos resíduos, adimensional
 t = teste de Student = $\hat{\theta}/s$, adimensional
 x_i = fração molar do componente i na corrente de aromáticos, adimensional
 α = razão molar inerte:etilbenzeno, adimensional
 $\hat{\theta}$ = estimativa do parâmetro θ
 τ = tempo espacial, g.h/gmol

SUBSCRITOS

o = inicial	E_e = etilbenzeno
1 = reação de formação de estireno	H = hidrogênio atômico
2 = reação de formação de tolueno	H = hidrogênio molecular
3 = reação de formação de benzeno	s = estireno
B = benzeno	t = tolueno

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEE, E. H. Iron oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of steam. *Catalysis Rev.*, **8**(2):285-305, 1973.

- [2] HIRANO, T. Roles of K-promoted Fe oxide catalyst for dehydrogenation ethylbenzene. *App. Catal.*, **26**:65-79, 1986.
- [3] CAVALIÈRE, M. Estudo cinético da reação de desidrogenação de etilbenzeno. Tese de mestrado, COPPE/UFRJ, 1992.
- [4] VANNICE, M. A. et alii. Entropies of adsorption in heterogeneous catalytic reactions. *J. Catal.*, **56**:358-362, 1979.
- [5] CARRA, S. e FORNI, L. Kinetics of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *I&EC Proc. Des. Dev.*, **44**(3):281-285, 1965.
- [6] LEBEDEV, N. et alii. Mechanism and kinetics of ethylbenzene dehydrogenation and by-product formation. *Kinet. Catal.*, **18**(6), 1177-82, 1977.
- [7] COCKROFT, C. S. Investigation of a thermally regenerative reactor system. Ph.D. Thesis, University of Leeds, 1976.
- [8] HEYNEN, H. W. e VAN DER BAAN, H. S. The catalytic dehydrogenation of ethylbenzene and cumene over catalyst containing uranium oxide. *J.Catal.*, **34**:167-174, 1974.
- [9] PROGRAMA DE ENGENHARIA QUÍMICA / COPPE / UFRJ. Um pacote computacional para estimação de parâmetros, 1991.

AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE HTS DOPADOS COM ALUMÍNIO OU CROMO

.Joseina Moutinho Tavares de Souza¹.Maria do Carmo Rangel²

RESUMO

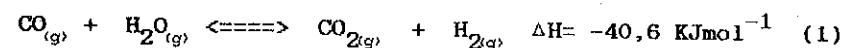
Foi feito um estudo comparativo do efeito promotor do alumínio e do cromo, em catalisadores usados na conversão de monóxido de carbono a altas temperaturas (HTS). Observou-se que ambos os metais são eficientes em inibir a cristalização e a sinterização, dependendo da razão ferro/dopante e da temperatura de calcinação dos sólidos. Os catalisadores dopados apresentaram desempenhos semelhantes, mas o material contendo alumínio apresentou área específica maior que a amostra contendo cromo, nas condições da reação de HTS. Portanto, o uso do alumínio nesses catalisadores pode evitar o declínio da atividade catalítica, frequentemente observada nos processos industriais.

ABSTRACT

This work compares the use of aluminum and chromium, as structural promotor, in high temperature shift (HTS) catalysts. Both metal show ability in preventing crystallization and sintering, depending on the iron/dopant ratio and on the calcination temperature of the solids. Aluminum- and chromium-promoted samples showed similar activities, but surface area of the aluminum-doped material was higher than those of the chromium-doped solid, under the reaction conditions. Therefore, aluminum may be a convenient promotor for HTS catalysts, preventing the decay in catalytic activity usually noted in industrial processes.

1. INTRODUÇÃO

A oxidação do monóxido de carbono com vapor d'água:



é usada em diversos processos industriais, incluindo a produção de hidrogênio, a síntese de amônia e a purificação de gases (1-3). A reação também tem se mostrado promissora em processos de hidrogenação, em particular naqueles envolvendo o carvão (4). A maior parte das plantas modernas de amônia utiliza essa reação para a remoção do

¹Bacharel em Química, aluna do curso de mestrado do Inst.de Química-UFBA

²Doutor em Química, Professor Adjunto, Instituto de Química-UFBA

monóxido de carbono do gás de síntese e para gerar quantidades significativas de hidrogênio (2,3).

A reação é reversível e moderadamente exotérmica, sendo favorecida por baixas temperaturas e excesso de vapor. Entretanto, são necessárias altas temperaturas para se obter velocidades de reação economicamente viáveis. Por isso, na maior parte das plantas industriais, a oxidação do monóxido de carbono é conduzida em dois estágios: o primeiro deles exige temperaturas superiores a 350°C ("high temperature shift", HTS); o segundo é conduzido a temperaturas inferiores a 200°C ("low temperature shift", LTS).

A altas temperaturas (HTS) essa reação é tipicamente conduzida sobre um leito catalítico de óxido de ferro dopado com cromia. Sob as condições operacionais, a fase estável do ferro é a magnetita (Fe₃O₄), que é a fase ativa. O óxido de cromo atua como promotor estrutural, inibindo a sinterização do sólido (3).

Os catalisadores de HTS são disponíveis comercialmente na forma de hematita (Fe₂O₃) e são reduzidos a magnetita (Fe₃O₄) *in situ*, usando vapor d'água e gás de processo (uma mistura de CO, H₂, CO₂, CH₄ e Ar). Grandes quantidades de vapor d'água são usadas em processos industriais, para evitar a formação do ferro metálico, que leva ao depósito de carbono e produção de hidrocarbonetos (1,2).

Os catalisadores à base de óxido de ferro e de cromo, usados industrialmente na reação de HTS, apresentam alta estabilidade, sendo resistentes à sinterização e a vários venenos (1-3). Entretanto, esse sólido apresenta um declínio na atividade catalítica, ao longo da sua vida útil e que é atribuída à perda de área específica (5).

Neste trabalho, se fez um estudo comparativo do efeito promotor do cromo e do alumínio em catalisadores de HTS. É conhecido (6) que o alumínio inibe o processo de sinterização e cristalização da magnetita, obtida por aquecimento de hidroxoacetatos de ferro III. Sabe-se também que a alumina (Al₂O₃) é um agente anti-sinterizante eficiente (8). Isto torna o uso do alumínio particularmente atrativo, uma vez que o material, contendo esse metal, poderia apresentar um menor declínio na atividade catalítica, durante a sua vida útil.

O estudo foi conduzido preparando-se três séries de sólidos, duas delas contendo alumínio ou cromo, como dopantes, e a outra isenta de qualquer metal. Em cada série, seguiu-se um planejamento fatorial de duas variáveis em dois níveis (Fe/metal dopante= 5 e 11; temperatura de

calcinação= 430 e 810°C). Os materiais obtidos foram caracterizados por análise elementar, difração de raios-X, medida de área específica e de porosidade, análise térmica (DSC e TGA), microscopia eletrônica de varredura e microsonda eletrônica de raios-X. O desempenho dos sólidos foi avaliado em teste microcatalítico, operando a 370°C e pressão atmosférica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os catalisadores foram preparados de acordo com um planejamento fatorial de duas variáveis em dois níveis (ferro/metal dopante= 5 e 11; temperatura de calcinação= 430 e 810°C).

Na preparação dos precursores, soluções de nitrato de ferro e de nitrato de alumínio (ou cromo) foram misturadas e hidrolisadas com hidróxido de amônio 25%. Após agitação por 15 minutos, o sistema foi centrifugado (2000 rpm, 5 min), lavado com água e novamente centrifugado. Foram efetuadas seis lavagens para garantir a completa remoção do nitrato. O gel obtido foi seco em estufa a 120°C. Amostras isentas de qualquer dopante foram preparadas pelo mesmo procedimento.

Os sólidos assim obtidos foram calcinados ao ar, a 430° e 810°C e caracterizados por diversas técnicas.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando-se um aparelho Shimadzu, modelo XD3A e radiação $\text{CuK}\alpha$, gerada a 30KV e 20mA. A distribuição do volume de poros foi determinada através de um porosímetro Micromeritic, modelo Auto Pore II 9220. Nas medidas da área específica, usou-se um instrumento CG 2000, que baseia-se em técnicas de adsorção física de nitrogênio. As amostras foram previamente ativadas em duas condições: (i) a 120°C, sob fluxo de nitrogênio (100 ml/min) durante uma hora ou (ii) a 350°C, durante uma hora, usando-se uma mistura (100 ml/min) de composição próxima à do gás de processo, usado industrialmente na reação de HTS (50% H_2/N_2). Os teores de Fe(II) e Fe(total) foram determinados por titulação com dicromato de potássio (8) e a determinação de alumínio foi feita através de um espectrômetro de plasma Jarrell-HSH, modelo 800. As análises de cromo foram feitas por oxidação do Cr^{+3} a cromato, seguida da adição de sulfato ferroso amoniacal e titulação do excesso de Fe(II) com dicromato de potássio (9). As microanálises e os estudos com microscopia eletrônica de varredura foram conduzidos numa microsonda Noran, acoplada a um

microscópio Jeol JSM-T 300, operando entre 20 e 30 KV. Os termogramas (DSC e TGA) foram obtidos com o auxílio de um analisador DuPont, mod.9900, com velocidade de aquecimento de 10 graus/min e fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 100 ml/min. O desempenho dos catalisadores foi avaliado em teste microcatalítico, operando à pressão atmosférica e 370°C. O arranjo experimental consistiu basicamente de um reator de leito fixo, um forno, um saturador para o ajuste adequado da relação vapor-gás e um cromatógrafo para a análise dos produtos gasosos. Foi utilizado um cromatógrafo HP 2 modelo 5890, com detector de condutividade térmica, usando hidrogênio como gás de arraste. Como mistura reacional, foi usado gás de processo industrial, uma mistura de CO , CO_2 , N_2 e H_2 , fornecida pela Nitrofértil- Fertilizantes Nitrogenados S.A., Camaçari, Ba.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios-X

As distâncias interplanares (d), calculadas a partir dos difratogramas de raios-X, mostraram que foram obtidas hematitas em todos os casos, com exceção da amostra com $\text{Fe}/\text{Al}= 5$ e calcinada a 430°C. A tabela 1 mostra os valores de d de amostras de óxido de ferro puro ou dopado com alumínio ou cromo, com razão ferro/dopante= 11 e calcinadas a 430°C.

Tabela 1. Distâncias interplanares de óxido de ferro puro ou dopado com alumínio ou cromo, obtido por calcinação a 430°C.

d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
Hematita (10)	Óxido de ferro	Fe/Al=11	Fe/Cr=11
3,66	3,69	3,67	4,07
2,69	2,70	2,70	2,79
2,51	2,52	2,51	2,44
2,20	2,24	2,21	2,03
1,83	1,84	1,84	1,86
1,69	1,63	1,69	1,63

As hematitas obtidas apresentaram diferentes graus de cristalinidade, em função do teor do dopante e da temperatura de calcinação, como é ilustrado, na Figura 1, em amostras contendo alumínio. Observou-se que os sólidos se tornaram mais cristalinos com o aumento da temperatura e a diminuição da razão Fe/Al. Os materiais contendo cromo mostraram o mesmo comportamento.

Os sólidos dopados foram menos cristalinos que os puros, indicando que os íons Al^{+3} e Cr^{+3} inibem a cristalização da hematita.

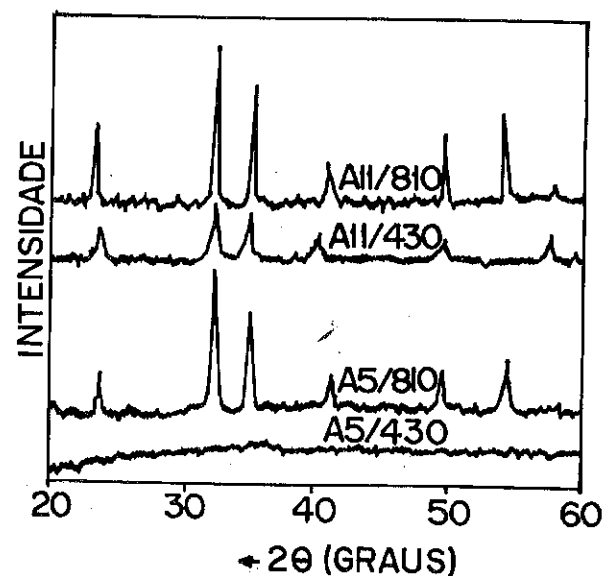


Figura 1. Difratogramas de raios-X de (hidr)óxidos de ferro contendo alumínio. O número após a letra "A" indica a relação Fe/Al e o número após a barra, a temperatura de calcinação.

Área Específica

As áreas específicas dos sólidos obtidos estão indicadas na Tabela 2. Com exceção dos materiais com razão ferro/dopante= 11, e calcinados a $430^{\circ}C$, as amostras dopadas com alumínio apresentaram áreas específicas maiores do que os demais sólidos.

Considerando a área específica como variável dependente e a razão

Tabela 2. Áreas específicas de óxidos de ferro puros ou dopados com alumínio ou cromo

Fe/M	Temperatura de Calcinação ($^{\circ}C$)	Área Específica (m^2/g)		
		M=Al	M=Cr	Puro
11	430	64	99	—
11	810	14	7	—
5	430	198	91	—
5	810	25	6	—
—	430	—	—	63
—	810	—	—	7

ferro/dopante e a temperatura de calcinação, como variáveis independentes, a análise dos experimentos fatoriais, pelo método de Yates (11), levou aos seguintes modelos:

$$S_g (m^2/g) = 61,5 - 50,8 x_A + 31,2 x_B - 25,8 x_A x_B \quad (\text{Amostras contendo alumínio})$$

$$S_g (m^2/g) = 50,7 - 44,2 x_A - 2,25 x_B + 1,75 x_A x_B \quad (\text{Amostras contendo cromo})$$

onde: $x_A = (\text{Valor interpolado} - 820) / 190 \quad (^{\circ}C)$
 $x_B = (\text{Valor interpolado} - 8) / 3 \quad (\text{Fe/dopante})$

Pode-se concluir, portanto, que a área específica diminui com o aumento da temperatura e varia com a relação ferro/dopante, dependendo da natureza do dopante. Esta última variável tem um efeito mais significativo nas amostras contendo alumínio, enquanto o efeito da temperatura é aproximadamente o mesmo nos dois casos. A interação dos dois efeitos produz uma variação na área específica, que depende da natureza do dopante.

As áreas específicas das amostras de óxido de ferro, reduzidas sob $50\% H_2/N_2$, são mostradas na Tabela 3. Observou-se que, com exceção da amostra com razão ferro/dopante=11, e calcinada a $430^{\circ}C$, o alumínio conduz à formação de sólidos de maiores áreas específicas, sob condições

similares aquelas da reação de HTS, em relação aos materiais contendo cromo.

Tabela 3. Áreas específicas de óxidos de ferro dopados com alumínio ou cromo, previamente reduzidos com uma mistura H_2/N_2 50%, a $350^\circ C$, durante uma hora

Fe/M	Temperatura de Calcinação ($^\circ C$)	Área específica (m^2/g)	
		M=Al	M=Cr
11	430	91	50
11	810	11	6
5	430	149	63
5	810	21	7

Análise Térmica

Os termogramas DSC dos precursores (hidróxidos de ferro puros ou mistos) com razão ferro/dopante= 11, apresentaram um pico exotérmico acima de $400^\circ C$, atribuído à formação da hematita (12). Devido à presença dos dopantes, esses picos foram deslocados para temperaturas mais altas, indicando que esse processo é dificultado. Esse efeito é mais acentuado na amostra contendo alumínio.

Tabela 4. Temperaturas de formação de hematita, obtidas a partir de termogramas DSC de hidróxidos de ferro puros dopados com alumínio ou cromo.

Razão ferro/dopante	Temperatura ($^\circ C$)
Fe/Al=11	546
Fe/Cr=11	493
Sem dopante	452

Medidas de Porosidade

A partir das medidas de porosidade, observou-se que os óxidos de ferro puros apresentaram macroporosidade, possuindo 95% dos poros maiores que 2500 Å, independente da temperatura. Devido à presença do alumínio ou cromo, a distribuição do tamanho de poros foi deslocada para a região de mesoporos, sendo o perfil dessa distribuição, dependente da natureza e do teor desses dopantes. Os materiais com razão ferro/dopante= 11, e aquecidos a $430^\circ C$, apresentaram 65 a 70% dos poros na região de mesoporos (30 a 500 Å), que é a faixa mais adequada à reação de HTS (13).

Microsonda Eletrônica de Raios-X

Os resultados de microanálise indicaram uma distribuição não uniforme do alumínio na hematita e uma concentração desse metal na superfície da partícula.

Medidas de Atividade Catalítica

As atividades catalíticas dos sólidos obtidos, medidas a $370^\circ C$ e pressão atmosférica, são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5. Atividade catalítica de óxidos de ferro puros ou associados a alumínio ou cromo e razão Fe(II)/Fe(III) desses sólidos, determinada após teste catalítico

Fe/M	Temperatura de Calcinação ($^\circ C$)	Atividade Catalítica $\times 10^4$ (mol/g.h)			Fe(II)/Fe(III)		
		M=Al	M=Cr	Puro	M=Al	M=Cr	Puro
11	430	11	12	—	0,12	0,14	—
11	810	1	3	—	0,03	0,01	—
5	430	6	5	—	0,04	—	—
5	810	0,0	1	—	0,02	—	—
Puro	430	—	—	10	—	—	0,07

Analisando os experimentos fatoriais, obtiveram-se as seguintes expressões para a atividade catalítica:

$$a \cdot 10^4 \text{ (mol/g.h)} = 4,2 - 3,5 x_A - 2,0 x_B + 1,4 x_A x_B \quad (\text{Amostras contendo alumínio})$$

$$a \cdot 10^4 \text{ (mol/g.h)} = 10,9 - 5,6 x_A - 2,9 x_B - 1,6 x_A x_B \quad (\text{Amostras contendo cromo})$$

Os modelos obtidos indicam que o aumento da temperatura de calcinação, ou da razão ferro/dopante, leva a uma diminuição na atividade catalítica. Entretanto, o efeito interativo dessas variáveis depende da natureza dos dopantes.

Os catalisadores mais ativos possuem os valores mais altos da relação Fe(II)/Fe(III).

4. CONCLUSÕES

Os sólidos obtidos apresentaram diferentes características, em função da natureza e da quantidade dos dopantes, provavelmente devido às diferentes labilidades dos óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e cromo. Os íons Al^{+3} e Cr^{+3} conferem maior rigidez às cadeias mistas de hidróxido de ferro, diminuindo a mobilidade das espécies para reagir, sinterizar ou cristalizar. No caso do íon Al^{+3} , isso pode ser atribuído à sua maior relação carga/raio, em relação à do Fe^{+3} , enquanto no caso do íon Cr^{+3} isto se deve provavelmente à alta estabilização pelo campo cristalino desse íon, em simetria octaédrica (14). Esses efeitos dependem do teor de dopantes, possivelmente devido à sua distribuição heterogênea no sólido, levando à separação de fases em microrregiões do material.

Os sólidos com razão ferro/dopante= 11, e calcinados a $430^\circ C$, apresentaram maiores atividades catalíticas. Esses materiais apresentaram estrutura porosa adequada à reação de HTS, altas áreas específicas e os mais altos valores da relação Fe(II)/Fe(III). Entretanto, a amostra contendo alumínio apresentou área específica mais alta, nas condições da reação, indicando que esse sólido constitui uma alternativa conveniente, como catalisador de HTS, já que ele pode apresentar menor desativação, devido à sinterização, frequentemente observada nos processos industriais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BOHLBRO, H. An Investigation on Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide Based Catalysts. Copenhagen. Haldor Topsøe Research Laboratory. 1969. p.9.
- (2) CAMPBELL, J.S. *et alii*. Removal of Carbon Monoxide, *Catalyst Handbook*. London. Wolfe Scientific Books. 1970. p. 97.
- (3) NEWSOME, D.S. The Water Shift-Gas Reaction. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 21(2):275-318 (1980).
- (4) APPELL, H. R. *et alii*. *Chem. Ind.*, 47:1703 (1969). *apud* ref.(3).
- (5) CHINCHEN, G.C. *et alii*. Water-Gas Shift Reaction over an Iron Oxide/Chromium Oxide Catalyst.II: Stability of Activity. *Applied Catalysis*. 12: 89-96 (1984).
- (6) RANGEL, M. C. & GALEMBECK, F. Magnetite Formation on Silica and Alumina. No prelo.
- (7) BORGHARD, W.S. & BOUDART, M. The Textural Promotion of Metallic Iron by Alumina. *J. Catal.* 80: 194 (1983).
- (8) VOGEL, A. *et alii*. *Análise Titrimétrica, Análise Inorgânica Quantitativa*. 4^a ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan S.A. 1987. Cap. X. pags. 268, 560
- (9) BENNETT, H. & REED, R. Analysis of Chrome-bearing Materials, *Chemical Methods of Silicate Analysis. A Handbook*. London. Academic Press. 1971. cap.12.p.129.
- (10) Ficha ASTM n^o 13 534
- (11) BOX, G. E.P.; HUNTER, W.G. & HUNTER, J.S. *Statistic for Experimenters*. New York. John Wiley and Sons. 1978.
- (12) MACKENZIE, R. C. & BERGGREN, G. *Oxides and Hydroxides of Higher-Valency Elements*. Differential Thermal Analysis. London. Academic Press. 1970. vol.1. ch.9. p. 272.
- (13) DATTA, N.C. *et alii*. Statistical Evaluation of Significant Pore Range for High-Temperature Shift Catalyst Activity. *Proc. Natl. Symp. Catal.*, 4th. 1978. p.226-43.
- (14) LIVAGE, J., HENRY, M. & SANCHEZ, C. Sol-gel Chemistry of Transition Metal Oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 8(4): 259 (1988).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Fernando Galembek, a Mauro Pereira e à Nitrofértil- Fertilizantes Nitrogenados S.A. pelo apoio recebido.

PLANEJAMENTO SEQUENCIAL DE EXPERIMENTOS PARA
A DISCRIMINAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS

- Javier Eduardo Meza Robayo¹
- Everaldo Cesar da Costa Araujo²
- José Maria Corrêa Bueno³

RESUMO

Com o objetivo de discriminar expressões cinéticas estudou-se a desidrogenação do 2-butanol a metil-etil-cetona com um catalisador comercial de óxido de zinco. Foi utilizado um reator tubular de leito fixo, isotérmico, efetuando-se medidas de conversão de 2-butanol em função da pressão do sistema, fator tempo e composição de alimentação. Visando a redução do esforço experimental, implementou-se um planejamento sequencial de experimentos, baseado nas seguintes etapas: obtenção de dados experimentais iniciais, estimativa dos parâmetros de cada modelo cinético, planejamento das condições experimentais do próximo ensaio e discriminação dos modelos. Foram testados oito modelos e foi possível concluir-se a discriminação após 12 experimentos planejados.

ABSTRACT

The dehydrogenation of 2-butanol to methyl-ethyl-ketone on a commercial zinc oxide catalyst was studied in order to discriminate kinetic expressions. Data of 2-butanol conversion as a function of system pressure, time factor and feed composition were obtained in an isothermic, fixed bed tubular reactor. In order to reduce the experimental work, a sequential design of experiments, which includes the following steps, was used: obtaintion of preliminary experimental data, estimation of kinetic parameters for each model, design of the conditions for the next experiment and model discrimination. Eight models were tested and it was possible to conclude the discrimination after 12 designed experiments.

1. INTRODUÇÃO

Para o projeto e otimização de reatores químicos heterogêneos é indispensável dispor de equações que descrevam satisfatoriamente, tanto os processos de transporte de massa e calor, assim como a cinética da reação em questão.

¹ Aluno de graduação do curso de Engenharia Química-UFSCar

² Mestre em Engenharia, Professor Assistente do DEQ-UFSCar

³ Doutor em Engenharia, Professor Adjunto do DEQ-UFSCar

O estabelecimento de uma equação cinética envolve duas etapas fundamentais: discriminação entre os vários modelos cinéticos, derivados de mecanismos de reação diferentes ou de mecanismos com etapas controladoras diferentes; e estimativa precisa dos parâmetros cinéticos (coeficientes de velocidade e coeficientes de adsorção) do modelo escolhido anteriormente.

Tradicionalmente, a discriminação de modelos e a estimativa de parâmetros têm sido efetuadas com técnicas baseadas em dados experimentais já existentes (técnicas a posteriori). Entretanto, os estudos cinéticos são comumente deficientes no seu planejamento, o que gera dados experimentais inadequados.

Nos últimos anos, tem-se procurado técnicas para otimizar a discriminação de modelos e a estimativa de parâmetros, com base em experimentos planejados especificamente para tais propósitos, levando a uma diminuição do esforço experimental.

Uma das alternativas surgidas é o planejamento sequencial de experimentos, no qual cada experimento é planejado somente após o previo ter sido realizado e todos os dados disponíveis terem sido analisados. Desta forma, o experimento planejado é ótimo para discriminação de modelos ou para estimativa de parâmetros.

Um planejamento sequencial para discriminação de modelos compreende dois critérios: o critério de planejamento, o qual seleciona o valor das variáveis independentes (dentro de uma malha de pontos operacionais previamente determinada) para o próximo experimento com base nas informações disponíveis, e o critério de discriminação, o qual testa a adequação dos diferentes modelos aos dados experimentais obtidos.

Os dois critérios são inseridos em um ciclo, o qual também inclui uma etapa de reestimativa dos parâmetros cinéticos de todos os modelos rivais. O ciclo se inicia após ter sido feito um ajuste preliminar dos parâmetros de cada modelo, utilizando-se um número mínimo suficiente de pontos experimentais escolhidos arbitrariamente.

O objetivo deste trabalho foi o de encontrar uma equação cinética que represente a formação da metil-etil-cetona a partir da desidrogenação do 2-butanol, em fase gasosa, empregando óxido de zinco como catalisador e utilizando um planejamento sequencial de experimentos para discriminar modelos rivais. Os dados cinéticos foram obtidos em um reator tubular ideal de leito fixo, operando na forma

integral.

A reação foi escolhida por ser a metil-etil-cetona um produto de interesse industrial crescente no Brasil, especialmente para aplicações como solvente, em substituição ao tradicional acetato de etila.

A reação pode ser representada pela equação global: $A \leftrightarrow K + H$. Uma revisão da literatura revelou que existem vários trabalhos publicados sobre a cinética desta reação: THALLER & THODOS(7); FORD & PERLMUTTER(1); SANKARAN & RAGHUNATHAN(6) e NONDEK & KRAUSS(5); sendo que as equações encontradas são baseadas em modelos mecanísticos, principalmente do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, mas também do tipo Rideal-Eley.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Procedimento Experimental

Detalhes do equipamento utilizado para a obtenção dos dados cinéticos, incluindo o reator tubular de leito fixo, podem ser encontrados em MEZA(4). O catalisador comercial foi preparado a base de óxido de zinco, sendo empregado na granulometria de 48/60 mesh.

Ensaio preliminares mostraram que o catalisador é altamente seletivo para a reação de desidrogenação do 2-butanol, não tendo aparecido produtos da desidratação. O procedimento geral de cada experimento foi o de alimentar o reator catalítico com uma mistura gasosa de 2-butanol, metil-etil-cetona e nitrogênio, sendo os efluentes da reação analisados por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se um detetor de condutividade térmica. Os dados experimentais obtidos, usados no ajuste dos modelos cinéticos, foram de conversão do 2-butanol (X_A) em função do fator tempo de residência (W/F_{A0}), pressão total do sistema (P), razão molar de metil-etil-cetona/2-butanol na alimentação (U_K) e razão molar de nitrogênio/2-butanol na alimentação (U_N). Trabalhou-se com uma única temperatura de reação, sendo esta de 350°C.

2.2. Discriminação dos Modelos Cinéticos Usando-se um Planejamento Sequencial de Experimentos

As diferentes etapas envolvidas no planejamento sequencial de experimentos visando a discriminação de modelos cinéticos podem ser representadas esquematicamente através do fluxograma mostrado na figura 1.

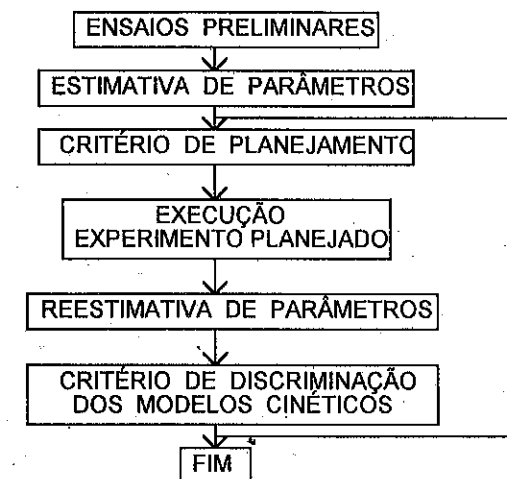


FIGURA 1: Representação Esquemática de um Planejamento Sequencial de Experimentos para Discriminação de Modelos Cinéticos

Como apresentado na figura 1, o planejamento sequencial de experimentos para discriminação de modelos cinéticos compreende um critério de planejamento, o qual seleciona o melhor ponto operacional para o próximo experimento, com base nas informações disponíveis, e um critério de discriminação, que testa qual é o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais. Os dois critérios fazem parte de um ciclo, o qual inclui uma etapa de reestimativa dos parâmetros de cada modelo.

Na estimativa dos parâmetros cinéticos utilizou-se uma análise integral dos dados experimentais, sendo que o ajuste foi feito pelo método dos mínimos quadrados não-linear. Desta forma, a função objetivo a ser minimizada, pela escolha adequada dos parâmetros β , foi:

$$S(\beta) = \sum_{i=1}^n (X_{Ai} - X'_{Ai})^2 \quad (1)$$

A conversão predita pelo modelo é dada pela integração do balanço de massa em um reator tubular tipo "plug-flow":

$$X'_A = \int_0^{W/F_{A0}} f_A(X_A, P, U_K, U_N, \beta) d(W/F_{A0}) \quad (2)$$

O emprego do método dos mínimos quadrados não-linear foi feito com o procedimento iterativo proposto por MARQUARDT(2). Para isto, foi desenvolvido um programa em linguagem FORTRAN, o qual pode ser encontrado em MEZA(4). Como estimativas iniciais dos parâmetros foram usados dados encontrados em THALLER & THODOS(7). Além dos parâmetros ajustados, o programa calcula seus intervalos de confiança e uma estimativa da variância do ajuste (s^2).

O critério adotado para o planejamento de experimentos foi aquele proposto por FROMENT & BISCHOFF(2):

$$D(x) = \sum_{r=1}^{m-1} \sum_{s=r+1}^m [X'_A{}^s(x) - X'_A{}^r(x)] \quad (3)$$

Foi construída uma malha de 254 pontos pela combinação de valores discretizados, contidos dentro da faixa operacional, das quatro variáveis independentes: W/F_{A0} , P , U_K e U_N . Desta forma, o critério da equação 3 era aplicado em todos os pontos operacionais e o experimento efetivamente realizado nas condições que maximizavam o valor da divergência. Para isto, foi desenvolvido um programa em linguagem FORTRAN que calcula a divergência em cada ponto da malha operacional e fornece aquele que apresente o maior valor. Uma listagem completa da malha de pontos operacionais e deste programa último pode ser encontrada em MEZA (4).

O critério empregado para discriminação entre os modelos cinéticos rivais foi o teste de χ^2 de Bartlett, apresentado por Froment & Bischoff (2). Neste teste, o valor de χ^2_c é calculado pela expressão:

$$\chi^2_c = \frac{\ln s^2 \sum_{r=1}^m (n-p)_r - \sum_{r=1}^m (n-p)_r \ln s^2_r}{1 + \frac{1}{(3m-3)} \left[\sum_{r=1}^m \frac{1}{(n-p)_r} - \frac{1}{\sum_{r=1}^m (n-p)_r} \right]} \quad (4)$$

onde s^2_r é uma estimativa média da variância do erro experimental, dada por:

$$s^2 = \frac{\sum_{r=1}^m (n-p)_r s^2_r}{\sum_{r=1}^m (n-p)_r} \quad (5)$$

Quando o valor de χ^2_c exceder o valor tabelado para $\chi^2_{(m-1, 1-\alpha)}$, onde α é geralmente tomado como 0,05, o modelo com maior s^2 é descartado e χ^2_c é recalculado, com os modelos remanescentes. Este procedimento se repete até que χ^2_c não exceda o valor tabelado.

A determinação da divergência pela equação 3 envolve o cálculo das conversões previstas pelos diferentes modelos rivais; por este motivo, para começar o planejamento foi necessário se efetuar um ajuste preliminar de cada modelo, sobre um número mínimo suficiente de pontos experimentais escolhidos arbitrariamente.

O planejamento de cada novo experimento foi feito considerando-se unicamente os modelos remanescentes. Entretanto, cabe ressaltar que a cada novo experimento incorporado, o descarte de modelos foi iniciado do conjunto original (8 modelos). Isto foi feito para se evitar a eliminação de algum modelo com base em um ou mais experimentos com erro tendencioso, especialmente no começo do planejamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os oito modelos cinéticos discriminados no presente estudo foram obtidos supondo-se os seguintes mecanismos, com suas respectivas etapas limitantes, para a reação de desidrogenação catalítica do 2-butanol:

- modelo 1: reação em dois sítios similares, sendo a reação na superfície a etapa controladora;
- modelo 2: reação em um sítio, com cetona adsorvida e a reação superficial como etapa limitante;
- modelo 3: reação em um sítio, com o hidrogênio adsorvido e a reação superficial como etapa controladora;
- modelo 4: reação em um sítio com a cetona adsorvida, sendo a etapa controladora a adsorção do 2-butanol;
- modelo 5: reação em um sítio com o hidrogênio adsorvido, sendo a adsorção de 2-butanol a etapa limitante;
- modelo 6: reação em dois sítios similares, com a dessorção de hidrogênio como etapa controladora;
- modelo 7: reação em dois sítios diferentes com a dessorção de hidro-

gênio como etapa controladora, sendo que o 2-butanol e a cetona adsorvem no mesmo tipo de sítio ativo; e
 - modelo 8: reação em um sítio, sendo a etapa controladora a dessorção de hidrogênio.

As equações cinéticas correspondentes a estes oito mecanismos são apresentadas na tabela 1.

TABELA 1 : Modelos Cinéticos para os Mecanismos Propostos

MODELO	EQUAÇÃO CINÉTICA
1	$r_A = \frac{k_{sr} K_A (P_A - P_{rP_H}/K)}{(1 + K_A P_A + K_{rP_K} + K_{rP_H})^2}$
2	$r_A = \frac{k_{sr} K_A (P_A - P_{rP_H}/K)}{(1 + K_A P_A + K_{rP_K})}$
3	$r_A = \frac{k_{sr} K_A (P_A - P_{rP_H}/K)}{(1 + K_A P_A + K_{rP_H})}$
4	$r_A = \frac{k_A (P_A - P_{rP_H}/K)}{(1 + K_{rP_K} + K_A P_{rP_H}/K)}$
5	$r_A = \frac{k_A (P_A - P_{rP_H}/K)}{(1 + K_{rP_H} + K_A P_{rP_H}/K)}$
6	$r_A = \frac{k_H K (P_A - P_{rP_H}/K)}{(1 + K_A P_A + K_{rP_K} + K K_H P_A / P_K) P_K}$
7	$r_A = \frac{k_H K (P_A - P_{rP_H}/K)}{(1 + K K_H P_A / P_K) P_K}$
8	$r_A = \frac{k_H K (P_A - P_{rP_H}/K)}{(1 + K_A P_A + K K_H P_A / P_K) P_K}$

O valor da constante equilíbrio K da reação foi obtido de KOLB & BURWELL(3).

Como o número máximo de parâmetros em um dado modelo é igual a quatro, foi necessária a realização de cinco experimentos preliminares. Após estes experimentos, iniciou-se o planejamento sequencial para discriminação dos modelos cinéticos, sendo que esta discriminação foi alcançada após 12 experimentos planejados, ou 17 em total. A tabela 2 contém os resultados destes experimentos.

Observando-se esta tabela verifica-se que dois pontos operacionais foram escolhidos como ótimos mais de uma vez ao longo do planejamento sequencial. Em tais ocasiões, os respectivos experimentos foram efetivamente realizados o número de vezes que foram necessárias. Tal é o caso dos experimentos de número 12 e 13; e dos de número 14, 15 e 16.

TABELA 2 : Experimentos Realizados

No. EXP.	W/F _{AO}	U _K	U _N	P	X _A
* 1	8.774	0	0	0.9211	0.2424
* 2	3.004	0	1.427	1.217	0.1127
* 3	5.928	0	4.503	1.415	0.1856
* 4	4.723	0.05692	0.8975	1.316	0.07657
* 5	7.768	0.05692	2.388	1.118	0.1416
6	4.476	0	3.495	1.415	0.1693
7	5.928	0	2.351	1.217	0.2119
8	9.918	0.1340	0.7882	1.118	0.09114
9	7.360	0	3.322	1.415	0.2380
10	8.774	0	7.832	1.118	0.2443
11	4.476	0	0.4705	1.415	0.1589
12	3.004	0	0.3158	1.415	0.1502
13	3.004	0	0.3158	1.415	0.1523
14	9.918	0.1340	0	0.9211	0.08336
15	9.918	0.1340	0	0.9211	0.08300
16	9.918	0.1340	0	0.9211	0.08775
17	8.774	0	0.9225	1.415	0.2749

Obs.: * = pontos preliminares

A tabela 3 apresenta a evolução da discriminação sequencial dos modelos cinéticos. Como mostra esta tabela, o modelo 1, o qual corresponde a um mecanismo com dois sítios ativos similares, sendo a etapa controladora a reação superficial, é o que melhor representa os dados experimentais. Este resultado coincide com aqueles de THALLER & THODOS (7) e de NONDEK & KRAUS(5).

A superioridade do modelo 1 também pode ser verificada comparando-se as variâncias do ajuste de cada modelo, com o total de pontos experimentais (n=17). Estas variâncias são apresentadas na tabela 4.

TABELA 3: Evolução da Discriminação Sequencial de Modelos Cinéticos

m	8	7	6	5	4	3	2							
χ^2	14.07	12.59	11.07	9.488	7.815	5.991	3.841							
TOT				χ^2_c										
EXP														
	E	E	E	E	E	E	E							
5	6.909													
6	6.637													
7	7.425													
8	11.91													
9	14.98	3	8.645											
10	15.86	3	9.092											
11	16.61	3	9.215											
12	16.47	3	12.45											
13	23.16	4	13.34	3	6.839									
14	25.34	4	17.91	3	7.968									
15	28.03	3	21.24	4	9.701									
16	30.72	3	22.29	4	11.35	6	8.373							
17	29.67	3	21.26	4	13.19	6	11.30	5	8.880	2	8.164	7	6.872	8

Obs.: E = modelo eliminado

TABELA 4: Variâncias do Ajuste de cada Modelo

MODELO	VARIÂNCIA * 10 ⁴
1	3.086
2	15.77
3	57.82
4	45.58
5	22.84
6	25.06
7	14.80
8	14.29

Entretanto, tal como mostrado na tabela 5, este modelo possui um parâmetro (constante de adsorção de hidrogênio) que é significativamente negativo, o que carece de sentido físico.

TABELA 5: Parâmetros Estimados para o Modelo 1 (n = 17)

PARÂMETRO	UNIDADE	VALOR	IC
K_A	atm ⁻¹	1.114	+/- 0.8640
K_K	atm ⁻¹	36.84	+/- 10.04
K_H	atm ⁻¹	-25.41	+/- 8.167
k_{sr}	mol/ h g _{cat}	0.3294	+/- 0.2348

Obs.: IC = intervalo de confiança (95%)

Este resultado mostra que o planejamento sequencial de experimentos para a discriminação de modelos cinéticos implementado baseia-se unicamente em critérios estatísticos, sem levar em conta a significância física dos parâmetros. Por outro lado, é importante destacar que o número limitado de experimentos (resultado da diminuição do esforço experimental alcançada) não permite uma estimativa adequada ou precisa dos parâmetros cinéticos. Assim, antes de se testar o critério dos parâmetros cinéticos positivos é necessária uma segunda etapa de pesquisa visando otimizar a estimativa dos mesmos, tal como comentado na introdução deste trabalho. Esta melhor estimativa dos parâmetros do modelo já discriminado pode também ser realizada empregando-se um planejamento sequencial de experimentos(2).

É provável que após uma melhor estimativa dos parâmetros do modelo 1 a constante de adsorção de hidrogênio não seja significativamente diferente de zero. Em tal caso, a equação cinética se reduziria a:

$$r_A = \frac{k_{sr} K_A (P_A - P_{KH}/K)}{(1 + K_A P_A + K_H P_H)^2}$$

correspondendo a um mecanismo com dois sítios ativos similares, sendo a etapa controladora a reação na superfície, e no qual a dessorção da molécula de hidrogênio formada ocorre praticamente de forma instantânea. Este resultado estaria de acordo, em parte, com o encontrado por SANKARAN & RAGHUNATHAN(6).

Se após a otimização das estimativas o modelo 1 continuar a apresentar algum parâmetro significativamente negativo, ele poderá ser definitivamente descartado. Em tal caso, existem três modelos alternativos que poderiam representar os dados experimentais. Estes são os modelos 8, 7 e 2 que, tal como mostrado na tabela 4, apresentam variâncias menores que as dos modelos restantes e muito próximas entre

si. Por este motivo, a discriminação entre eles teria que ser efetuada analisando-se a significância física dos seus parâmetros, após, novamente, uma etapa de otimização das estimativas dos mesmos.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados discutidos anteriormente podem ser apresentadas as seguintes conclusões:

- O planejamento sequencial de experimentos empregado permitiu discriminar, com um esforço experimental bastante reduzido, o melhor dentre oito modelos cinéticos rivais para a reação de desidrogenação do 2-butanol a metil-etil-cetona sobre um catalisador de óxido de zinco, à temperatura de 350°C;
- A equação cinética que melhor se ajustou aos dados, nas condições utilizadas, corresponde a um mecanismo de reação envolvendo dois sítios ativos similares, sendo a etapa controladora a reação superficial. Contudo, este modelo não satisfaz o critério de parâmetros cinéticos positivos, pois a constante de adsorção de hidrogênio é significativamente negativa;
- O número limitado de pontos experimentais não permitiu, entretanto, uma estimativa precisa dos parâmetros cinéticos. Assim, antes de se descartar o modelo discriminado, é necessária uma etapa de otimização das estimativas dos seus parâmetros; e
- Caso o modelo anterior não satisfaça, definitivamente, o critério dos parâmetros positivos, existem três modelos alternativos que poderiam representar os dados experimentais. Devido às variâncias dos ajustes destes três modelos serem muito próximas, a discriminação entre eles só poderia ser efetuada pela análise da significância física dos seus parâmetros, após a otimização das suas estimativas.

5. NOMENCLATURA

- A = 2-butanol
- H = hidrogênio
- K = metil-etil-cetona
- K = constante de equilíbrio da reação global (atm)
- k_A = constante de velocidade de adsorção do 2-butanol (mol/h g_{cat})
- K_A = constante de adsorção do 2-butanol (atm⁻¹)
- k_H = constante de velocidade de adsorção do hidrogênio (mol/h g_{cat} atm)
- K_H = constante de adsorção do hidrogênio (atm⁻¹)
- K_K = constante de adsorção da metil-etil-cetona (atm⁻¹)

- k_{sr} = constante de velocidade da reação superficial (mol/h g_{cat})
- m = número de modelos cinéticos rivais
- n = número de pontos experimentais
- p = número de parâmetros cinéticos de cada modelo
- P = pressão total do sistema (atm)
- P_A = pressão parcial do 2-butanol (atm)
- P_H = pressão parcial do hidrogênio (atm)
- P_K = pressão parcial da metil-etil-cetona (atm)
- r_A = velocidade de consumo do 2-butanol (mol/h g_{cat})
- X_A = conversão experimental do 2-butanol
- X_A' = conversão do 2-butanol predita pelo modelo cinético
- W/F_{A0} = fator tempo de residência (g_{cat} h/mol)
- α = grau de significância
- β = vetor dos parâmetros cinéticos de cada modelo
- ν_K = razão molar metil-etil-cetona/2-butanol na alimentação
- ν_N = razão molar nitrogênio/2-butanol na alimentação

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FORD, F. E. & Perlmutter, D.D., The kinetics of the brass-catalysed dehydrogenation of sec-butyl alcohol, *Chem. Eng. Sci.*, Oxford, 19:371-378, 1964.
2. FROMENT, G. F. & Bischoff, K. B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd. ed., Singapore, John Wiley, 1990.
3. KÖLB, H. J. & Burwell, R. L., Equilibrium in the Dehydrogenation of Secondary Propyl and Butyl Alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, 67:1084-1088, 1945.
4. MEZA, J. E., *Planejamento Sequencial de Experimentos para a Discriminação de Modelos Cinéticos*, Trabalho de Graduação, São Carlos, Depto. de Eng. Química da UFSCar, 1993.
5. NONDEK, L & Kraus, M., Surface and Catalytic Properties of Chromia in Dehydrogenation of Secondary Alcohols, *J. Catal.*, 40:40-45, 1975.
6. SANKARAN, R. & Raghunathan, T. S., Dehydrogenation of Butan-2-ol on Zinc Oxide Catalyst: A continuous Stirred Tank Reactor Study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27(11):2050-2055, 1988.
7. THALLER, L. H. & Thodos, G., The Dual Nature of a Catalytic Reaction: The Dehydrogenation of sec-Butyl Alcohol to Methyl Ethyl Ketone at Elevated Pressures, *AIChE Journal*, 6(3):369-373, 1960.

ESTUDIO DE CONVERSIÓN DE ETANOL EN DIMETIL CETONA
CATALIZADA POR ÓXIDOS DE HIERRO

. Gerardo Iglésias¹
 . Rubén Sánchez¹
 . Carlos Diaz¹
 . Alberto Suzarte¹
 . Vera Maria Martins Salim²
 . Katia Moniz da Silva³

RESUMEN

La producción química de la dimetil cetona a partir de etanol es una alternativa química importante considerando el uso de fuentes de materia prima renovable. En el presente trabajo se prepararon las modificaciones γ y α de los óxidos de hierro así como la magnetita, las cuales fueron caracterizadas por espectrometría Mössbauer, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis textural por adsorción de nitrógeno y test catalíticos en un micro reactor de pulso. Las conversiones de etanol en dimetil cetona sobre óxidos de hierro son discutidas considerando la relación entre fases cristalinas, textura y actividad química. De las fases estudiadas la mayor estabilidad en la producción de dimetil cetona se encontro para la maghemita.

ABSTRACT

The chemical production of dimethyl ketone from ethanol is an alternative important chemistry available by use of renewable agriculture resources. In this work were prepared the γ and α phases and magnetite, which were characterized by Mössbauer spectrometry, Differential Scanning Calorimetry (DSC), textural analysis by nitrogen adsorption and catalysts test in micro-pulse-reactor. The conversions of ethanol to dimethyl ketone over iron oxides were analyzed considering relation between crystalline phase, texture and chemical activities. Of the catalysts investigated, the maghemite phase showed the higher stability in the activity to production of ketone.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de una industria alcoquímica formando parte de un complejo agroindustrial azucarero, que utilice como materia prima un recurso renovable, la caña de azúcar, constituye una alternativa importante para la producción de intermediarios químicos como la dimetil cetona, acetaldehído y etil amins.

1 Centro Nacional de Investigaciones Científicas - CNIC - Havana - Cuba
 2 NUCAT/Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ
 3 Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química/UFRJ

La producción de cetonas ha sido estudiada empleando catalizadores de Cu-Cr₂O₃ (1), Cu (1,2), Cu-Cr₂O₃-K₂O (3), Fe₂O₃-CaO (4,5), Fe₂O₃-CuO (6), Fe₂O₃ y Fe₃O₄ (6,7). En particular resulta de interés por su disponibilidad y efectividad las formulaciones obtenidas a partir de los óxidos de hierro.

La conversión de etanol en dimetil cetona fué estudiada por Murthy y colaboradores empleando α -Fe₂O₃ promovido y señalaron que los cambios observados en la actividad son consecuencia de una mudanza textural de las fases (6).

Hino y Arata emplearan el α -Fe₂O₃ y Fe₃O₄ tratados con ácido telúrico encontrando diferencias en la conversión de etanol y selectividad que relacionaron con la ocurrencia de un cambio de la fase α -Fe₂O₃ en Fe₃O₄ (7). Sin embargo tanto el efecto del cambio textural como de la mudanza de fases ha sido tratado aisladamente y no se reporta en la literatura un estudio metódico que relacione actividad catalítica con naturaleza, textura y estabilidad térmica de las fases.

Partiendo de un análisis de su estabilidad térmica se pone de manifiesto diferencias marcadas en el comportamiento de las fases γ -Fe₂O₃.H₂O (lepidocrocita), α -Fe₂O₃.H₂O (goethita), γ -Fe₂O₃ (maghemita), α -Fe₂O₃ (hematita) y Fe₃O₄ (magnetita) en el rango de temperaturas de 473-773 K.

La γ -Fe₂O₃.H₂O constituye la fase más inestable y tiene su primera modificación de fase a partir de 573 K, dando lugar al γ -Fe₂O₃ que sufre pronunciados cambios texturales antes de transformarse por encima de 623 K en α -Fe₂O₃.

En la α -Fe₂O₃.H₂O la deshidratación tiene lugar a una temperatura más alta (658 K) y no esta sujeta a grandes cambios texturales (8-11).

No obstante, el comportamiento térmico es fuertemente dependiente del tamaño de partículas, los defectos cristalinos y de la contaminación entre las fases siendo capaz de provocar cambios en la estabilidad térmica relativa. Así la goethita en presencia de otra fase sufre deshidratación a 463 K comportandose más inestablemente que la lepidocrocita (12).

El Fe₃O₄ es estable termicamente en ausencia de una atmosfera oxidante (13).

Estas observaciones evidencian la necesidad de emprender un estudio catalítico de estas fases del óxido de hierro conociendo la relación existente entre estabilidad térmica, fase cristalina, textura y actividad, lo cual constituye el objetivo que abordaremos en el presente trabajo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

-Materiales.

Las muestras sintéticas de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ empleadas como fases de partida se prepararon según las técnicas reportadas en el Brauer (14). Tanto la $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ como la $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ se obtuvieron por tratamiento térmico de las muestras iniciales mientras que el Fe_3O_4 se obtuvo por reducción de la $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ en atmósfera de hidrógeno a 623 K.

-Técnicas de caracterización

Comportamiento térmico - se realizó en un DSC modelo Rigaku Thermoflex TG 8110, el peso de muestra fué de 10mg, DSC 0.547×10^3 mJ, velocidad de calentamiento $8^\circ/\text{min}$ y la temperatura final de registro 773 K.

Análisis de textura - técnica volumétrica con adsorción de nitrógeno a 77 K después del tratamiento de las muestras a 473 K en condiciones de vacío empleando un equipo ASAP modelo 2000 (Micromeritics). El cálculo de la distribución de tamaños de poros fué realizado por el método BJH (15).

Los espectros de Mössbauer se obtuvieron a temperatura ambiente empleando radiaciones γ con una fuente de Co^{57} en una matriz de rodio. Los espectros obtenidos fueron procesados por computación y comparados con los modelos correspondientes.

Los test catalíticos se efectuaron en un micro reactor de pulso (16) acoplado a un cromatógrafo CROM-IV con interfase acoplada a una PC, equipado con una columna de separación CARBOWAX 20 M (3m). La carga del reactor fué de 0.01g, volumen de inyección $1\mu\text{l}$ etanol-agua (2:1) y la temperatura del reactor de 723 K.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades texturales de los óxidos de hierro fueron investigadas a partir del análisis de las isoterms y demás técnicas descritas. Todas las fases dieron lugar a isoterms del tipo IV y los parámetros se resumen en la tabla 1.

TABLA 1 - Propiedades texturales

Óxidos	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	\bar{D}_p (Å)
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	70.5	0.230	130
$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	71.3	0.342	192
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	17.6	0.045	103
$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	37.6	0.143	152
Fe_3O_4	9.0	0.022	99

Las áreas superficiales concuerdan con las reportadas por Gómez-Villacieros (8) con la excepción de la $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ para la cual encontraron valores superiores ($40 \text{ m}^2/\text{g}$). Probablemente la diferencia sea consecuencia del tratamiento empleado para la obtención de la fase aunque no puede descartarse que la fase caracterizada por estos autores esté contaminada ya que fué empleado DRX para su caracterización.

Los espectros Mössbauer de las fases estudiadas (figura 1) evidencian que no existe contaminación, cambios sensibles de cristalinidad o imperfecciones.

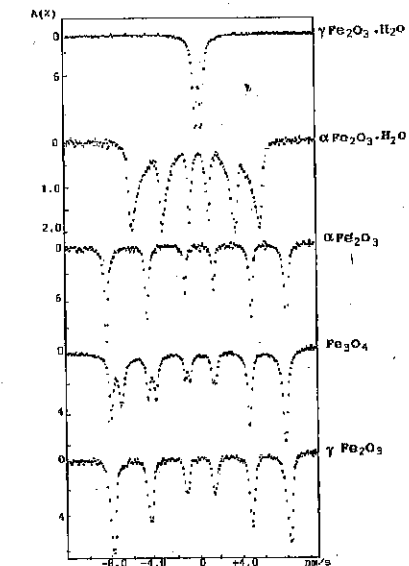


FIGURA 1 - Espectros Mössbauer

En la magnétita no se definen los dos sextetos simétricos (figura 1) a temperatura ambiente debido al intercambio de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} de sitios octaédricos y los Fe^{3+} de sitios tetraédricos lo que da lugar al espectro promedio observado. Por otra parte en la maghemita la proximidad de los sextetos también origina un espectro suma.

El comportamiento térmico (figura 2) de los óxidos esta dentro del rango de temperaturas reportadas en la literatura (9-12). Su análisis permitio establecer algunas diferencias propias de cada fase considerando su método de síntesis y su actividad catalítica.

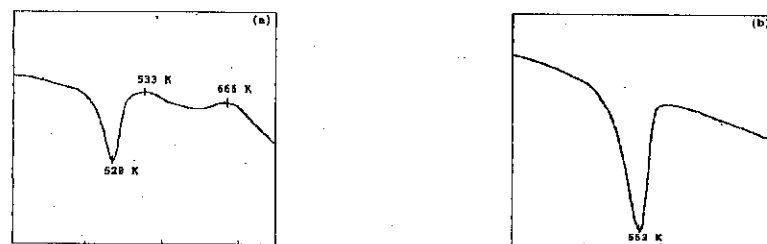


FIGURA 2 - Termogramas DSC para $\gamma Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (a) y $\alpha Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (b)

En el termograma de $1\alpha \gamma Fe_2O_3 \cdot H_2O$ se observan tres transformaciones bien definidas. A 528 K un pico endotérmico debido a la deshidratación para γFe_2O_3 la cual sufre una mudanza de textura a 533 K y posterior transformación exotérmica a 665 K al formar la fase αFe_2O_3 . En el termograma de la $\alpha Fe_2O_3 \cdot H_2O$ el pico endotérmico aparece a 553 K denotando una mayor estabilidad que la fase gamma y no existen cambios posteriores en la textura del óxido.

Cuando se parte de los óxidos γFe_2O_3 y αFe_2O_3 puros encontramos que son estables hasta 773 K.

La mayor estabilidad del óxido γFe_2O_3 puro en comparación con el obtenido durante la transformación de $\gamma Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (figura 2a) puede justificarse por la ausencia de núcleos cristalinos que favorecen la mudanza de fases (12).

Este comportamiento evidencia la necesidad de trabajos con fases puras cuando se procura lograr la mayor estabilidad térmica.

Los test catalíticos efectuados con la técnica de pulso facilita un estudio comoarativo de la estabilidad y actividad de estos óxidos si bien limita el análisis a una comparación cualitativa.

Las diferencias fundamentales encontradas (figura 3) apuntan en dos direcciones: el rendimiento de la dimetil cetona y la actividad catalítica de las fases para su formación.

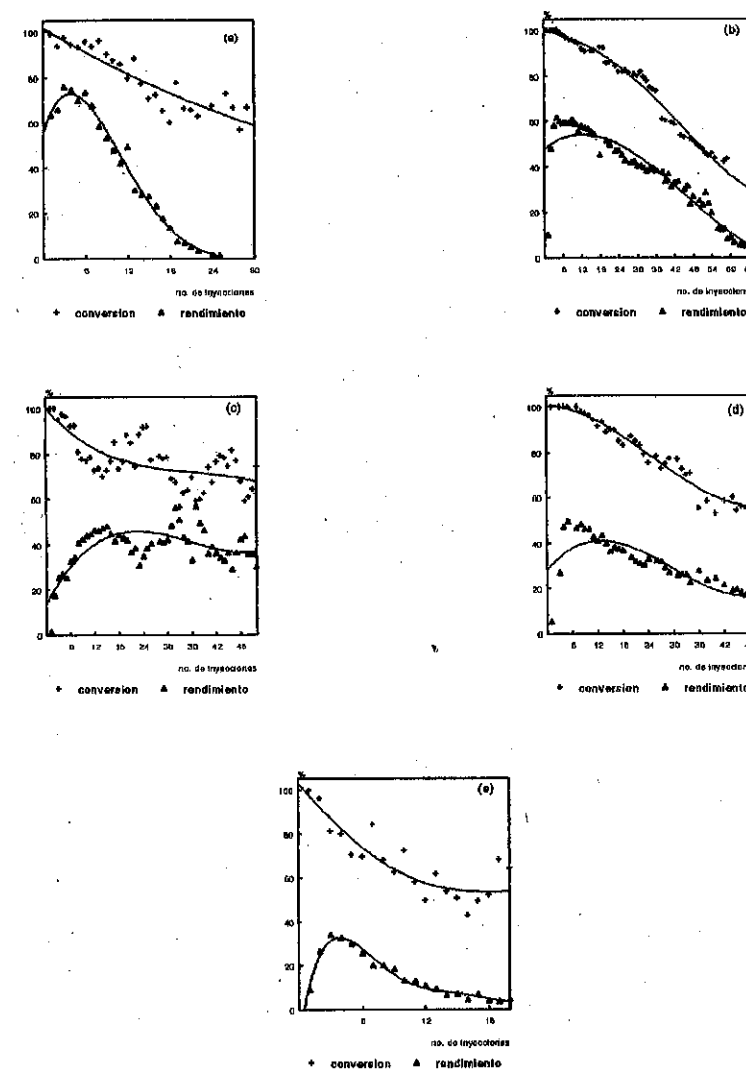
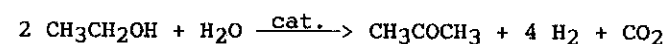


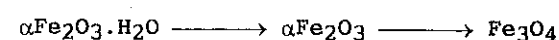
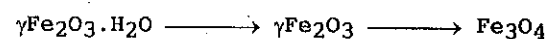
FIGURA 3 - Test de actividad catalítica para $\gamma Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (a), $\alpha Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (b), γFe_2O_3 (c), αFe_2O_3 (d) y Fe_3O_4 (e)

El mayor rendimiento obtenido para las fases hidratadas contrasta con el de las fases $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ y apunta para la influencia que tiene el H_2O en éstas estructuras.

Otro aspecto significativo son las diferencias en la estabilidad catalítica. Las fases hidratadas prácticamente se tornan inactivas a diferencia de la maghemita y hematita. Este comportamiento es consecuencia de las transformaciones de fase que tienen lugar en el reactor donde existe un medio reductor.



que induce la formación de la magnetita



proceso redox que ha sido reportado por Hino y Arata para el $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ tratado con ácido telúrico en condiciones de reacción semejantes (7).

Esta interpretación correlaciona con los resultados en el rendimiento encontrados para el Fe_3O_4 (figura 3). De igual forma se explica la desactivación que sufre el óxido $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, a pesar de su estabilidad térmica.

A diferencia del resto de las fases la $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ es estable catalíticamente lo que contrasta en particular con el comportamiento encontrado para la modificación $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. Estos resultados pueden justificarse a partir de los diferentes valores de áreas superficiales entre estos óxidos (tabla 1) que como ha sido reportado influyen en el proceso redox (13).

Los estudios realizados hasta el momento demuestran la importancia de la pureza y áreas superficiales en la estabilidad térmica de las fases así como la menor actividad catalítica de la modificación Fe_3O_4 .

4. CONCLUSIONES

Las fases $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ poseen una conversión de etanol comparable a 723 K a pesar de sus diferentes estabilidades térmicas.

Los resultados encontrados permiten señalar que:

- los óxidos hidratados son las fases más activas y menos estables catalíticamente en la formación de la dimetil cetona.

- la fase $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ es la modificación más estable catalíticamente en la formación de la dimetil cetona.

- la fase Fe_3O_4 resulto la modificación menos activa en la formación de la dimetil cetona.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) YA KAGAN, M. et alli. *Chem. Ber.*, 688, 1140, 1935.
- (2) DOLGOV, B.N. et alli. *Zh. Prikl. Khim.*, 28, 71, 1955.
- (3) GEISLER, G. & Dannerberg, R. *J. Prakt. Chem.*, 26, 296, 1964.
- (4) YA KAGAN, M. & Klimenkov, V.C. *Zh. Fiz. Khim.*, 3, 244, 1932.
- (5) GOSWAMI, M.N. & Koley, K.P. *J. Indian Chem. Soc., Ind. News Ed.*, 16, 109, 1953 : 49, 1547e, 1955.
- (6) SREERAMA MURTHY, R. et alli. *J. Catal.*, 109, 298, 1988.
- (7) HINO, M. & Arata, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1168-69, 1988.
- (8) GÓMEZ-VILLACIEROS, R. et alli. *J. Colloid Interface Sci.*, 101(2), 392-400, 1988.
- (9) KELLY, W.C. *Am. Mineralogist*, 41, 353-5, 1956.
- (10) WILLIAMS, R.D & Thewlis, J. *Trans. Faraday Soc.*, 27, 767-7, 1931.
- (11) MCKENZIE, R.C. *Differential Thermal Analysis*. N.Y., Acad. Press, 1970. v.2, 288p.
- (12) idem (12). v.1, 272-7p.
- (13) idem (12), v.2. 330-31p.
- (14) BRAUER, G. Q. *Inorg. Preparativa*. Barcelona, Ed. Reverte, 1958. 900p. 992-93p.
- (15) BARRET, E.P. et alli. *J. Am. Chem. Soc.*, 373-80, 1951.
- (16) ANDERSON, J.R. & Pratt, K.C. *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*. N.Y., Acad. Press, 1981, Chapter VI.

AGRADECIMIENTOS - El Dr. Rubén Sánchez agradece a FAPERJ por el soporte financiero que ha permitido realizar el presente trabajo y al NUCAT/COPPE/UFRJ por la estancia en sus laboratorios.

PROPRIEDADES DO Nb₂O₅ PREPARADO POR PRECIPITAÇÃO
VIA COMPLEXAÇÃO

- . Wilma de Araujo Gonzalez¹
- . Lucia Maria Pires do Carmo²
- . Yiu Lau Lam³

RESUMO

Catalisadores de Nb₂O₅ foram preparados pelo método de complexação. A caracterização dos complexos e dos óxidos foram feitas através das propriedades físico-químicas e superficiais. A reação de transformação do etanol foi utilizada para verificar a atividade catalítica dos óxidos. As propriedades texturais do Nb₂O₅ foram modificadas pelo tratamento hidrotérmico. 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 pe o que apresenta maior acidez.

ABSTRACT

The niobium pentoxide has been prepared by complexation. The characterization of these oxides were made using the chemical-physical and surface properties. The etanol transformation reaction was used to verified the catalytic activities of the oxides. The textural characteristics of the niobium oxide was modified by hydrotermic treatment. From the comparison of the catalytic activity between on ethanol desidration and the surface properties we can concluded that the catalyst prepared by complexation is that presents the higher acidity.

1. INTRODUÇÃO

Diversos estudos têm explorado as propriedades do Nb₂O₅ como suporte, como promotor e como fase ativa (1). As propriedades do óxido de nióbio são dependentes do método de preparação e do tratamento térmico, que pode favorecer a formação de lacunas de oxigênio (1,2).

Alguns métodos de preparação do óxido de nióbio, a partir de diferentes precursores, encontrados na literatura estão mostrados na tabela 1.

Catalisadores de nióbio preparados por precipitação utilizando o hidróxido de amônia como agente precipitante, apresentaram uma superfície específica baixa, de 18 m².g (3). A adição controlada do hidróxido causa

¹ Doutora em Ciências, Professora do IME.

² Química - IME.

³ Ph.D., Engenheiro, Cenpes - Petrobrás.

um favorecimento para a reação de hidrólise, gerando dímeros que polimerizam (4). A formação destes polímeros, de Nb, foi observada através dos espectros de IV, onde verifica-se a presença de bandas características de nióbio ligado a oxigênio de ponte, Nb^{Op}Nb, e a do oxigênio terminal Nb^{Ot}H

Tabela 1: Comparação dos Métodos de Preparação do Nb₂O₅.

Método	Esquema Reação	Obs	Ref.
Decomposição térmica do oxalato de nióbio	$2\text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \xrightarrow{873\text{K}} \text{Nb}_2\text{O}_5 + 10 \text{CO} + 10 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	8 m ² .g ⁻¹	7
Precipitação	$\text{NbCl}_5 + \text{NH}_4\text{OH} \xrightarrow{873\text{K}} \text{Nb}(\text{OH})_5 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{Nb}_2\text{O}_5$ $\text{H}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{773\text{K}} \text{Nb}_2\text{O}_5$	8 m ² .g ⁻¹ 18 m ² .g ⁻¹	7
Hidrólise do NbCl ₅	$\text{NbCl}_5 + \frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{H}_2\text{O}} \xrightarrow{773\text{K}} \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$	B-Nb ₂ O ₅ 180m ² .g ⁻¹ (373K) 30m ² .g ⁻¹ (773K)	8,9
Decomposição do ácido nióbio	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{773K}]{\text{H}_2\text{O dest. 373K}} \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	164 m ² .g ⁻¹ 126 m ² .g ⁻¹ 42 m ² .g ⁻¹ TT-Nb ₂ O ₅	
Hidrólise de chama	$\text{NbCl}_5 \xrightarrow[\text{673K}]{\text{H}_2-\text{O}_2} \text{Nb}_2\text{O}_5$	Nb ₂ O ₅ ^T 32 m ² .g ⁻¹ 47 m ² .g ⁻¹ 58 m ² .g ⁻¹	11,12

Os óxidos Nb₂O₅ obtidos por precipitação, via hidrólise, e decomposição do ácido nióbio não apresentaram estabilidade térmica. No entanto, aqueles que preparados por hidrólise de chama apresentaram partículas esféricas, finamente divididas, não porosas, com estabilidade térmica. O estudo das propriedades superficiais por adsorção de molécula sonda, C₅H₅N, acompanhadas por IV, indicaram a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis e sítios básicos (13).

2. EXPERIMENTAL

- Preparação do composto precursor de Nb

A preparação dos compostos de nióbio pelo método de precipitação via complexação foi feita utilizando etanol como agente precipitante.

O ácido nióbio foi inicialmente solubilizado em meio oxálico, sob

refluxo, à 373K durante 16h. Após esta etapa foram adicionados 250 ml de etanol às velocidades de 20 ml e 1,2 ml.min⁻¹, sob agitação constante de 1080 rpm. o pH final da dispersão permanece constante em 5,5.

- Preparação do Nb₂O₅

Os sólidos precursores foram submetidos a dois tratamentos térmicos. No primeiro estes foram calcinados a 773K, ao ar, durante 16h e no segundo foram submetidos a tratamento hidrotérmico, fazendo-se um controle da pressão de vapor d'água e utilizando como gás de arraste o nitrogênio.

O tratamento hidrotérmico utilizando a aparelhagem mostrada na figura 1, está descrito a seguir: inicialmente fez-se a limpeza da linha com um fluxo de nitrogênio de 0,5 cc.s⁻¹. Em seguida, foi feita a purga no reator contendo o complexo, a temperatura ambiente por 0,5h. O reator foi então isolado, desviando-se o gás para a purga do conjunto condensador-saturador. A transformação hidrotérmica foi realizada nas pressões parciais de vapor d'água de 8,6, 12 e 17,5 Torr, a temperatura de 723K, durante 16h. Após esta etapa, o sólido foi calcinado ao ar, por mais 16h, a temperatura de 723K.

Tanto o sólido precursor quanto o óxido de nióbio foram caracterizados por DRX, IV, MEV e adsorção de N₂.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1- Sólido precursor

A análise dos espectros de infravermelho dos compostos precursores de nióbio, figura 2, mostrou uma banda de vibração correspondente ao oxalato coordenado ao nióbio na região de número de onda igual a 906 cm⁻¹ e 889 cm⁻¹, provavelmente decorrente da vibração do tipo (Nb=O_t)trans, característica do ânion octaédrico hexacondensado de NbO₆⁻, indicando que a formação do complexo [NbO(C₂O₄)₃]³⁻. Não foram observadas no espectro vibrações correspondentes a íons oxalato livres (8,14).

A identificação da estrutura deste complexo por difração de raios-X, figura 3, foi realizada pela comparação dos resultados experimentais com os obtidos por cálculo utilizando os parâmetros cristalinos de um sistema triclinico (15), através do fator de estrutura encontrado na literatura, onde tem-se uma célula unitária com n átomos, todos na mesma malha, e admitindo-se a condição de Lawe calculou-se a intensidade da raia. Esta comparação mostrou que 35 raias são coincidentes com as do complexo de nióbio, de sistema triclinico (13). As distâncias interplanares observadas, no difratograma, com as calculadas indica que o complexo é provavelmente o oxotrioxalato niobato de amônia (NH₄) [NbO(C₂O₄)₃].

A micrografia do complexo de nióbio obtido pela adição de etanol a

velocidade de 8,2 ml.min⁻¹, está mostrada na figura 4. Observa-se que são monocristais, com forma de paralelepípedo irregular. O tamanho destes cristais, expresso pelo volume de um paralelepípedo, é cerca de 21 x 10⁻⁵ Å³.

Os resultados de análise térmica diferencial e gravimétrica do complexo (sólido precursor) listados na tabela 2, mostram que até 643K houve três transformações endotérmicas, correspondentes a uma perda total de 63% em peso, atribuídas às perdas de H₂O, NH₃ e decomposição do íon C₂O₄⁻. Na temperatura de 853K verifica-se a existência de uma transformação isotérmica, acompanhada de uma pequena perda de massa de 3,3%, que pode ser devida à dessorção do CO₂ adsorvido formado durante a decomposição do C₂O₄⁻. Outra possível explicação seria a perda de água de cristalização (16,17).

Tabela 2: Análise térmica diferencial e gravimétrica do sólido precursor (complexo de nióbio).

C(5,5)(8,2)	323-503	5,0	H ₂ , NH ₃	Endo
	503-643	58	H ₂ O, CO ₂ NH ₃	C ₂ O ₄ ⁻ + CO ₂ Cristalização
	640	0,0	CO	Exo
	853	3,3	CO ₂	Exo
				Mudança de Fase Nb ₂ O ₅ TT + Nb ₂ O ₅

3.2- Propriedades Texturais

3.2.1- Medida da superfície específica do Nb₂O₅ - Após calcinação

Os complexos obtidos por adição rápida e lenta de etano, foram calcinados a 723K, durante 16h em mufla. Antes da adsorção de nitrogênio estes óxidos foram submetidos a um pré-tratamento nas temperaturas listadas na tabela 1, durante 2h sob vácuo de 10⁻⁵ Torr.

Tabela 3: Superfície específica do Nb₂O₅ - Efeito da velocidade de adição do C₂H₅OH.

Código Amostra	VC ₂ H ₅ OH (ml.min ⁻¹)	T _{calc} (K)	T _{PT} (K)	S (m ² .g ⁻¹)	DRX
C(5,5)(20)		723	373	10,6	Nb ₂ O ₅ TT
			473	1,5	
			573	<1,0	
C(5,5)(1,2)	1,2	723	673	19,0	Nb ₂ O ₅ TT

Os resultados mostrados na tabela 3 indicam que o óxido obtido via complexação rápida, C(5,5)(20), após pré-tratamento a 573K apresenta uma superfície específica menor que $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ provavelmente devido a drástica decomposição do complexo $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, provocando um colapso dos poros. Entretanto, o óxido C(5,5)(1,2), preparado via adição lenta de etanol, após o pré-tratamento a 673K apresenta uma superfície específica de $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, igual àquela obtida pelo método de precipitação via hidrólise, e também são praticamente não porosos. Conclui-se que a adição lenta do agente precipitante contribui para a estabilidade térmica do Nb_2O_5 . Assim, estes complexos obtidos via adição lenta de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ foram submetidos então, a tratamento hidrotérmico sob diferentes pressões de vapor d'água.

3.2.2- Medida da superfície específica do Nb_2O_5 - Após tratamento hidrotérmico

Os resultados obtidos após o tratamento hidrotérmico dos complexos a diferentes pressões de vapor d'água estão mostrados na tabela 4.

Tabela 4: Superfície específica do Nb_2O_5 - Efeito da pressão de vapor.

Código Amostra	$P_{\text{H}_2\text{Ov}}$ (Torr)	S ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
C(5,5)(1,2)(6,5)	6,5	24
C(5,5)(1,2)(8,6)	8,6	50
C(5,5)(1,2)(12)	12,0	23
C(5,5)(1,2)(17,5)	17,5	29

Observa-se que o catalisador que tratado hidrotérmicamente a pressão de vapor d'água de 8,6 Torr, apresenta a maior superfície específica, igual a $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Inicialmente há um aumento da superfície específica com o aumento da pressão de vapor d'água, passando por um máximo de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de superfície a pressão de 8,6 Torr. A partir desta pressão de vapor, a superfície específica decresce até $29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, indicando que o aumento da pressão de vapor pode ter modificado as propriedades texturais ou ter favorecido a sinterização.

3.3- Medida da Porosidade

Observa-se pela tabela 5 as diferenças na região de micro e mesoporosidade. O sólido, que tratado hidrotérmicamente em menor pressão de vapor 6,5 Torr, apresenta maior contribuição no seu volume de poros, para raio médio de 15 a 24 Å. A terceira maior contribuição situa-se na faixa de poros de raio de 57 Å, conforme mostra a curva X_A da figura 5.

Após a transformação hidrotérmica, a pressão de vapor de água de 8,6 Torr, observa-se acentuada contribuição em volume poroso, para microporos de raio médio de 14 Å e deslocamento do máximo da curva para mesoporos de 74 Å de raio, conforme mostra a curva X_B da figura 5.

O aumento da pressão de vapor d'água para 12 Torr causa a contribuição em volume poroso, para mesoporos de raio médio de 22 Å até o máximo da curva para raios de 85 Å. Porém, em pressões de vapor de 17,5 Torr, a curva X_D da figura, mostra o máximo de contribuição de volume de poros para mesoporos de 29 Å de raio. Ainda observa-se a contribuição de mesoporos de raio médio de 78 Å.

Tabela 5: Propriedades texturais do Nb_2O_5 T, após tratamento hidrotérmico.

Amostra	$P_{\text{H}_2\text{Ov}}$ (Torr)	r_{p1} (Å)	r_{p2} (Å)	r_{p3} (Å)	\bar{V}_{pT} ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)	S ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
1	6,5	15	24	57	0,008	24
2	8,6	14	0,0	74	0,020	50
3	12,0	0,0	22	85	0,008	23
4	17,5	0,0	29	78	0,007	29

Código: C(x)(y)(z) onde: C = método de complexação

X = pH final

Y = velocidade de adição do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Z = pressão de vapor d'água em Torr.

$$f_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$T_c = 723\text{K}$$

- 1 - C(5,5)(1,2)(6,5)
- 2 - C(5,5)(1,2)(8,6)
- 3 - C(5,5)(1,2)(12)
- 4 - C(5,5)(1,2)(17,5)

Estas variações de faixa de mesoporosidade pode ser um dos fatores que contribuíram para o decréscimo da superfície específica conforme mostra a tabela 5.

A figura 6 mostra a curva de distribuição do volume de poros em função do tamanho médio do poro, para o ramo de dessorção das isotermas de adsorção de N_2 .

A análise das isotermas de adsorção-dessorção mostrada, na figura 4, para o Nb_2O_5 obtido por complexação C(5,5)(1,2)(xi), indica que esta é do tipo B, com relação ao ciclo de histerese, decorrente da formação de mesoporos.

Verifica-se que com o aumento da pressão de vapor d'água ocorre estreitamento do ciclo de histerese, como consequência da diminuição da contribuição de mesoporos. Este fenômeno pode ser melhor visualizado na figu

ra 7, onde estão mostrados os gráficos de t-plot até uma espessura de 20Å. Sabe-se que os desvios para curva da reta t-plot (positivos) são característicos de contribuição de mesoporos. No entanto, para o sólido tratado a pressão de vapor mais alta, de 17,5 Torr, tal desvio é menor que os observados após o hidrotreatamento a pressões de vapor mais baixas. Não foi observado a contração do volume de poros, que poderia ser uma possível explicação.

Outra explicação é que como um sólido em presença de solução aquosa ou de vapor d'água pode, por tratamento térmico, modificar-se espontaneamente, provocando mudanças na composição superficial, na do "bulk", na estrutura ou na textura. De modo que a transformação hidrotérmica causa variação de energia livre, que é proporcional a mudança de área específica. Quando esta transformação é essencialmente textural (18), a energia livre é aproximadamente nula, ocorrendo aumento do tamanho de partícula e decréscimo da superfície específica. Porém, se a transformação for estrutural ou houver solvatação, a energia livre é diferente de zero, ocorrendo um aumento da superfície específica.

4. PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO Nb_2O_5 PREPARADO POR COMPLEXAÇÃO

4.1- Grupos OH da superfície do Nb_2O_5

Inicialmente as amostras de Nb_2O_5 foram tratadas a pressão parcial de 200 Torr de oxigênio, sendo aquecida a temperatura de 673K, durante 16h. Após este período é feito vácuo secundário de 10^{-5} Torr, na temperatura desejada.

Os espectros de IV de todos estes óxidos, obtidos na complexação, mostram a existência ainda de uma banda na região de 1620 cm^{-1} devido a água remanescente. A banda larga na região de 4000 a 3000 cm^{-1} indica a existência de grande população de hidroxilas na superfície, que permanece mesmo após a dessorção ter sido realizada nas temperaturas de 723K e 823K.

Pela análise do espectro na região de 2000 a 1000 cm^{-1} , verifica-se a presença das bandas de frequência de 1490 e 1220 cm^{-1} . A banda de frequência de 1490 cm^{-1} é devido a vibração de estiramento do COO^- , enquanto aquela a 1220 cm^{-1} corresponde a vibração do grupo OH do bicarbonato bidentado. As vibrações decorrentes do carbonato e bicarbonato indicam que durante a etapa de calcinação dos complexos, o dióxido de carbono gerado, durante a decomposição do complexo, adsorve sobre os sítios básicos da superfície do pentóxido de nióbio, bloqueando-os.

4.2- Estudo da acidez do Nb_2O_5 preparado por complexação por adsorção de piridina

Na figura 8 são mostrados os espectros dos óxidos obtidos por com-

plexação, a diferentes velocidades de adição de C_2H_5OH .

Nestes espectros observam-se as bandas com frequências na região de 1580 , 1440 e 1220 cm^{-1} . A banda de 1580 cm^{-1} corresponde a piridina fisissorvida e a de 1440 cm^{-1} à piridina adsorvida por ligação coordenada sobre os sítios de Lewis. As bandas de 1490 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} correspondem as vibrações do bicarbonato.

Não se observa sítios ácidos de Brønsted na região de 1540 cm^{-1} .

4.3- Identificação dos sítios ácidos por adsorção de amônia

Como não foram observados sítios ácidos de Brønsted, os quais poderiam ser muito fracos, utilizou-se a amônia por ser uma base mais forte, podendo ser adsorvida sobre sítios ácidos mais fracos.

Após ativação desta amostra, sob atmosfera de oxigênio e sob vácuo secundário, a amônia é introduzida sob uma pressão de 10 Torr a 298K e deixada em repouso durante 15 min. O espectro tirado a temperatura ambiente, mostrado na figura 9, apresenta as bandas na região de 1620 , 1445 e 1370 cm^{-1} , indicando a presença de carbonato e bicarbonato na superfície. Esta é reforçada pelo aparecimento, após o tratamento padrão, da banda em 1220 cm^{-1} , que corresponde a vibração de estiramento $C=O$, conforme já observado para o TiO_2 . A dessorção da amônia é feita sob vácuo secundário de 10^{-5} Torr, a 298K, durante 30 min.

Após a adsorção-dessorção da amônia sobre a superfície destes óxidos observam-se no espectro de infravermelho, mostrado na figura 8, as bandas de 1720 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} .

As bandas na região de frequência de 1720 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} indicam, pela presença do íon NH_4^+ , a existência de sítios ácidos de Brønsted na superfície do Nb_2O_5 .

A banda a 1610 cm^{-1} é atribuída a vibração de deformação das moléculas da amônia adsorvida por ligação coordenada sobre sítios de Lewis da superfície do Nb_2O_5 .

A região de frequência de 1240 cm^{-1} poderia indicar também a presença de sítios de Lewis, no entanto, nada pode ser afirmado, pois esta coincide com a região de frequência de carbonato e bicarbonato.

5. CONCLUSÕES

O método de precipitação na complexação do nióbio quando comparada com a precipitação via hidrólise indicou que existe uma competição entre a hidrólise e a descomplexação.

A calcinação ao ar do complexo de nióbio gerou óxidos não porosos de baixa superfície específica. No entanto, após o tratamento hidrotérmico pode-se observar a geração de micro e mesoporos de diferentes distri-

buições e aumento da superfície específica do Nb_2O_5 . Estes óxidos apresentam na sua superfície sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

Os sítios básicos da superfície do Nb_2O_5 estão bloqueados por CO_2 gerado da decomposição do compelxo.

6. REFERÊNCIAS

1. WEISSMANN, J.G., Ko, E.I. e Wynblatt, P., J. of Catalysis 19, 383, 1987.
2. BALACHANDRAN, V. e Eror, N.G., J. Mat. Sci. 17, 1266 (1982).
3. GONZALEZ, W.A., Carmo, L.M.P., Guenin, M., Lam, Y.L. e Schmall, M., Anais dos Trabalhos Técnicos - Vol 2, Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Agosto 1990, Rio de Janeiro, Brasil.
4. MATHERN, G., Weiss, R. e Rohmer, R., Chem. Commun., p.70 (1969).
5. FLYNN, C.M. e Stucky, G.D., Inorganic Chemistry 18, 335 (1969).
6. FARREL, F.J. et alii, Inorganic Chemistry 18, 2038 (1969).
7. Niobium Proceedings of International Symposium, San Francisco, California, Ed. Harry Studad, 1981.
8. SEN, B.K., Saha, A.V. e Chatterjee, N., Mat. Res. Bull., 16, 923 (1981).
9. EMMENEGER, F.P. e Robinson, M.L.A., J. Phy. Chem. Solids, 29, 11673 (1968).
10. TIZUKA, T., Ogasawara, K. e Tanabe, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2927 (1983).
11. GUENIN, M., Frety, R., Garbowski, E. e Vergon, P., (1986) a ser publicado.
12. GONZALEZ, W.A., Carmo, L.M.P., Guenin, M. e Lam, Y.L. Anais de Trabalhos Técnicos do 6º Seminário Brasileiro de Catálise, 1991, Salvador, Brasil.
13. GONZALEZ, W.A., Tese de Doutorado "Propriedades Físico-Químicas e Catalíticas do Nb_2O_5 preparado por diferentes métodos" - IME, 1990.
14. EDMISTER, F.H. e Albritton, G.G., J. Am. Chem. Soc. 54, 438, 1932.
15. MATHERN, G. e Weiss, R., Acta Cryst. B27, 1610 (1971).
16. MULLER, M. e Dehand, J. Bull. Chem. Soc. Fr. 8, 2837 (1971).
17. MULLER, M., Leroy, M.J.F. e Rotmer, R., Acad. Sci. Paris, 1970.
18. SCHUKIN, E.D., Pertsov, A.V. e Améline, E.A., Química Coloidal, Ed. Mir. Mosai, 1988.

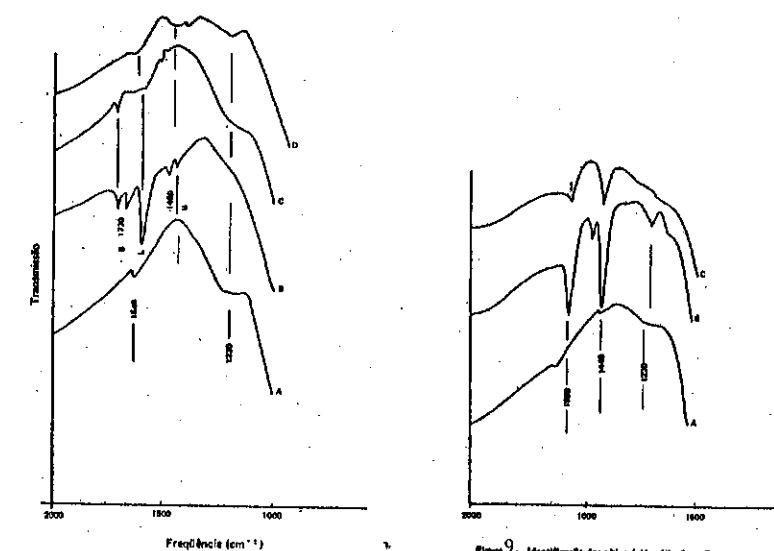
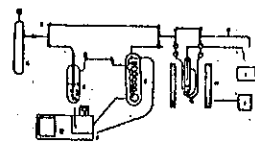


Figura 8 - Identificação dos sítios ácidos do Nb_2O_5 - T preparado por complexação - adsorção/dessorção de NH_3 .

A - referência (background)
 B - 20% 10^{-2} Torr, 200 K, 30min
 C - 15,31 (1,2) $\cdot 10^{-2}$ Torr, 200 K, 30min
 D - 0,88 (14,8) $\cdot 10^{-2}$ Torr, 200 K, 30min

Figura 9 - Identificação dos sítios ácidos Nb_2O_5 - T preparado por complexação - adsorção/dessorção de C_2H_2 .

A - Referência
 B - C_2H_2 ($1,2$) $\cdot 10^{-2}$ Torr, 200 K, 30min
 C - C_2H_2 ($1,2$) $\cdot 10^{-2}$ Torr, 200 K, 30min



- A - Gás H_2
- B - Reator de Teflon
- C - Catalisador
- D - Juntas semelhadas
- E - Manômetro
- F - Controlador de temperatura - Bita
- G - Controlador de pressão - Bita
- H - Forno
- I - Registrador de temperatura - INCO
- J - Têrmico

Figura 1: Esquema da aparelhagem utilizada no tratamento hidrotérmico.

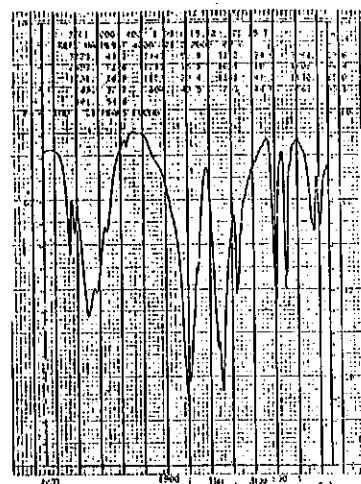


Figura 2: Espectro de Infravermelho do Complexo C(5,5) (21).

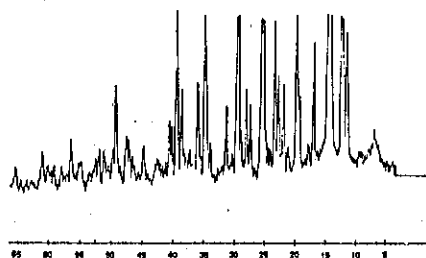


Figura 3: Difratograma do complexo
Amostra: C(5,5) (1,2) C_2H_2OH

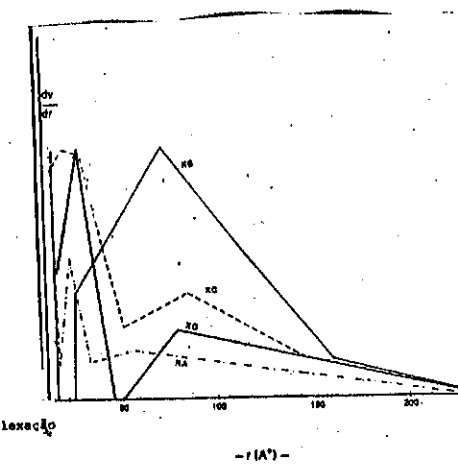


Figura 4: Micrografia do Nb_2O_5 preparada por complexação
código: C(5,5) (1)

Figura 5: Curva de distribuição do volume de poros

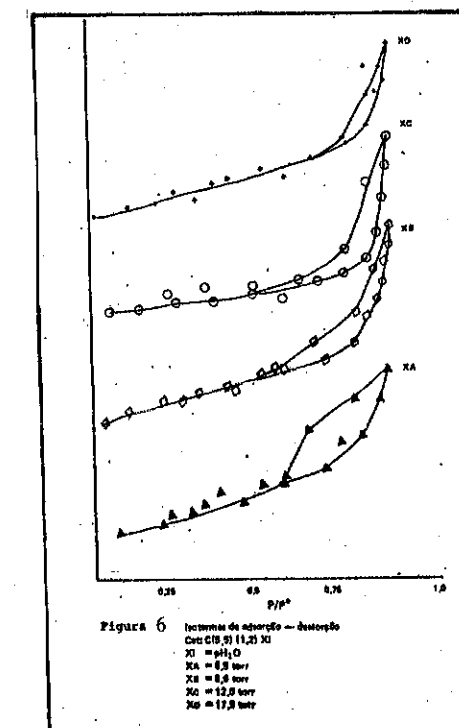


Figura 6: Isoterma de adsorção - desorção
Cm: C(5,5) (1,2) X
X = pt_2O_5
XA = 0,5 torr
XB = 0,5 torr
XC = 12,5 torr
XD = 17,5 torr

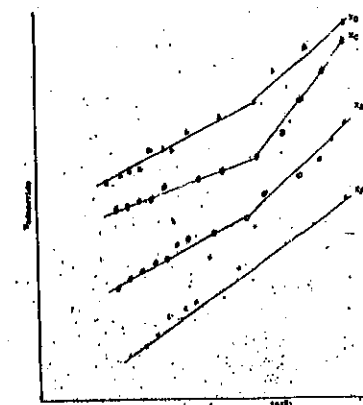


Figura 7: Curva de t-plot do Nb_2O_5 preparada por complexação - efeito do tratamento hidrotérmico.

SÍNTESE DE BIOCATALISADORES PARA SACARIFICAÇÃO E FERMENTAÇÃO
SIMULTÂNEA DO AMIDO DE MANDIOCA PARA ALCÓOLPagandai Vaithianathan PannirSelvam¹RESUMO

O uso de suportes inorgânicos sólidos foram investigados como método de síntese de catalisadores para co-imobilização de enzimas amiloglicosidase e/ou leveduras. Os resultados obtidos deste método utilizando diversos suportes sobre velocidade, sedimentação e capacidade de adsorção de leveduras serão apresentados. Diversos mecanismos destes biocatalisadores foram avaliados usando modelos de sínteses. Produtividade e rendimentos em diversas combinações de reatores foram analisados com base no modelo cinético no processo batelada. Entre diversos suportes estudados observa-se melhor resultado no caso bentonita para síntese de catalisador. O fator limitante da cinética do processo global é a fermentação. A otimização de processos usando biocatalisador imobilizado mostrou produtividade e rendimento bem maior do que aqueles obtidos pelos processos convencionais.

ABSTRACT

Inorganic materials have been investigated for synthesis of catalyst for co-immobilization of amiloglicosidase enzyme with yeasts. The results obtained with several supports about sedimentation velocity and capacity of adsorption of yeast will be presented. Several mechanism of catalyst preparation have been evaluated using synthesis models. Based upon the kinetic model of batch reactor, productivity and conversion of different combination of reactors were evaluated. Among several type of support studied, the best results have been achieved with bentonite for catalysts synthesis. In the whole process, the limiting factor of the kinetics of the process is fermentation. The optimized process in this study have shown a higher productivity and yield than the conventional process.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os processos de bioconversão para produção de combustível e química como alternativa do processo petroquímico foram considerados mais intensos e amplos em diversos estudos(1-4). As novas biotecnologias aumentaram a eficiência com a qual diversas formas de biomassa são convertidas não apenas em produtos químicos mas também em combustível. O programa brasileiro de etanol, PROALCOOL, é o maior programa do mundo para produção de combustível para automóveis e insumos químicos a partir da cana-de-açúcar, com uma produção de etanol cerca de 12×10^9 litro/ano. Fica 40% mais barato o investimento de combustível álcool do que investir em petróleo(5). O esgotamento da vida do petróleo é estimado dentro de 20-40 anos(6).

¹ Engenheiro Químico, Professor Adjunto do Curso de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação em Engª Química da UFRN - Natal-RN-Brasil.

Dentre as diversas matérias-primas disponíveis, destaca-se o uso do amido de mandioca, uma possibilidade técnica para o Brasil, pois apresenta grande disponibilidade em todo o território brasileiro, para que a usina de álcool possa operar todo tempo sem depender de uma única fonte de carboidrato.

1.1. PROBLEMÁTICA DO PROCESSO CONVENCIONAL DE FERMENTAÇÃO

Apesar do grande avanço da engenharia genética e bioengenharia, destaca-se os seguintes fatores técnicos e econômicos sobre engenharia de processo de produção de álcool usando biomassa: (1) necessidade de fermentador de grande tamanho; (2) número de estágios de processos elevados, especialmente para matéria-prima de amido e celulósicos e (3) alto custo de matéria-prima e destilação.

O alto custo de biocatalisadores faz-se necessário a utilização repetitiva ou contínua de biocatalisadores seja desejável. Mas, a reutilização de biocatalisadores apresenta problema devido sua difícil recuperação, apresentando desvantagens técnico-econômico(6).

As técnicas de immobilização permitem a reutilização de biocatalisadores e flexibilidade na operação de processo em escala industrial. Bioreator imobilizado por células podem fornecer alta concentração de catalisadores e alta produtividade de álcool(6,7).

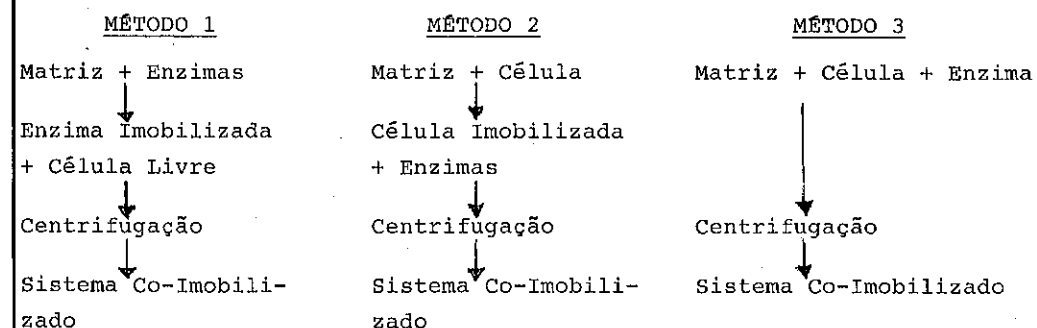
1.2. TÉCNICA INOVATIVA E RECENTE: BIOCATALISADOR CO-IMOBILIZADO

Co-immobilização da enzima e célula é outra técnica muito recente (8-10). Todas as pesquisas recente neste campo objetivam realizar as duas etapas de hidrólise e fermentação em um único estágio de "Sacarificação e Fermentação Simultânea". Neste processo utiliza-se os biocatalisadores imobilizados em uma matriz comum, tanto para célula como para enzimas (6,10). Esta nova técnica tem possibilitado enorme avanço na concepção e na engenharia de novos sistemas em diversos tipos de reatores(2,6,8-10). Dentre as diversas técnicas de preparação de biocatalisadores imobilizados, destaca-se no presente trabalho, o uso do método de adsorção usando matriz de material inorgânico e desempenho de sistema deste catalisador co-immobilizado para processos de sacarificação e fermentação simultânea do amido em diversos tipos de reatores. O presente trabalho também apresenta o estado da arte teórica e prática desta técnica, baseado em experiências brasileiras.

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE ESTADO DE ARTE DE CO-IMOBILIZAÇÃO DE BIOCATALISADORES

Atualmente, temos poucos dados científicos sobre estabilidade de sis

tema co-imobilizado, somente usando tentativas de experimento e análise de erro podem ser usados para conseguir o sistema de co-imobilização com alta estabilidade enzimática(10). A viabilidade industrial depende do método de síntese(8,10). Hartmeier (10) destaca sobre diversos métodos de co-imobilização. Para o presente trabalho usá-se os três métodos seguintes:



As três técnicas buscam ligações físicas diretas de microorganismos com enzimas mais próximo possível e pequena partícula de matriz, com alta densidade de biocatalisadores com pequena quantidade de material inorgânico como matriz. Esta técnica minimiza o problema de transporte de massa (10).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nos ensaios foi utilizado Bentonita, Magnesita e Dolonita doadas por uma empresa local. Utilizou-se o amido proveniente da mandioca, na forma de goma comercial. As enzimas alfa amilase e amiloglicosidase foi da BIOBRAS, Brasil. Utilizou-se a levedura *Saccharomyces Cerevisiae* do fermento prensado comercial FLEISHMANN.

A imobilização foi feita usando o método de adsorção (2). Três diferentes métodos foram investigados, conforme descritos anteriormente (2). Os experimentos de sedimentação foram feitos com sedimentação em provetas e com identificação das zonas de decantação(15).

O teor de amido foi obtido pelo método do A.O.A.C.(2). Os açúcares redutores foram determinados pelo método do DNS - Ácido Dinitro Silicílico(2). O teor de álcool foi medido através de destilação e Brix(2). A contagem do número de células e viabilidade de célula foi determinada pelo método proposto por LEE (2). Os experimentos de fermentação foram feitos em escala de laboratório de 10 l de volume em diferentes reatores(2).

4. RESULTADOS

4.1. SELEÇÃO DE MATRIZ PARA IMOBILIZAÇÃO

Zanin, M. G. e colaboradores (13) utilizaram a sílica macroporosa para imobilização das enzimas e realização de hidrólise enzimática no reator de fluidificação. PannirSelvam e colaboradores (2) estudaram os materiais inorgânicos para co-imobilização de leveduras e enzimas amiloglicosidade. A presença de íon de metal Al e Si, aumentam a adsorção da célula (13-17). Esta técnica de adsorção minimiza o problema de transporte de massa. As figuras 1 e 2 apresentam os resultados sobre a capacidade relativa de imobilização, baseado em matriz com baixo valor de adsorção de célula e velocidade de sedimentação.

IMOBILIZACAO DE LEVEDURA EM MATRIZ CAPACIDADE RELATIVA DE IMOBOLIZACAO

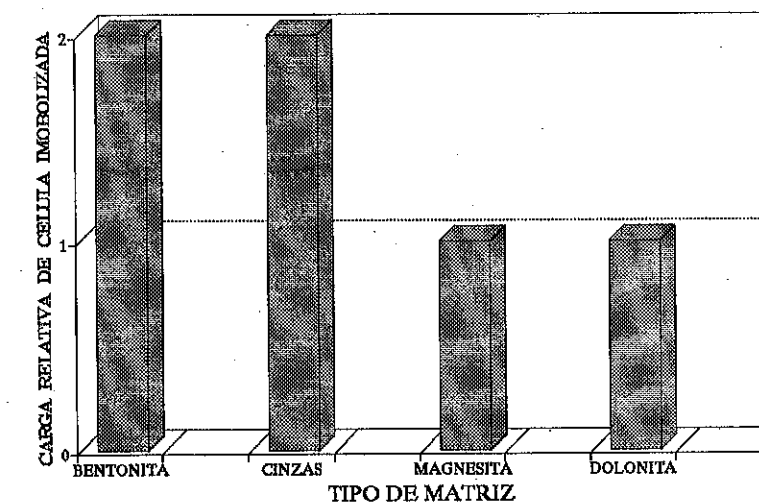


Figura 1

4.2. SELEÇÃO DA TÉCNICA DE IMOBILIZAÇÃO

Como destacado anteriormente, somente os três métodos de imobilização foram considerados visando a elucidação do mecanismo de ligação de matriz com biocatalisadores.

As quantidades de enzimas imobilizadas g enzimas / g suporte e leveduras imobilizadas foram estimadas. Os resultados não indicam variação significativa da levedura imobilizada pelos três métodos, enquanto mostrou variação significativa da quantidade de enzimas imobilizadas, relativa da quantidade de enzimas usadas para imobilização (Figura 3).

SELECAO DE MATRIZ DE IMOBILIZACAO VELOCIDADE DE SEDIMENTACAO

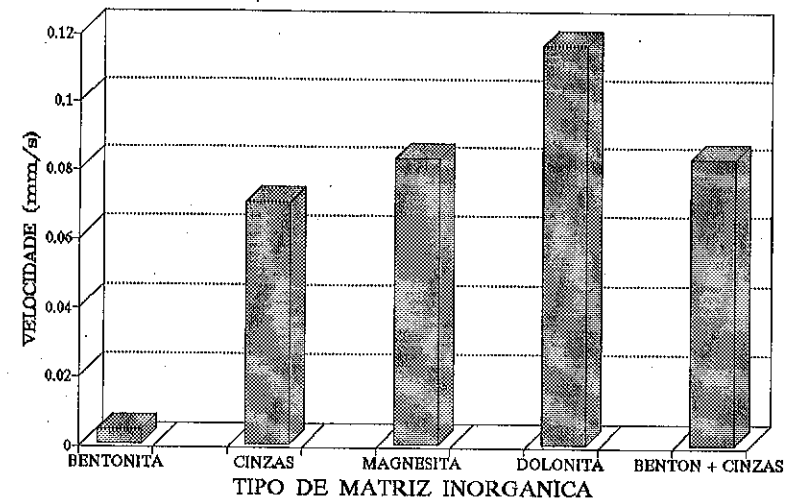


Figura 2

COIMOBILIZACAO PARA BIOCONVERSAO TECNICA DE ADSORCAO

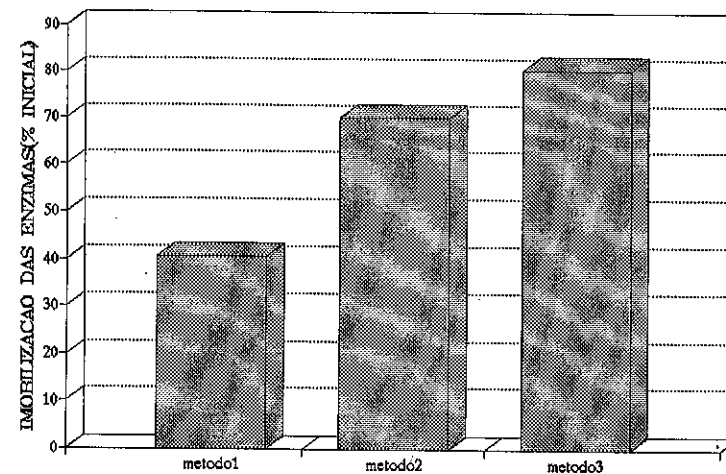


Figura 3

4.3. ESTUDO DA CINÉTICA E DOS REATORES

Utilizando-se os dados cinéticos obtidos de reator batelada, as taxas de reação foram calculadas. Usando o método gráfico de análise de dados cinéticos (16), os resultados foram obtidos para reator de mistura

perfeita (CSTR) e tubular (PFR) para as diversas condições de operação.

Estes resultados são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1

RESULTADO DA FERMENTAÇÃO CONTÍNUA BASEADA NA
CINÉTICA DE FERMENTAÇÃO DESCONTÍNUA (Vazão 2,5 l/h)

COMBINAÇÃO DE REATOR	VOLUME DE REATOR 1	PRODUTIVIDADE $g\ l^{-1} h^{-1}$
CSTR - 1	50	0,60
CSTR - 2	42	0,76
CSTR - 3	18	1,77
CSTR - 1 + PFR	10	3,22
REATOR BATELADO	10	1,40
REATOR SEMICONTÍNUO	10	15,00
REATOR CONTÍNUO (TORRE)	10	3,00

A Figura 4 mostra os resultados comparativos quando se utiliza hidrolisado de amido da mandioca utilizando sistema imobilizado de biocatalisador, em condição idêntica.

BIOCATILISADORES IMOBILIZADAS PROCESSO SEMICONTINUO DE FERMENTACAO

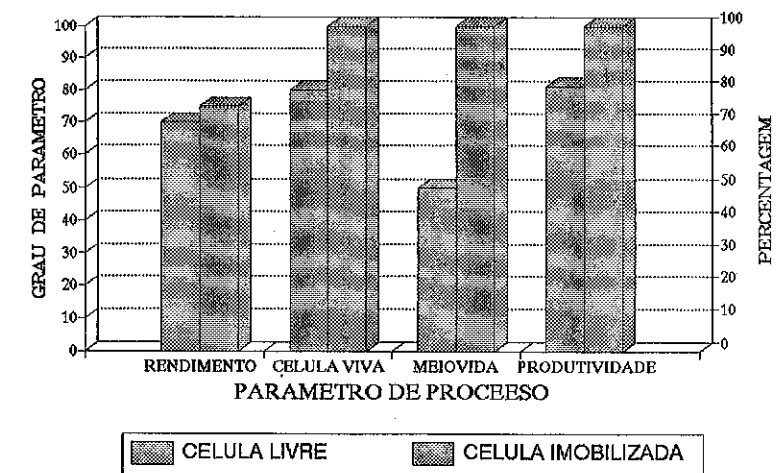


Figura 4

A Tabela 2 mostra os resultados sobre o tempo de reação dos diversos processos. O processo semicontínuo consiste no reciclo de uma certa quantidade de biocatalisadores imobilizados. Para tanto, retira-se cerca de quarenta por cento da amostra fermentada, separam-se os biocatalisadores

por sedimentação, retornando o mesmo para fermentador. Depois, adiciona-se hidrolisado fresco até que a concentração de açúcares seja reestabilizada dentro do fermentador. Neste momento, inicia-se novo ciclo fermentativo. A concentração mássica das células são 10%, pH = 5,0 e temperatura de 35°C.

TABELA 2

RESULTADO DE BIOCATALISADOR IMOBILIZADO
PARA BIOCONVERSÃO DE AMIDO PARA ALCÓOL

ORD.	TIPOS DE PROCESSOS	TEMPO TOTAL DE CONVERSÃO (h)	REFERÊNCIA
1	Liquificação, Hidrólise e Fermentação em 1 Estágio	120	(11)
2	Processo Convencional, Hidrólise e Fermentação em 1 Estágio	48	(2)
3	Processo Convencional com Pré-Sacarificação	36	(1)
4	Processo Batelada	18	
5	Processo Contínuo/	12	
6	Processo Semicontínuo	05	

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O uso da técnica de imobilização facilita a obtenção de um número reduzido de estágios para produção de álcool. O processo batelada de fermentação é lento, apresentando baixo rendimento.

A sacarificação e fermentação simultânea podem ser melhoradas usando-se imobilização com matriz inorgânica através de três métodos. O uso do sistema imobilizado de levedura melhorou a imobilização das enzimas amiloglucosidase, devido a presença de íons alumínio de bentonita (17).

Os resultados comparativos mostram que o tempo de reação pode ser reduzido com o uso do sistema de biocatalisadores imobilizados. Comparado com o sistema de recirculação celular. O sistema imobilizado apresenta elevada estabilidade biológica devido uma meia vida do catalisador ser elevada, e longo tempo de operação de reatores.

Outra vantagem é a produtividade do sistema biocatalisador, que depende do tipo de sistema e do nível de conversão desejado.

O processo contínuo de reator de mistura perfeita (CSTR) apresenta melhor resultado do que a batelada. O tempo de fermentação do processo contínuo é muito menor do que o da batelada devido a maior produtividade

observada no primeiro.

Os processos semicontínuos podem ser assumidos como intermediário entre o Mell-Boinet e o CSTR com reciclo de células (1, 6).

Como esperado, a produtividade do processo semicontínuo é muito melhor do que a batelada, conforme resultados de outros pesquisadores (1). Verifica-se um aumento significativo da estabilidade biológica dos catalisadores e flexibilidade dos processos semicontínuo ou contínuo quando o biocatalisador é imobilizado.

A redução significativa do tempo de fermentação, operação de diversos estágios em etapa única, eliminação da necessidade para recirculação de biocatalisadores através da centrifugação e a longa estabilidade de biocatalisadores imobilizados obtidos, possibilitam vantagens técnicas e econômicas destes processos comparados com o processo convencional. Os custos de investimentos e operações são muito menores no caso do sistema imobilizado do que no convencional (9). O baixo investimento é uma necessidade de viabilização de produção de álcool usando mandioca como matéria prima competitiva com a cana-de-açúcar no Brasil (1,6).

6. CONCLUSÃO

Entre diversas matrizes estudadas como matriz comum tanto para levedura como para enzimas, o composto inorgânico bentonita oferece vantagem. A melhor velocidade de sedimentação e capacidade de co-imobilização foram conseguidas com composto mistura de matrizes inorgânicas. O fator limitante do complexo processo de bioconversão de amido para álcool é a fermentação. Os métodos gráficos de análise de resultados possibilitam estimação de produtividade em sistema de reatores contínuos de mistura perfeita e tubular.

Verifica-se um aumento significativo da produtividade e estabilidade biológica de biocatalisadores imobilizados do que processo convencional.

Uma redução significativa do tempo de reação é possível usando biocatalisador imobilizado. O processo contínuo e semicontínuo apresenta maior produtividade e estabilidade biológica do que o batelada.

AGRADECIMENTOS:

O autor reconhece a imprescindível ajuda dada pelos Professores J. O. B. Carioca e Harbans Lal Arora, da UFC para realização desta pesquisa, ao CNPq pelo apoio concedido e a José Medeiros dos Santos, do Departamento de Engª Química da UFRN pela finalização e datilografia deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) CARIOCA, J. O. B. & Arora, H. L. In: Biomassa, Fundamentos e Aplicações Tecnológicas. Fortaleza, UFC/BNB, 1984, p. 220-228.
- 2) PANNIRSELVAM, P. V. et alii. Fermentação Alcolólica pelo Processo Semi-contínuo. In: Simpósio Nacional de Fermentação, IV. Fortaleza, 1984 Anais de Resumo, p. 16.
- 3) GROSSMANN, M. V. E. & Dash, A. A. E. Alcool de Mandioca: Emprego da Extrusão na Fase de Geletinizacão e Sacarificacão do Amido para Diminuir o Consumo de Energia. In: Simpósio Nacional sobre Fontes Novas e Renováveis de Energia, I. Brasília, 1986. Anais, Brasília, MME, SETEC, 1988, p. 19-27.
- 4) CARIOCA, J. O. B. et alii. Biomass Programm in Brazil. Advances in Biochemical Engineering. Berlin, 20: 153-162, 1981.
5. ROSILLO, F. & Hall, D. Brazil Find Sweets Solution to Fuel Shortages. New Scientist, London: 41-44, May 1988.
- 6) MAIORELLA, B. et alii. Alcohol Production and Recorery. Advances in Biochemical Engineering. Berlin, 20: 43-92, 1981.
- 7) LEE, T. H. et alii. Performance of an Immobilized Yeast Reactor System for Ethanol Production. Enzyme Microb. Technology. London, 5: 41-45, Jan 1983.
- 8) VITULO, M. Tópicos de Enzimologia Industrial. São Paulo, MEC, 1981, p. 40-63.
- 9) HEIKKI, L. et alii. Immobilized Yeast Reactor Speeds Beer Production. Food Technology. USA, 128-133, May 1990.
- 10) HARTMEIER, W. Immobilized Biocatalysts - From Simple to Complex Systems. Trends in Biotechnology. Amsterdam, 3: 149-153, June 1985.
- 11) PARK, Y. K. & Riviera, B. C. Alcohol Production from Various Enzyme Converted Starches With and Without Cooking. Biotechnology Bioengineering. 24: 49-50, 1982.
- 12) PANNIRSELVAM, P. V. Biomassa e Indústria Química. In: Biomassa: Fundamentos e Aplicações Tecnológicas. Fortaleza, UFC/BNB, 1984, p. 551-588.
- 13) ZANIN, M. G. & Morais, F. F. Características de Fluidização de Silica Macroporosa por Solução de Amido de Mandioca. Encontro sobre Escoamento em Meio Poroso, 12. Maringá, 1984. Anais, São Paulo, p. 267-288.

- 14) SANTOS, P. S. Tecnologia de Argilas. Vol. 2, São Paulo, Edgard Blucher, 1975, p. 340-350.
- 15) CHAVES, Terezinha R. Estudo de Esmectita Sódica para Uso em Coagulação e Flotação no Tratamento de Águas Residuárias. Tese de Mestrado. DEQ/PPGEQ, UFRN, Natal, 1991.
- 16) LEVENSPIEL, O. In: Engenharia das Reações Químicas. Vol. 1, São Paulo Edgard Blucher, 1974, p. 74-169.
- 17) VAN HAECHT, J. L. et alii. Immobilization of Saccharomyces Carevisiae by Adhesion Treatment of the Cells by Al íons. Biotechnology and Bioengineering. 17: 217-224, March, 1985.

ESTUDO DA VIABILIDADE DA OXIDAÇÃO DE p-XILENO A ÁCIDO TEREFTÁLICO A
BAIXAS TEMPERATURAS

Regiane L. Ambrósio¹
Dalmo Mandelli¹
Carol H. Collins²
Ulf Schuchardt²

RESUMO

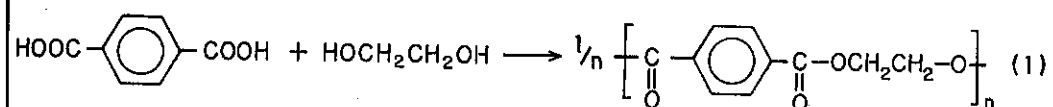
A oxidação do p-xileno a ácido tereftálico em ácido acético/anidrido acético, catalisada por acetatos de cobalto e manganês e com paraldeído como co-oxidante foi estudada. O efeito de diferentes promotores, bem como da temperatura, do fluxo de oxigênio e das quantidades de catalisadores, promotores e anidrido acético foram estudadas. O melhor sistema encontrado utiliza ácido bromídrico como promotor e uma razão p-xileno/HBr/catalisador de 22:1:2. Nestas condições, o ácido tereftálico foi obtido com 80% de rendimento e 90% de seletividade (base sólida).

ABSTRACT

The oxidation of p-xylene to terephthalic acid in acetic acid/acetic anhydride, catalyzed by cobalt and manganese acetates under oxygen and with paraldehyde as co-oxidant, was studied. The effects of different promoters, temperatures, oxygen flow rates as well as of the quantities of catalyst, promotor and acetic anhydride, were evaluated. The best system uses hydrobromic acid as promotor with a 22:1:2 ratio of p-xylene/HBr/catalyst under 1 bar of oxygen. Under these conditions, terephthalic acid is obtained in 80% yield with a selectivity of 90% (based on solids).

1. INTRODUÇÃO

A demanda de ácido tereftálico e tereftalato de dimetila é estimada em 6 milhões de toneladas por ano, sendo que sua principal aplicação está na produção de poli(tereftalato de etileno), segundo a equação 1 (1).



Industrialmente, ácido tereftálico e seus ésteres são obtidos por oxidação de p-xileno em fase líquida, requerendo condições drásticas devido à desativação do segundo grupo metílico do ácido p-toluídico,

¹Bacharel em Química, estudante de Mestrado do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

²Doutor em Química, Professor Titular do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

formado como intermediário. O catalisador utilizado, tipicamente um sal de cobalto e/ou de manganês solúvel no meio reacional, é adicionado em pequenas quantidades, pois age como iniciador de um processo radicalar em cadeia (2). Normalmente, utilizam-se brometos como promotores pois, por também formarem radicais livres, evitam a interrupção da cadeia (1).

O processo AMOCO, um dos mais utilizados na produção industrial do ácido tereftálico, emprega uma mistura de acetato de cobalto e de manganês como catalisadores em ácido acético 95%, sendo utilizada uma elevada razão entre cobalto e manganês para diminuir a quantidade de 4-carboxibenzaldeído, uma impureza particularmente difícil de remover. Neste processo, p-xileno é oxidado com ar em autoclaves a 190-205°C e 15-30 bar, obtendo-se conversões maiores que 95% e seletividades superiores a 90% (1).

Uma alternativa bastante viável é a oxidação de p-xileno em ácido acético glacial a temperaturas entre 90 e 120°C, com oxigênio ou ar, à pressão ambiente. Entretanto, é necessária uma concentração mais elevada de catalisador, bem como a presença de brometos como promotores (3). Em alguns casos também utilizam-se co-oxidantes, tais como aldeídos, cetonas ou peróxidos, com a finalidade de iniciar a reação (3). Reestudamos a oxidação do p-xileno nestas condições com a finalidade de otimizar a conversão e, a seletividade para ácido tereftálico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

-Reagentes: foram utilizados reagentes e solventes de grau analítico. O ácido acético foi previamente destilado enquanto que os demais reagentes foram usados sem nenhum pré-tratamento. As soluções de ácido bromídrico em ácido acético foram preparadas borbulhando-se ácido bromídrico, gerado a partir de PBr₃ e água destilada, no respectivo ácido.

-Reações: as reações de oxidação foram realizadas em um balão de três bocas, munido de um condensador de refluxo refrigerado a 0°C, um borbulhador de oxigênio e um termômetro, sob agitação magnética, em banho de óleo termostatizado. Em uma reação típica, adicionou-se ao sistema 50 mL de ácido acético, 5 mmol de uma mistura (9:1) dos acetatos de cobalto(II) e manganês(II) tetrahidratados e 120 mmol de anidrido acético. Aqueceu-se até a precipitação de um sólido rosa (acetato de cobalto(II) anidro), adicionando-se a seguir, 2,5 mmol de ácido bromídrico (solução em ácido acético) e 11 mmol de paraldeído. Borbulhou-se oxigênio num fluxo de 60 mL/min. Após 20 minutos,

adicionou-se 56 mmol de p-xileno, mantendo-se a temperatura de refluxo a 100°C por 12 h.

-Separação e Análise dos Produtos: o ácido tereftálico obtido foi separado da mistura reacional através de filtração e analisado por polarografia a fim de quantificar o 4-carboxibenzaldeído. Uma alíquota foi esterificada com metanol e analisada por cromatografia gasosa, visando quantificar o ácido p-toluóico. Os produtos de oxidação presentes na água-mãe, tais como p-tolualdeído, ácido p-toluóico e 4-carboxibenzaldeído foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A oxidação do p-xileno foi efetuada em ácido acético/anidrido acético utilizando-se vários promotores e uma mistura de acetato de cobalto(II) e manganês(II) como catalisadores. O paraldeído foi inicialmente utilizado como co-oxidante com a finalidade de propiciar a formação de cobalto(III), espécie cataliticamente ativa na oxidação do p-xileno, visto que o ácido peracético, formado pela oxidação do paraldeído com oxigênio molecular, oxida o sal de cobalto(II).

3.1. Efeito de Diferentes Promotores

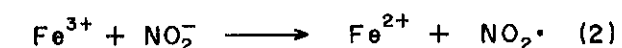
Inicialmente, estudou-se a variação do promotor utilizando-se ácido bromídrico, brometo de sódio/ácido trifluoracético, oxidocloreto de zircônio, ácido perclórico e cloreto férrico/nitrito de sódio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Estudo da variação do promotor na oxidação do p-xileno (10 mmol de catalisador, 11 mmol de paraldeído, 120 mmol de anidrido acético, 10 mmol de promotor, 56 mmol de p-xileno, fluxo de O₂ a 60 mL/min, 112°C, 12 h).

PROMOTOR (10 mmol)	SOLUÇÃO			SÓLIDOS			CONVERSÃO (%)
	p-TOLA (mmol)	APT (mmol)	4-CBA (mmol)	APT (mmol)	4-CBA (mmol)	ATF (mmol)	
HBr	-	14	-	1	3	38	100
NaBr/ATA	-	26	4	-	2	24	100
ZrOCl ₂	10	21	-	-	1	14	91
HClO ₄	15	2	-	-	-	-	44
Fe ³⁺ /NO ₂ ⁻	-	-	-	-	-	-	16

APT = ácido p-toluóico, ATA = ácido trifluoracético,
ATF = ácido tereftálico, 4-CBA = 4-carboxibenzaldeído,
p-TOLA = p-tolualdeído.

A tentativa de se utilizar o sistema cloreto férrico/nitrito de potássio como promotor foi baseada na possibilidade do íon NO₂⁻ formar radicais no meio reacional, segundo a equação 2 (4), o que promoveria a oxidação do p-xileno.

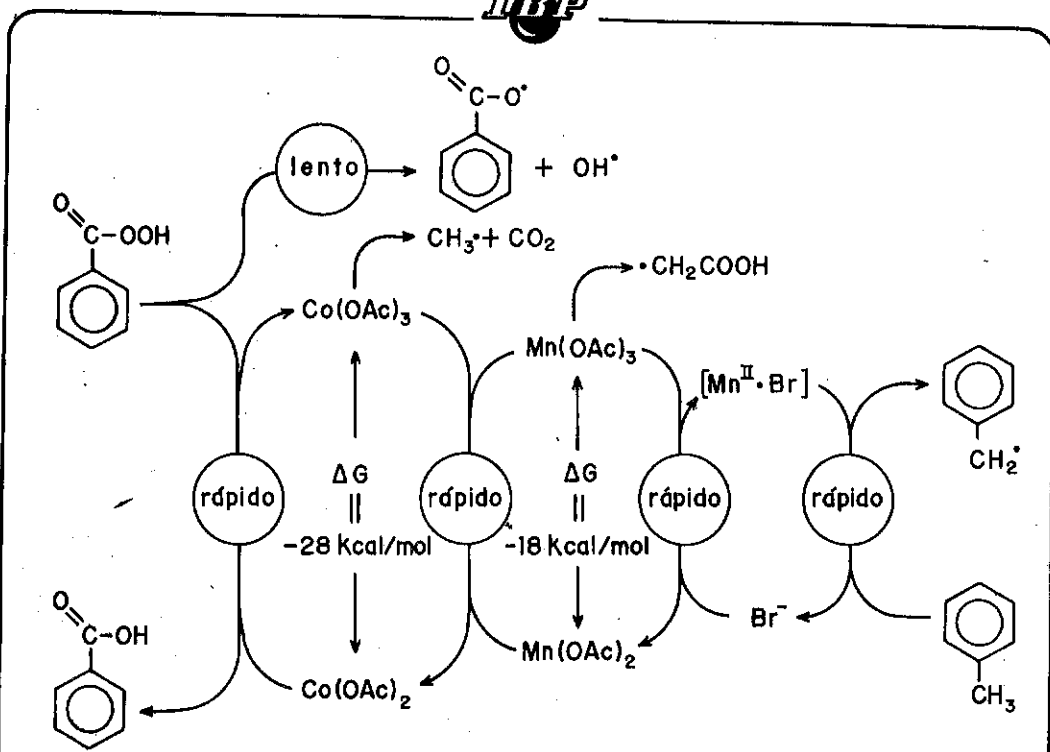


Porém, a quantidade de radicais NO₂ formada não deve ter sido suficientemente alta para promover a reação.

De acordo com a literatura, a atividade oxidativa do acetato de cobalto(III) é fortemente aumentada na presença de ácidos fortes (5). Entretanto, este efeito não foi observado para o ácido perclórico, no sistema estudado. Utilizando-se oxidocloreto de zircônio, observou-se uma elevada conversão do p-xileno. No entanto, a oxidação não foi completa visto que formaram-se grandes quantidades dos intermediários de oxidação, APT e p-TOLA. De acordo com a literatura, sais de zircônio e háfnio aumentam a velocidade de oxidação do p-xileno (6). Além disso, o cloreto existente no catalisador também promove este tipo de reação, porém com menor seletividade (3). O ácido bromídrico foi o melhor promotor, seguido pelo brometo de sódio/ácido trifluoracético, que forma ácido bromídrico. Os brometos têm um pronunciado efeito sinérgico sobre oxidações de hidrocarbonetos alquilaromáticos catalisadas por sais de cobalto e manganês (3). Além disso, radicais bromo possuem um potencial de oxidação maior do que radicais cloro (3). Uma pequena quantidade de paraldeído é usualmente requerida para formar ácido peracético, o qual oxida cobalto(II) a cobalto(III), que reage com o manganês(II), oxidando-o a manganês(III). Este interage com o brometo para formar o complexo radicalar bromo-manganês (Br·Mn(OAc)₂), extraordinariamente ativo e seletivo, responsável pela oxidação do substrato (7,8). O ciclo catalítico é o mostrado no esquema 1.

3.2. Efeito da Água Produzida

Na etapa seguinte do projeto foi estudado o comportamento do sistema em função da quantidade de água presente, variada pela concentração de anidrido acético no meio reacional. Os resultados são apresentados na Tabela 2.



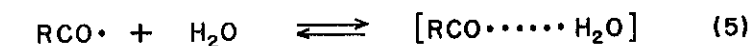
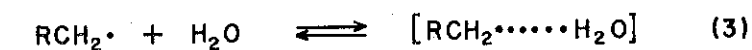
Esquema 1: Ciclo catalítico da oxidação de hidrocarbonetos alquilaromáticos catalisada pelo sistema cobalto(II)/manganês(II)/brometo (7).

Tabela 2: Estudo da variação da quantidade de anidrido acético na oxidação do p-xileno (10 mmol de catalisador, 11 mmol de paraldeído, 10 mmol de HBr, 56 mmol de p-xileno, fluxo de O₂ a 60 ml/min, 112°C, 12 h)

Ac ₂ O (mmol)	SOLUÇÃO			SÓLIDOS			CONVERSÃO (%)
	p-TOLA (mmol)	APT (mmol)	4-CBA (mmol)	APT (mmol)	4-CBA (mmol)	ATF (mmol)	
0	6	24	5	-	-	2	96
70	-	33	6	-	1	17	100
120	-	14	-	1	3	38	100
170	-	13	-	1	3	38	100

A presença de pequenas quantidades de água no sistema, pode deslocar as espécies peróxido da esfera de coordenação do complexo metálico, o que reduz a velocidade de iniciação. Além disso, a água forma complexos com os radicais, diminuindo suas reatividades (equações

3 a 5) (9).



Quanto menor é a concentração de anidrido acético no meio reacional, maior é a quantidade de água presente, menor é o rendimento em ATF e maior é a quantidade de APT e outros intermediários da oxidação. A quantidade de anidrido ótima (120 mmol) corresponde a quantidade de água gerada durante a reação, ou seja, 2 moléculas de água são formadas para cada ATF. O meio reacional anidro propicia também durante a fase de aquecimento a precipitação de um sólido rosa (acetato de cobalto(II) anidro), que é dissolvido pela adição de ácido bromídrico. Se o acetato de cobalto(II) não precipita nesta fase, o rendimento em ácido tereftálico é muito menor, o que mostra a importância do meio reacional ser anidro.

3.3. Efeito do Fluxo de Oxigênio

A influência da variação do fluxo de oxigênio também foi estudada. Os resultados estão na Tabela 3.

Tabela 3: Estudo do fluxo de oxigênio na oxidação do p-xileno (10 mmol de catalisador, 11 mmol de paraldeído, 120 mmol de anidrido acético, 10 mmol de HBr, 56 mmol de p-xileno, 112°C, 12 h)

O ₂ (mmol/min)	SOLUÇÃO			SÓLIDOS			CONVERSÃO (%)
	p-TOLA (mmol)	APT (mmol)	4-CBA (mmol)	APT (mmol)	4-CBA (mmol)	ATF (mmol)	
30	-	15	5	-	1	18	98
60	-	15	-	-	3	38	100
120	-	15	-	1	3	39	100

Diminuindo o fluxo de oxigênio, diminui-se a eficiência da oxidação, desfavorecendo a formação de ATF e aumentando a quantidade dos intermediários de oxidação. O aumento no fluxo de O₂ de 60 a 120 mL/min, por outro lado, tem pequena influência sobre o rendimento em ATF.

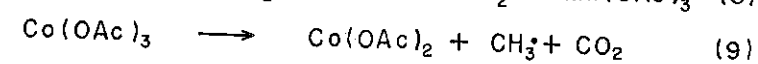
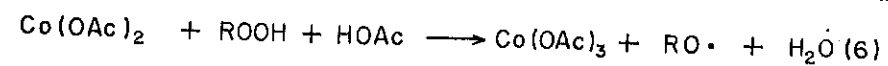
3.4. Efeito da Quantidade de Catalisador

As reações efetuadas a seguir tiveram como objetivo o estudo do comportamento do sistema em presença de quantidades variadas do catalisador, $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Mn}(\text{OAc})_2$ na proporção 9:1. Os resultados se encontram na Tabela 4.

Tabela 4: Estudo da variação da quantidade de catalisador na oxidação do p-xileno (11 mmol de paraldeído, 120 mmol de anidrido acético, 10 mmol de HBr, 56 mmol de p-xileno, fluxo de O_2 a 60 mL/min, 112°C, 12 h).

CATA-LISADOR (mmol)	SOLUÇÃO			SÓLIDOS			CONVERSÃO (%)
	p-TOLA (mmol)	APT (mmol)	4-CBA (mmol)	APT (mmol)	4-CBA (mmol)	ATF (mmol)	
2,5	-	28	-	-	2	28	100
5,0	-	15	-	1	3	39	100
10,0	-	14	-	1	3	38	100

Cobalto é o único acetato de metal de transição da primeira série que catalisa fortemente a oxidação de alquilaromáticos, devido à sua capacidade de decompor espécies peróxidos (equação 6) (7). A presença de íons brometos e de acetato de manganês(II) mantém baixa a concentração de acetato de cobalto(III) (equações 7 e 8) (8), diminuindo assim a descarboxilação do ácido acético (equação 9). Além de evitar a



descarboxilação, o sal de manganês acelera a oxidação do APT a ATF (9). Os resultados obtidos mostram que 5 mmol de catalisador são suficientes para garantir a oxidação da maior parte de APT para ATF.

3.5. Efeito da Quantidade de Promotor

Após determinar-se a quantidade ótima do catalisador, estudou-se a variação da quantidade do promotor. Os resultados se encontram na Tabela 5.

Tabela 5: Estudo da variação da quantidade de promotor na oxidação do p-xileno. (5 mmol de catalisador, 11 mmol de paraldeído, 120 mmol de anidrido acético, 56 mmol de p-xileno, fluxo de O_2 a 60 mL/min, 112°C, 12 h).

HBr (mmol)	SOLUÇÃO			SÓLIDOS			CONVERSÃO (%)
	p-TOLA (mmol)	APT (mmol)	4-CBA (mmol)	APT (mmol)	4-CBA (mmol)	ATF (mmol)	
1,25	-	29	11	-	1	10	100
2,50	-	10	-	1	3	39	100
5,00	-	10	-	1	3	40	100
10,00	-	13	-	1	3	39	100

Pode-se observar que a quantidade de HBr, necessária nessas condições, é de 2,5 mmol. Para valores menores, o produto majoritário é o APT, comprovando o efeito sinérgico de íons brometo em promover a oxidação de hidrocarbonetos. Por outro lado, maiores quantidades não aumentam a atividade do sistema. A adição do brometo, que é mais facilmente oxidado do que acetato, permite a formação do complexo radicalar bromo-manganês, que é muito seletivo na oxidação de compostos alquilaromáticos. Desta maneira, inibe-se a descarboxilação do ácido acético, que leva à formação de água, dióxido de carbono e radicais peróxido e metila (equações 6 e 9) (8,10). Estes radicais diminuem a seletividade da oxidação por possuírem uma alta reatividade (7,9).

3.6. Efeito da Temperatura

O último fator estudado foi o efeito da temperatura de reação. Este estudo foi efetuado com e sem paraldeído. Os resultados obtidos nas duas séries foram iguais mostrando que, nestas condições, o paraldeído não é necessário para a ativação do sistema. Os resultados obtidos sem paraldeído estão mostrados na Tabela 6.

Já a 95°C observa-se um rendimento em sólidos de 90%, com 90% de seletividade para ATF. Este resultado é mantido até 108°C. Em temperaturas mais elevadas, a quantidade de ATF diminui devido à termólise dos acetatos de cobalto e manganês(III), como mostrado nas equações 6 e 10 (10, 11).

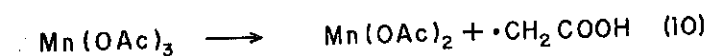


Tabela 6: Estudo da variação da temperatura de reação na oxidação do p-xileno (5 mmol de catalisador, 120 mmol de anidrido acético, 5 mmol de HBr, 56 mmol de p-xileno, fluxo de O₂ a 60 ml/min, 12 h)

TEMPERATURA (°C)	SOLUÇÃO			SÓLIDOS			CONVERSÃO (%)
	p-TOLA (mmol)	APT (mmol)	4-CBA (mmol)	APT (mmol)	4-CBA (mmol)	ATF (mmol)	
90	-	11	1	-	3	33	100
95	-	4	-	1	4	45	100
100	-	5	-	1	4	45	100
104	-	6	-	1	4	44	100
108	-	5	-	1	4	44	100
112	-	13	-	1	3	40	100
116	4	20	2	-	-	2	100

Esta decomposição dos acetatos diminui a quantidade do complexo radicalar bromo-manganês formado, e conseqüentemente a velocidade de oxidação, ocorrendo um acúmulo de subprodutos, como pode ser observado a 116°C.

4. CONCLUSÕES

Foi possível efetuar a oxidação do p-xileno a ácido tereftálico a temperaturas tão baixas quanto 95°C. Utilizando-se 120 mmol de anidrido acético para garantir o meio reacional anidro, e ácido bromídrico como promotor determinou-se que a melhor razão p-xileno/HBr/catalisador é 22:1:2. Nestas condições, o ácido tereftálico foi obtido com 80% de rendimento e 90% de seletividade (base sólida). Em temperaturas maiores que 112°C, o rendimento dos sólidos é drasticamente reduzido, o que pode ser explicado pelas reações de decomposição do íon acetato. Também observou-se que a adição de paraldeído não altera a atividade do sistema nas condições estudadas.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela FAPESP e pela FINEP-PADCT. Agradecemos as bolsas concedidas pela FAPESP e pelo CNPq.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) Weissermel, K. e Arpe, H. J., "Industrial Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim-New York, 1978, p.341.

- (2) Emanuel, N. M., Maizus, Z. K. e Skibida, I. P., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 8 (1969) 97.
- (3) Sheldon, R. A., e Kochi, J. K., "Metal Catalyzed Oxidation of Organic Compounds", Academic Press, New York-London, 1981, p.120.
- (4) Das, C. K. e Das, N. S., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*; 49 (1990) 55.
- (5) Hanotier, J., Camerman, Ph., Hanotier-Bridoux, M. e Radzitzky, P., *J. Chem. Soc., Perkin II* (1972) 2247.
- (6) Steinmetz, G. R., Lafferty, N. L. e Sumner Jr., C. E., *J. Mol. Catal.*, 49 (1988) L39.
- (7) Partenheimer, W. e Gipe, R. K.; *Preprints Div. Petroleum Chem., Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1992, p.1098.*
- (8) Partenheimer, W., *J. Mol. Catal.*, 67 (1991) 35.
- (9) Hronec, M. G., Cvengrosová, Z. e Ilavsky, J., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24 (1985) 787.
- (10) Kenigsberg, T. P., Ariko, N. G., Mitskevich, N. I. e Nazimok, V. F., *Kinet. Catal.*, 26 (1985) 1279.
- (11) Kulsrestha, G. N., Shankar, U., Sharma, J. S. e Singh, J., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 50 (1991) 57.

7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS FOSFINAS NA REAÇÃO DE
DIMERIZAÇÃO DO PROPENO CATALISADA PELO COMPLEXO
 $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$

•Roberto Fernando de Souza¹
•Michèle Oberson de Souza¹
•Katia da Silva Bernardo²

RESUMO

É descrita a influência da adição de modificadores fosfinas (triciclohexilfosfina e trifenilfosfina) nas reações de dimerização do propeno catalisadas pelo complexo dicatiónico de níquel $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ associado ao composto alquil-alumínio AlEt_2Cl . Os resultados mostraram que a adição de fosfinas provoca o aumento da atividade das reações de dimerização do propeno. A adição de trifenilfosfina não altera significativamente a seletividade das reações, enquanto a adição de triciclohexilfosfina conduz a seletividades de até 49,3% de dimetil-2,3butenos na fração C_6 .

ABSTRACT

We describe the influence of phosphine addition (tricyclohexyl-phosphine and triphenylphosphine) in the propylene dimerization reactions by nickel dicationic complex $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ and the alkylaluminum compound AlEt_2Cl . The results showed that phosphine addition yields an activity increase of the propylene dimerization reactions. Triphenylphosphine addition does not change the reactions selectivity, while tricyclohexylphosphine addition gives 2,3dimethyl-butene selectivities of 49,3% in the C_6 fraction.

1. INTRODUÇÃO

As reações de dimerização do propeno são de grande interesse acadêmico e industrial. Os hexenos ramificados

¹Professor Adjunto, Dept.º Físico-Química, Inst. de Química, UFRGS.
²Estudante de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS.

apresentam grande potencial como aditivos para o aumento do índice de octanas de gasolinas(1).

A dimerização do propeno é realizada em escala industrial no Processo Dimersol (I.F.P.)(2) e foi planejada para escala industrial no Processo Lurgi (Companhia Lurgi-Ruhrigas)(3). Apesar da existência de tais processos ainda persistem limitações na variedade de catalisadores empregados.

Neste contexto o Laboratório de Reatividade e Catalise se propôs a estudar as reações de dimerização do propeno por complexos dicatiónicos à base de níquel visando a obtenção seletiva de olefinas com potencial de utilização industrial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho descreveremos a influência de modificadores fosfinas nas reações de dimerização do propeno catalisadas pelo complexo dicatiónico de níquel $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ associado ao composto alquil-alumínio AlEt_2Cl . As reações foram realizadas a 50°C, com injeção contínua de propeno à pressão constante de 8atm, com 100% de seletividade em dímeros.

As sínteses e manipulações dos complexos organometálicos bem como os testes catalíticos foram realizados sob atmosfera inerte de argônio utilizando-se a técnica de Schlenk(4). Empregou-se reagentes e solventes previamente tratados, com o objetivo de eliminar a umidade e oxigênio presentes nos mesmos.

A preparação do complexo $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ foi efetuada seguindo métodos descritos na literatura(5), tendo sido obtidas análises coerentes de espectroscopia vibracional ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$, 2300 cm^{-1} ; $\nu_{\text{B-F}}$, 1050 cm^{-1}) e de espectroscopia eletrônica (um pico a 359nm e uma banda larga a 581nm, típicas de geometria octaédrica para centros de Ni^{2+}).

Os testes catalíticos foram realizados em um reator semi-contínuo, apresentado na figura 1. A autoclave de

aço inoxidável com volume interno de 100ml é equipada com dupla camisa, para a circulação do líquido termostático, e com agitação magnética.

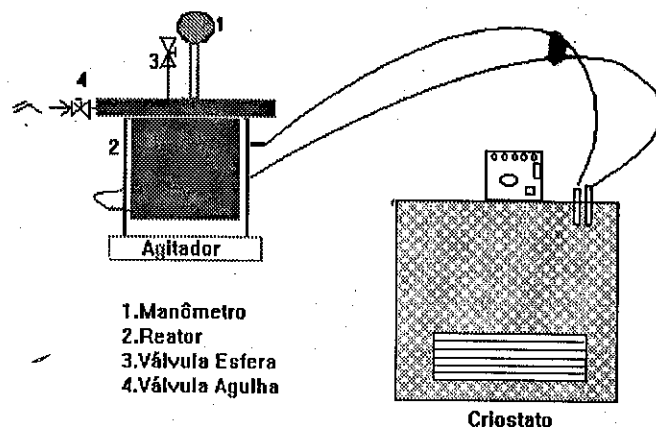


Figura 1. Reator semi-contínuo para dimerização do propeno

Um teste catalítico típico pode ser descrito como:

- pesagem da quantidade equivalente a 66,8 μmóis de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$, em tubo de Schlenk;
- pesagem de aproximadamente 0,5g de ciclohexano, em tubo de Schlenk;
- pesagem da fosfina, na quantidade apropriada para cada teste, em tubo de Schlenk;
- preparação da solução do precursor em um tubo de Schlenk, juntamente com ciclohexano, usando-se como solvente clorobenzeno;
- transferência desta solução para dentro do reator, previamente purgado com argônio, por 1 hora, e munido de barra magnética;
- resfrieração do reator com um banho de circulação de etanol mais nitrogênio líquido até aproximadamente -20°C ;
- introdução da solução de co-catalisador AlEt_2Cl , na razão Al/Ni desejada;
- adição de propeno, a pressão de 8 atm;
- aquecimento com banho termostático de circulação de etilenoglicol, a uma temperatura de 50°C ;

-mantém-se a pressão contante a 8atm, por injeção contínua de propeno;

-após 1 hora, interrompe-se a reação e resfria-se o reator a temperatura ambiente, recolhendo-se os produtos para análise cromatográfica.

Tendo em vista a difícil separação de metil-2penteno-1 e hexeno-1 em nossas condições cromatográficas, a hidrogenação foi utilizada como recurso adicional para a quantificação das olefinas. Nas reações de hidrogenação dos produtos da dimerização do propeno utilizou-se como catalisador Pd/C em presença de metanol.

O estudo do efeito da adição de fosfinas foi feito usando-se como referência o ensaio padrão, definido pelas seguintes condições:

- (1) precursor catalítico: $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$: 66,8 μmóis;
- (2) pressão de propeno: 8atm;
- (3) Temperatura: 50°C ;
- (4) tempo: 60 minutos;
- (5) solvente: clorobenzeno, 20ml.

As olefinas obtidas nas reações de dimerização do propeno e seus respectivos produtos hidrogenados foram analisados por cromatografia gasosa empregando-se um cromatógrafo HP-5890-A, equipado com detector de ionização de chama, acoplado a um integrador HP 3392A. Utilizou-se uma coluna do tipo SPB-1 (polimetil-siloxano), de 50m de comprimento, 0,32mm de diâmetro interno com programação diferenciada para os dímeros do propeno e de seus produtos de hidrogenação. Para as olefinas produtos trabalhou-se isotermicamente a aproximadamente 5°C e para os seus produtos de hidrogenação trabalhou-se entre 30°C (8 minutos) e 180°C (7 minutos), com aquecimento de $40^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Para ambos os casos o gás vetor empregado foi nitrogênio com uma vazão de 23ml/minuto. As reações foram caracterizadas com

base nestas análises, através da Seletividade e da Frequência de Rotação, abaixo definidas.

$$\text{Seletividade} = \frac{n_{\text{de cada olefina produzida}}}{n_{\text{total de olefinas produzidas}}} \times 100$$

$$\text{Frequência de Rotação} = \frac{n_{\text{olefinas produzidas}}}{n_{\text{catalisador}} \times \text{tempo}}$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O complexo $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ quando combinado com AlEt_2Cl , constitui em sistema ativo na oligomerização do propeno, produzido 100% de dímeros. O trabalho que descreveremos a seguir consiste no estudo do complexo $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ em presença de AlEt_2Cl como co-catalisador e de modificadores fosfinas, triciclohexilfosfina e trifenilfosfina, com diferentes razões fosfina/níquel (P/Ni). Os testes catalíticos foram realizados em condições suaves de processo: pressão de propeno de 8atm e temperatura de 50°C, visando-se o estudo da influência da adição de fosfinas na atividade e na seletividade da dimerização do propeno. As tabelas 1 e 2 apresentam a influência da variação da natureza e quantidade (razão P/Ni) de fosfina adicionada sobre a atividade (representada pela frequência de rotação) e sobre a seletividade. Trabalhou-se com duas relações Al/Ni diferentes (Al/Ni=5 e Al/Ni=20) com a intenção de observar o efeito da razão Al/Ni sobre a atividade reacional.

Tabela 1. Atividade e seletividade das reações de dimerização do propeno com adição de triciclohexilfosfina, Al/Ni=5, Ppropeno=8atm, T=50°C e tempo=1hora.

	P/Ni=0	P/Ni=0.5	P/Ni=1.0	P/Ni=1.5	P/Ni=2.0	P/Ni=4.0
F.R. (h ⁻¹)	61	208	228	122	89	80
Seletividade dos dímeros (%)						
M4P1	3.1	2.2	1.9	2.4	5.2	5.2
DM2,3B1	1.7	31.8	42.7	36.2	39.0	42.7
M4P2C	6.9	6.0	4.0	5.0	5.0	3.6
M4P2T	38.3	22.2	9.2	14.5	11.7	7.7
M2P1	0	6.0	15.4	14.3	22.7	25.3
H1	3.0	2.6	1.5	1.9	2.7	2.8
H3T	3.5	1.0	0.5	0.3	0.2	0.2
H2C	17.4	5.4	2.7	3.4	4.1	2.8
M2P2	17.8	12.1	14.4	12.2	5.6	6.0
H2T	7.7	2.2	1.6	3.6	2.6	2.2
DM2,3B2	0.6	8.5	6.1	6.2	1.2	1.5

*Al/Ni: relação alumínio/níquel, P/Ni: relação fosfina/níquel, PCy₃: triciclohexilfosfina, PPh₃: trifenilfosfina, M4P1: metil-4penteno-1, DM2,3B1: dimetil-2,3buteno-1, M4P2C: metil-4penteno-2cis, M4P2T: metil-4penteno-2trans, M2P1: metil-2penteno-1, H1: hexeno-1, H3T: hexeno-3trans, H2C: hexeno-2cis, M2P2: metil-2penteno-2, H2T: hexeno-2trans, DM2,3B2: dimetil-2,3buteno-2.

Os dados apresentados na tabela 1 mostram que a atividade aumenta com a adição de triciclohexilfosfina até um máximo de 228h⁻¹, obtida com uma relação P/Ni em torno de 1, como pode ser observado na figura 2. A adição de mais de 1 equivalente de fosfina provoca a diminuição da frequência de rotação, o que pode ser justificado pela competição da fosfina com o propeno pelos sítios vacantes.

Pode ser observado também, na tabela 1, que com a adição de triciclohexilfosfina decresce o rendimento de hexenos (soma das quantidades de H1, H2C, H2T e H3T) de 31,6% até 6,3% e de metilpentenos (soma das quantidades de M4P1, M4P2C, M4P2T, M2P1 e M2P2) de 66,1% até 44,9%, enquanto que o rendimento de dimetil-2,3butenos (soma das quantidades de DM2,3B1 e DM2,3B2) aumenta de 2,3% até 48,8%.

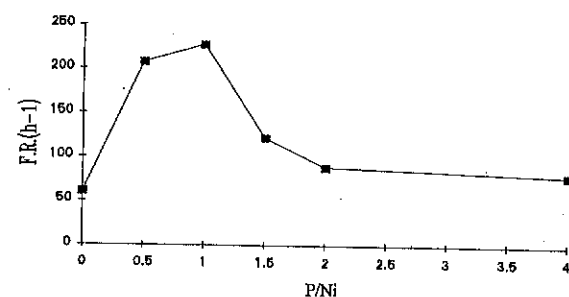


Figura 2. Variação da Frequência de Rotação com a Razão P/Ni.

Tabela 2. Atividade e seletividade das reações de dimerização do propeno com adição de fosfinas, Al/Ni=20, Ppropeno=8atm, T=50°C e tempo=1hora.

Produtos	P/Ni=0	P/Ni=1.0	P/Ni=2.0
PCy₃			
F.R. (h ⁻¹)	1563	3953	2253
Seletividade dos dímeros (%)			
M4P1	0.7	1.3	2.3
DM2,3B1	1.3	39.9	45.7
M4P2C	4.5	5.4	5.3
M4P2T	31.8	17.6	12.1
M2P1	0	9.5	17.3
H1	3.6	0.9	1.7
H3T	4.8	0.9	0.4
H2C	15.7	3.8	3.0
M2P2	30.9	10.9	7.1
H2T	3.7	1.4	1.5
DM2,3B2	3.0	8.4	3.6
PPh₃			
F.R. (h ⁻¹)	1563	6155	9077
Seletividade dos dímeros (%)			
M4P1	0.7	0.5	1.0
DM2,3B1	1.3	8.9	8.5
M4P2C	4.5	2.6	5.3
M4P2T	31.8	21.3	24.0
M2P1	0	7.9	7.7
H1	3.6	4.0	7.6
H3T	4.8	4.5	4.2
H2C	15.7	13.4	17.4
M2P2	30.9	32.6	19.7
H2T	3.7	2.9	3.8
DM2,3B2	3.0	1.4	0.8

*Al/Ni: relação alumínio/níquel, P/Ni: relação fosfina/níquel, PCy₃: triciclohexilfosfina, PPh₃: trifenilfosfina, M4P1: metil-4penteno-1, DM2,3B1: dimetil-2,3buteno-1, M4P2C: metil-4penteno-2cis, M4P2T: metil-4penteno-2trans, M2P1: metil-2penteno-1, H1: hexeno-1, H3T: hexeno-3trans, H2C: hexeno-2cis, M2P2: metil-2penteno-2, H2T: hexeno-2trans, DM2,3B2: dimetil-2,3buteno-2.

Os dados apresentados na tabela 2 mostram que a atividade aumenta com a adição de triciclohexilfosfina até um máximo de 3953h⁻¹, com uma relação P/Ni igual a 1. A adição de mais de 1 equivalente de fosfina provoca a diminuição da frequência de rotação, o que pode ser justificado pela competição da fosfina com o propeno pelos sítios vacantes. Porém, para o caso da trifenilfosfina pode-se observar que as atividades atingem valores de até 9077h⁻¹, mesmo com relações P/Ni maiores do que 1.

Da tabela 2 também pode-se constatar que com a adição de triciclohexilfosfina decresce o rendimento de hexenos (soma das quantidades de H1, H2C, H2T e H3T) de 27,8% até 6,6% e de metilpentenos (soma das quantidades de M4P1, M4P2C, M4P2T, M2P1 e M2P2) de 67,9% até 44,1%, enquanto que aumenta o rendimento de dimetil-2,3butenos (soma das quantidades de DM2,3B1 e DM2,3B2) de 4,3% até 49,3%. Enquanto que, com a adição de trifenilfosfina observa-se que não ocorrem mudanças significativas nas quantidades de hexenos, metilpentenos e dimetil-2,3butenos.

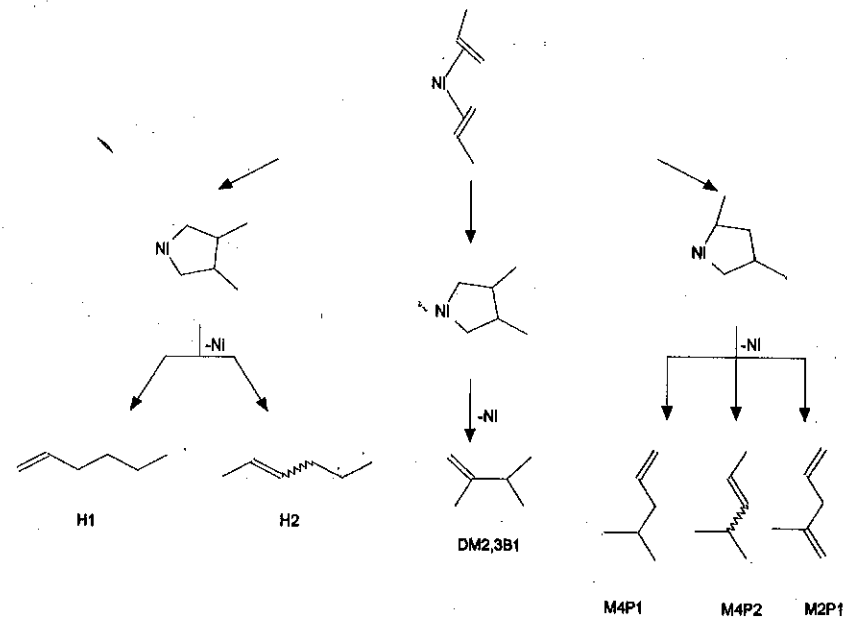
Proposição de um mecanismo reacional

Embora não se tenha feito estudos cinéticos ou espectroscópicos, foi possível, mediante o conhecimento da natureza e distribuição dos produtos obtidos, propor um mecanismo.

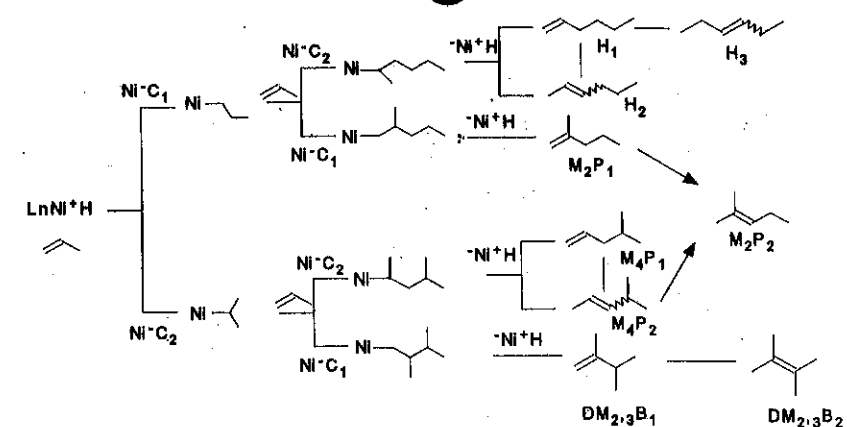
As olefinas formadas por nosso sistema excluem um mecanismo envolvendo um intermediário níquelaciclopentano (Esquema 1), porque este não explica a formação de dímeros como H3, M2P2 e DM2,3B2. O sistema catalítico mostrou-se isomerizante, uma vez que observou-se a formação de H3, M2P2 e DM2,3B2 que justifica-se pela isomerização de H2, M2P1, M4P1 e DM2,3B1. Estes resultados experimentais não podem ser explicados por um mecanismo níquelaciclopentano.

O conhecimento já acumulado a respeito da reatividade dos sais de níquel com agentes alquilantes do tipo AlEt_{3-x}X_x, propõem uma reação de transalquilação

entre ambos, gerando uma espécie do tipo Ni-R e uma subsequente reação de β -eliminação produzindo o hidreto de níquel (Ni-H) e uma olefina (1, 6, 7). A reação de isomerização das α -olefinas também é compatível com um mecanismo metal-hidreto. Assim sendo, pode-se escrever um mecanismo para as reações de dimerização do propeno pela espécie L_nNi^+-H , conforme é apresentado no esquema 2. O mecanismo que tem um intermediário hidreto catiônico de níquel (Esquema 2) explica, no nosso caso, a formação de todos dímeros obtidos a partir do propeno. A isomerização dos dímeros resulta da interação entre os substratos e a espécie H-Ni⁺.



Esquema 1



Esquema 2

4. CONCLUSÃO

A adição de fosfinas ao complexo dicatiónico de níquel $[Ni(MeCN)_6](BF_4)_2$ combinado com $AlEt_2Cl$ permite a obtenção de sistemas catalíticos ativos na dimerização do propeno nas condições de trabalho suaves escolhidas (pressão: 8atm, temperatura: 50°C e tempo:1 hora). As reações apresentaram atividades de até $9077h^{-1}$ e seletividades em dimetil-2,3butenos de até 49,3%.

O conjunto de resultados mostra a possibilidade de realização do controle de atividade e seletividade por variação da natureza e quantidades de fosfinas adicionadas ao sistema catalítico descrito, usando como modelo o mecanismo envolvendo um intermediário hidreto catiônico de níquel.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pela concessão da Bolsa de Mestrado concedida à K.S.B.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KEIM, W., BEHR, M. & ROPER, M., Alkene and Alkyne Oligomerization, Cooligomerization and Telomerization Reactions. In WILKINSON, G., STONE, F.G.A., ABEL, E.W., Comprehensive Organometallic Chemistry, Oxford, Pergamon Press 1982, p.371, v.8.
2. CHAUVIN, Y., GAILLARD, J.F., QUANG, D.V. & ANDREWS, J.W., The IFP Process for the Dimerization of C₃ and C₄ olefinics Cut, Chemistry and Industry 1974, p-375.
3. BIRKENSTOCK, U., BÖNNEMANN, H., BOGDANOVIC, B., WALTER, D. & WILKE, G., π -Allylnickel Compounds as Homogeneous Catalysts, Adv.Chemistry Series 1968, v.70, p-250.
4. ALVES, O.L., Química Nova 1986, v.9(4), p-276.
5. SHRIVER, D.F., The Manipulation of Air Sensitive Compounds, McGraw Hill, New York 1969.
6. JOLLY, P.W. & WILKE, G., The Organic Chemistry of Nickel, New York, Academic Press 1975, vol.1 e 2.
7. WILKE, G., Angew Chem.Int.Ed.Engl. 1988, v.26(1), p-185.

7° SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

POLIMERIZAÇÃO DO FENILACETILENO EM PRESENÇA DE
[Ni(MeCN)₆](BF₄)₂/AlEt₂Cl: ESTUDO DA CINÉTICA DA REAÇÃO E PROPRIEDADES
DO PRODUTO

- Michèle Oberson de Souza¹
- Roberto Fernando de Souza¹
- Adriane Sambaqui Gruber²

RESUMO

Fenilacetileno foi polimerizado em presença do sistema [Ni(MeCN)₆](BF₄)₂/AlEt₂Cl. A reação de polimerização teve sua cinética acompanhada por Cromatografia Gasosa que mostrou a alta atividade do sistema. A análise dos produtos por RMN-H¹ e IV revelou alta taxa de produtos *trans*, independente das condições reacionais, e por GPC observou-se multi-dispersão, o que sugeriu a existência de diferentes processos de crescimento da cadeia.

ABSTRACT

Phenylacetylene was polymerized in the presence of the system [Ni(MeCN)₆](BF₄)₂/AlEt₂Cl. The kinetic of the polymerization reaction has been analysed by CG showing high activity of the system. The analyses NMR-H¹ e IR of the products showed high selectivity in *trans* isomers, independent of the reaction conditions, and GPC showed polydispersity, suggesting the existence of step-grow chain processes.

1-INTRODUÇÃO

A polimerização de alcinos terminais substituídos, tal como o fenilacetileno, tem sido de grande interesse científico[1]. Isto se deve ao fato destes polímeros apresentarem propriedades semicondutoras, provenientes da deslocalização dos elétrons π do produto [2]. Os polímeros e oligômeros do fenilacetileno podem apresentar 4 tipos de estruturas (Figura 1):

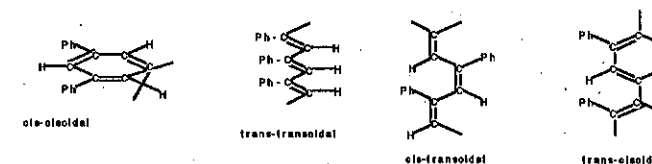


Figura 1- Isômeros conformacionais do polifenilacetileno

¹Professor (a) Adjunto, Dept. Físico-Química, Instituto de Química, UFRGS

²Estudante de mestrado, Instituto de Química, UFRGS

Destes isômeros conformacionais, os que têm configuração *trans* apresentam melhor condutividade elétrica [2]. O maior atrativo tecnológico destes polímeros é a estabilidade ao ar dos mesmos, ao contrário do poliacetileno [2].

Os estudos nesta área utilizando catalisadores Ziegler-Natta, mostraram que dependendo dos componentes da reação, polímeros de propriedades físico-químicas diferentes podem ser produzidos [3]. Este trabalho visa utilizar um novo sistema Ziegler-Natta constituído por $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ em presença do co-catalisador AlEt_2Cl , com o objetivo de produzir um polímero que possa apresentar propriedades elétricas relevantes.

2-PARTE EXPERIMENTAL

2.1-REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO:

A reação foi realizada sob atmosfera de argônio, seco e sem oxigênio, utilizando-se a técnica de tubos de schlenk [4]. Em um reator de vidro, em temperatura 25°C a pressão atmosférica, colocou-se uma solução de 30mg (0,06mmól) de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ (sintetizado de acordo com a referência [5] e caracterizado por UV-Visível e IV) em 15ml de solvente (tolueno ou clorobenzeno, previamente secos e destilados sob argônio). Após adicionou-se 45,50mmól de fenilacetileno destilado. A solução de AlEt_2Cl 1,8M em tolueno foi adicionada por último à mistura reacional (0,7ml à 1,5ml de acordo com a relação $\text{AlEt}_2\text{Cl}/[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ (Al/Ni) a ser estudada). A solução reacional tornou-se vermelho escuro instantaneamente. Depois do término da reação (6 ou 17 horas) o polímero foi seco sob vácuo sem aquecimento, e o rendimento determinado pela massa do produto. A atividade foi calculada a partir da fórmula:

$$a = \frac{m}{M} \times \frac{1}{n(\text{Ni})} \times \frac{1}{t}$$

onde: m=massa de polímero (g)

M=massa molecular do fenilacetileno (g/mol)

n(Ni)=número de mól de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ (mól)

t=tempo de reação (h)

Efetou-se o estudo cinético observando a conversão de 8mmól de fenilacetileno, e 0,6ml de ciclohexano (padrão interno) através da análise por cromatografia gasosa de amostras de 0,5ml da mistura

reacional, recolhidas sob atmosfera inerte e diluídas em 1ml de éter (solvente de cromatografia). A razão Al/Ni escolhida para se realizar este estudo foi de 25, devido a este valor ser intermediário entre os valores estudados.

A reação em branco foi realizada sem o precursor catalítico e com 1ml de AlEt_2Cl .

2.2-TÉCNICAS EMPREGADAS:

Os espectros de IV dos produtos de reação foram obtidos em um Espectrofotômetro Perkin Elmer 1430 em pastilhas de KBr. Os espectros de RMN- ^1H foram obtidos em um Espectrômetro Varian VXR-200 com CDCl_3 como solvente e TMS como padrão interno ($\delta=0\text{ppm}$). Os espectros de UV-Visível foram feitos num Espectrofotômetro Shimadzu 160-A em solução de CH_2Cl_2 . A massa molecular dos polímeros foi determinada no aparelho de GPC LDC Analytical, constituído por uma bomba isocrática (Constametric 3200) conectada a 3 colunas cromatográficas (1000Å, 100Å e 50Å) e um sistema de detecção de UV (Spectromonitor 3200) trabalhou-se em 254nm, previamente calibrado com padrões de poliestireno (9200, 3250, 1250, 800 e 500g/mol), usando THF como eluente. A cinética de reação foi acompanhada por CG empregando um equipamento HP5890, com uma coluna capilar apolar SPB-1 (polimetilsiloxano 0,35mm d.i., 50m) com sistema de detecção por ionização de chama.

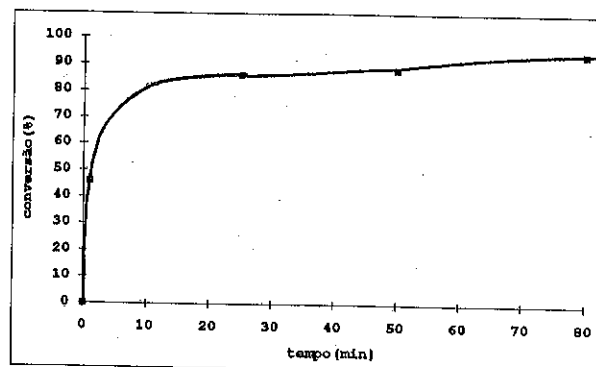
3-RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1-CINÉTICA DE REAÇÃO:

O sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ nas condições de reação empregadas, mostrou-se altamente ativo na produção de polímeros e oligômeros do fenilacetileno.

Apresenta-se na Figura 2 os resultados do estudo cinético da reação de polimerização mostrando os valores de conversão obtidos com o uso da cromatografia gasosa versus o tempo de reação.

Figura 2- Representação do acompanhamento cinético da reação de polimerização do fenilacetileno com o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$.



A Figura 2 mostrou que a conversão aumenta rapidamente nos primeiros minutos de reação (observou-se uma conversão de 46% no primeiro minuto) e que depois de uma hora a conversão praticamente se mantém constante e próxima do consumo total do monômero.

3.2-REAÇÃO EM BRANCO:

A reação realizada com $AlEt_2Cl$ sem a presença do precursor catalítico $[Ni(MeCN)_6](BF_4)_2$ mostrou atividade. O produto formado foi analisado por GPC e o resultado indicou que somente oligômeros foram obtidos. Estes produtos apresentaram uma massa molecular média de 460g/mol, de acordo com o cromatograma da Figura 3.

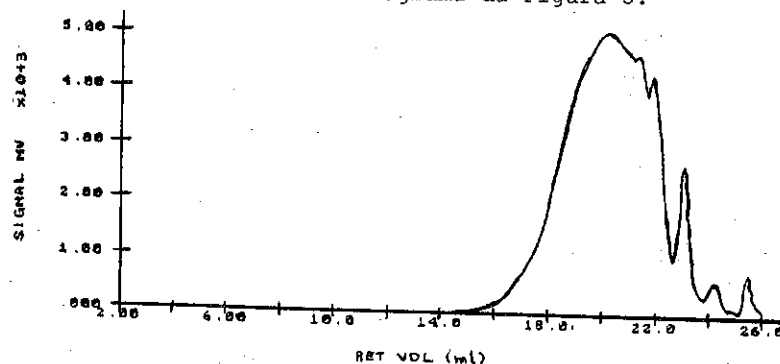


Figura 3- Cromatograma de GPC da reação em branco em 254nm (concentração da amostra 8mg/ml).

Informações sobre a estrutura do polímero ou oligômero podem ser obtidas a partir do espectro vibracional. A posição de um dos picos referentes a deformação C-H fora do plano, característica de aromáticos monossustituídos, é o principal indicativo se a

conformação em relação à dupla ligação é *cis* ou *trans*. Se o polímero é *cis* a absorção ocorre em $745cm^{-1}$, e se é *trans* ocorre em $755cm^{-1}$ [6]. Baseando-se nestes dados, pode-se dizer que a estrutura *trans* não possui coplanaridade do anel aromático com as duplas ligações, pois necessita de mais energia para que ocorra a deformação C-H do anel.

O espectro de IV do produto da reação em branco não tem a absorção característica do isômero *cis*, o que indicou que apenas oligômeros *trans* são formados.

Os espectros de $RMN-H^1$ do polifenilacetileno, de acordo com a literatura, são elucidativos na determinação da conformação da cadeia polimérica. Apesar da região de interesse não ser bem resolvida, devido as propriedades paramagnéticas do produto, as absorções dos prótons *cis* e *trans* ao anel aromático são diferenciadas. Enquanto os prótons da estrutura *trans* absorvem acima de 7ppm, os da estrutura *cis* absorvem em 5,8ppm [7,8].

A análise do espectro de $RMN-H^1$ do produto de reação em branco, confirmou a presença exclusiva dos isômeros *trans*, pois observou-se somente absorções acima de 7ppm, nestas condições de reação. A partir da integração dos picos deste espectro se confirmou a informação do GPC, que o produto tem 5 unidades do monômero. Além disso, a presença de metila (CH_3) foi uma informação importante para uma proposta mecânica.

3.3- INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE PARÂMETROS REACIONAIS:

3.3.1-EFEITO DA RAZÃO Al/Ni:

Várias razões molares Al/Ni foram estudadas para avaliar a influência da quantidade relativa de organoalumínio em relação à quantidade do catalisador na atividade da reação e nas propriedades do produto. A Tabela 1 apresenta-se os resultados de atividade para cada razão Al/Ni testada.

Tabela 1- Influência da razão Al/Ni na polimerização do fenilacetileno em tolueno (reações de 6 horas a 25°C)

Razão Al/Ni	Atividade (h ⁻¹)
5	0
15	30.0
20	39.6
35	43.7
45	73.4
55	52.0

Observou-se que, no intervalo Al/Ni estudado existe uma relação mínima necessária para a reação ocorrer (Al/Ni > 5). Aumentando a razão Al/Ni percebeu-se um aumento na atividade.

A estrutura conformacional dos produtos, avaliada pelas técnicas espectroscópicas de IV e RMN-H¹, não demonstrou sofrer alguma mudança com a variação da razão Al/Ni.

O espectro de IV dos polímeros obtidos com o sistema [Ni(MeCN)₆](BF₄)₂/AlEt₂Cl, apresentaram estrutura conformacional trans em todas as condições de reação testadas. Na Figura 4 pôde-se observar a absorção característica do isômero trans, na expansão da região de 800-650cm⁻¹ do espectro de IV.

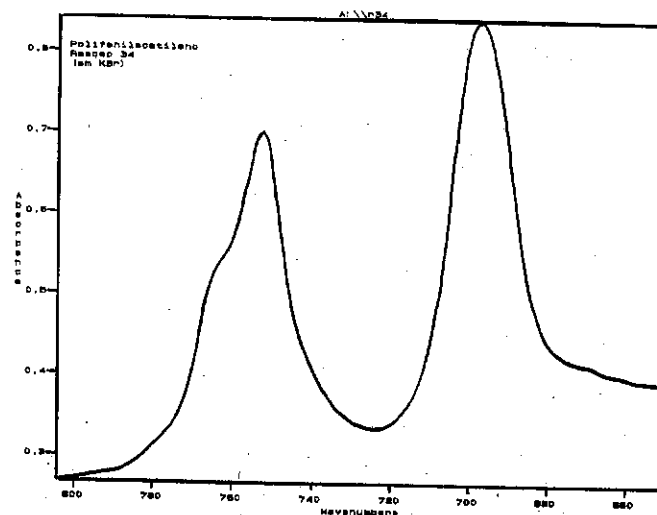


Figura 4- Expansão da região de 800-650cm⁻¹ do espectro de IV do polifenilacetileno.

Um espectro de RMN-H¹ característico dos produtos obtidos com o sistema [Ni(MeCN)₆](BF₄)₂ está representado na Figura 5.

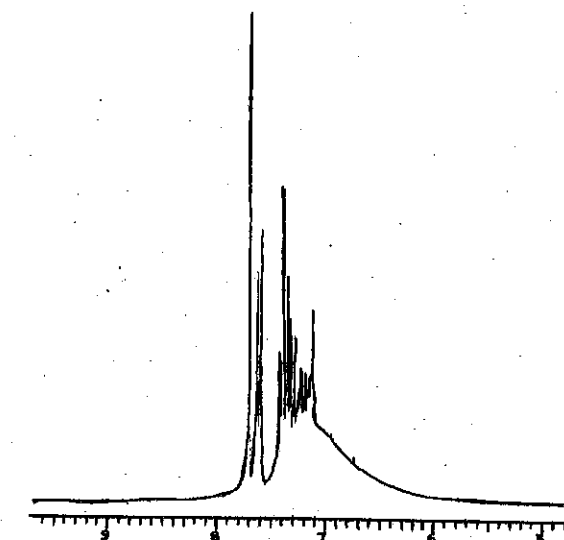


Figura 5- Espectro de RMN-H¹ do polifenilacetileno

As massas molares dos produtos, obtidos por GPC, em várias razões Al/Ni, também não demonstraram sofrer relevante influência da quantidade de organoaluminio. A Figura 6 apresenta um cromatograma de GPC típico do polifenilacetileno.

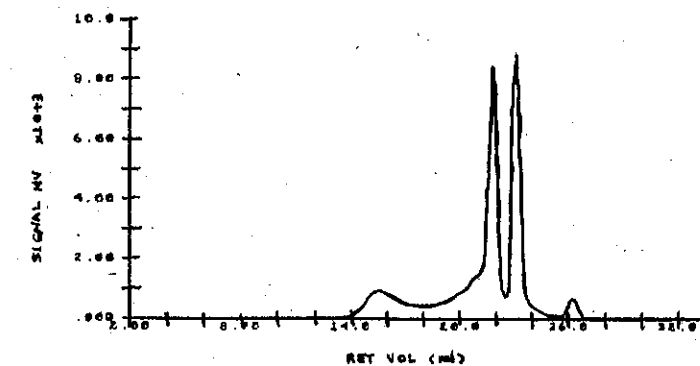


Figura 6-GPC do polifenilacetileno em 254nm

3.3.2-EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$

A partir das análises por GPC observou-se que quando a concentração do precursor catalítico tem um valor entre 0,001 e 0,002M o sistema formou 3 tipos de produtos cujas massas moleculares se situam em torno de 6800, 650 e 350g/mol (o cromatograma da figura 6 exemplifica a distribuição de massa molecular de produtos obtidos com a baixa concentração de metal).

Quando a concentração do precursor catalítico foi maior (0,002 e 0,007M), a distribuição de massa molecular sofreu modificações e os cromatogramas apresentaram 2 classes de produtos; uma de massa molecular pequena (em torno de 400g/mol) correspondendo à um pico estreito, e outra representada por uma distribuição de massa molecular maior situada entre 9000 e 6000g/mol.

Nas análises por IV e RMN- ^1H não foi possível observar o efeito da concentração do catalisador, pois os espectros de oligômeros e polímeros são iguais nas condições de reação empregadas.

4-CONCLUSÕES:

O sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ é ativo na reação de polimerização do fenilacetileno.

A variação da quantidade relativa de organoalúminio em relação a quantidade do precursor catalítico não altera o produto.

Há formação de produto de baixo peso molecular quando a reação é realizada sem o metal.

O sistema produz exclusivamente o isômero *trans*.

A massa molecular obtida para o polímero de maior peso foi de 9000g/mol, enquanto que para os oligômeros presentes ficou entre 600-300g/mol.

4-AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPQ.

5-REFERÊNCIAS

- 1-Voicechovsky Y.P., Slivinsky E.V., Fichte B.B. and Lortev S.M., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn., 1985, 23, 1641.
- 2-Stowell J.A., Amass A.J., Beevers M.S. and Farren T.R., Polym. 1989, 30, 195.

3-Datta S. and Morrar F.T., Macromolecules, 1992, 25, 6430.

4-Yamamoto A., Organotransition Metal Chemistry, Wiley-Interscience, N.Y., 1986.

5-Hathaway B.J., Holah D.G. and Underhill A.E., J. Chem. Soc., 1962, 2444.

6-Simionescu C.I., Percec V. and Dumitrescu S., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn., 1977, 15, 2497.

7-Simionescu C.I. and Percec V., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn., 1980, 18, 147.

8-Souza R.F. de, Thèse Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1987.

**EFEITO DA DILUIÇÃO DO LEITO SOBRE A ESTIMATIVA DE PARÂMETROS
CINÉTICOS EM REATORES DE LEITO FIXO**

· Lindoval Domiciano Fernandes¹
· José Carlos Pinto²
· José Luiz Fontes Monteiro³

RESUMO:

Visando estudar a influência da diluição do leito sobre a determinação de parâmetros cinéticos em reatores de leito fixo, foi desenvolvido um modelo de rede em que cada nó é o centro de um prisma hexagonal representando uma partícula do leito. Para levar em conta a diluição, a atividade (se catalisador ou inerte) de cada prisma hexagonal foi fixada aleatoriamente.

A partir desse modelo, foi simulado, para uma cinética de primeira ordem, o efeito da diluição sobre a precisão da medida da conversão. Isto foi realizado através de várias simulações variando a semente da rotina de geração de números aleatórios que determinava a distribuição catalisador/inerte no leito. Este procedimento foi realizado para diferentes valores de diluição e número de partículas (tamanho do leito).

Foi observada uma considerável dispersão dos valores de conversão obtidos, principalmente para números de partículas pequenos (p.e. 200) e para diluições elevadas (p.e. 90% em inertes), indicando que a diluição pode influenciar a própria determinação dos parâmetros cinéticos.

ABSTRACT

A lattice model was developed to study the influence of catalyst dilution on the determination of kinetic parameters in fixed bed reactors. On this model each knot is the center of an hexagonal prism which represents a bed particle. To take dilution into account activity (whether catalyst or inert) for each hexagonal prism was determined at random.

The effect of catalyst dilution on the precision of conversion measurements was analyzed for a first order reaction. The analysis was performed by varying the seed of the random number generation routine that determined the catalyst/inert distribution. This procedure was repeated for several values of dilution and number of particles.

A considerable dispersion of conversion values obtained was observed, specially for low number of particles (e.g. 200) and elevated dilutions (e.g. 90% inert), which shows that catalyst dilution may bias the proper evaluation of kinetic parameters.

¹ - Eng. Químico, M.Sc., Estudante D.Sc. PEQ/COPPE/UFRJ.

² - Eng. Químico, D.Sc., Prof. Adjunto PEQ/COPPE/UFRJ.

³ - Eng. Químico, D.Sc., Prof. Titular PEQ/COPPE/UFRJ.

1. INTRODUÇÃO

A diluição de partículas de catalisador com partículas de material inerte é uma técnica geralmente utilizada para reduzir os gradientes de temperatura em leitos catalíticos em reações exotérmicas. Poucos trabalhos, entretanto, têm sido publicados sobre a importância de se levar em conta a presença das partículas de inerte na determinação de parâmetros cinéticos (1,2,3) e sobre a avaliação da aplicabilidade das hipóteses freqüentemente empregadas na modelagem de reatores heterogêneos, tais como a simetria radial, no caso de leitos catalíticos diluídos (4).

Neste trabalho, um reator de leito catalítico diluído é modelado e investiga-se o efeito desta diluição sobre os perfis de concentração do reator e sobre a precisão na medida da conversão para uma reação de 1ª ordem, em condições isotérmicas.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Na modelagem do leito catalítico cada partícula presente foi representada por um prisma hexagonal. Uma seção transversal do reator foi, deste modo, representada por hexágonos regulares justapostos em número igual ao número de partículas presente por camada e cujas dimensões foram tais que suas áreas iguaissem a área transversal do reator. Na direção axial o reator foi dividido em camadas de comprimento igual ao diâmetro das partículas (4). Portanto, as partículas, no modelo, foram representadas por prismas hexagonais cujo diâmetro (dpm) é dado por:

$$d_{pm} = \left(\frac{\pi dt^2}{2\sqrt{3}na} \right)^{1/2} \quad (1)$$

onde dt é o diâmetro da seção transversal do reator e na é o número de partículas por camada, sendo dado por:

$$na = \frac{3n^2 + 1}{4} \quad (2)$$

onde n é a razão entre o diâmetro do reator (dt) e o diâmetro da partícula (dp).

No modelo de rede assim formado (figura 1), um elemento genérico troca massa com os seis elementos vizinhos da mesma camada por difusão radial e com os elementos de mesma posição relativa na camada anterior e posterior por difusão axial e convecção. Desta forma, o balanço de massa para um elemento genérico pode ser escrito na forma:

$$\frac{v}{dp} (C_{i,j,k-1} - C_{i,j,k}) + \frac{D_a}{dp^2} (C_{i,j,k+1} + C_{i,j,k-1} - 2C_{i,j,k}) + \frac{2}{3} \frac{D_r}{dpm^2} (C_{i+1,j,k} + C_{i,j+1,k} + C_{i-1,j+1,k} + C_{i-1,j,k} + C_{i,j-1,k} + C_{i+1,j-1,k} - 6C_{i,j,k}) - k_{i,j,k} C_{i,j,k} = 0 \quad (3)$$

Onde:
 v - Velocidade linear do gás;
 Da - Coeficiente de difusividade axial efetiva;
 Dr - Coeficiente de difusividade radial efetiva.
 C_{i,j,k} - Concentração do reagente no elemento considerado
 k_{i,j,k} - Coeficiente de reação dado por:

$$k_{i,j,k} = k(1-\epsilon) \rho f_{i,j,k} \quad (4)$$

Sendo:
 k - Velocidade específica da reação.
 ρ - Densidade da partícula;
 ε - Porosidade do leito.
 f_{i,j,k} - fator igual a zero se a partícula for inerte e um se for catalisador. Este fator foi obtido por comparação entre o valor da diluição e um número, entre zero e um, gerado pela rotina de geração de números aleatórios RAN0 (5) que apresenta distribuição uniforme de probabilidades. Caso esse número for maior que o valor da diluição, f_{i,j,k} será igual a um (catalisador), caso contrário será zero (inerte).

A expressão do balanço de massa foi modificada quando o elemento se situava em posição adjacente à parede do reator, ou aos cantos que surgem devido ao arranjo hexagonal utilizado. No primeiro caso ocorrerá troca de massa na mesma camada apenas com 4 elementos vizinhos, enquanto que no segundo caso, apenas com 3 elementos vizinhos. Este modelo é igual ao utilizado por PASSOS et al. (4).

A aplicação da equação de balanço de massa a cada elemento da rede formada, levou, para uma reação cuja cinética era de 1ª ordem, a um sistema de nt equações e nt incógnitas, onde nt é o número total de elementos da rede. A solução deste sistema de equações fornece a concentração do reagente em cada elemento, permitindo a construção dos perfis de concentração no reator e a obtenção da conversão.

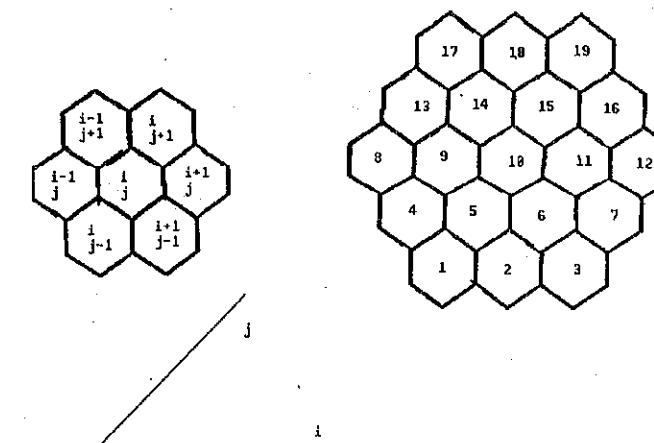


Figura 1 - Modelo de rede.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo descrito acima foi empregado para simular a reação de craqueamento do cumeno a 783K, cuja cinética, segundo CORRIGAN et al. (6), pode ser admitida como sendo de 1ª ordem. Os coeficientes de dispersão (Dr e Da) foram calculados de acordo com a fórmula (3):

$$D = \frac{v}{Pe dp^2} \quad (5)$$

Onde Pe é o número de Peclet, sendo considerado igual a 11,2 na direção radial e 2,0 na direção axial. Estes valores foram escolhidos por se encontraram na faixa comumente encontrada na prática (3). Os parâmetros de entrada do programa estão listados na tabela I.

As figuras 2-6 mostram os perfis de concentração (C/Co) na saída do leito, sendo C a concentração de reagente no elemento considerado e Co a concentração do reagente na alimentação, para graus de diluição iguais a 25%, 50%, 75% e 90%. A velocidade linear (v) foi ajustada de forma

Tabela I - Parâmetros de entrada do programa.

Diâmetro equivalente da partícula (dp): 0,43 cm
Densidade da partícula (ρ): 1,14 g/cm ³
Porosidade do leito (ε): 0,51
Velocidade específica (k): 0,716 cm ³ /s/g _{cat.}
Concentração de reagente na alimentação (Co): 1,56x10 ⁻⁵ gmol/cm ³

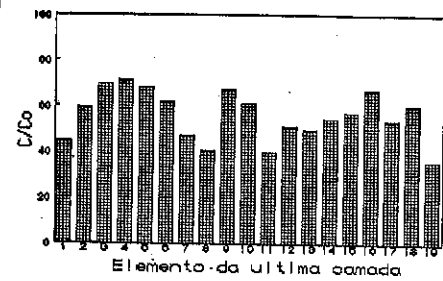


Figura 2 - Perfil de concentração na saída do leito (última camada). Diluição = 90%, $nt = 190$. Identificação dos elementos conforme Figura 1.

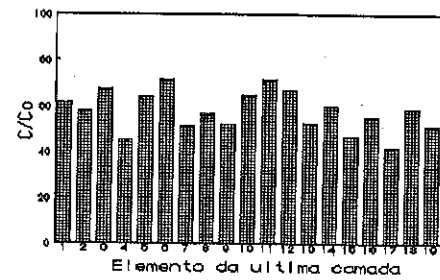


Figura 3 - Perfil de concentração na saída do leito (última camada). Diluição = 75%, $nt = 190$. Identificação dos elementos conforme Figura 1.

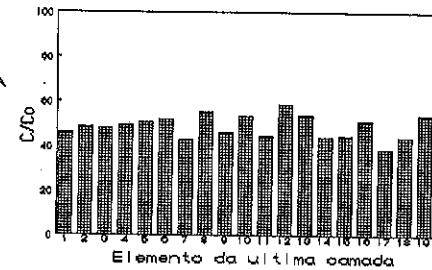


Figura 4 - Perfil de concentração na saída do leito (última camada). Diluição = 50%, $nt = 190$. Identificação dos elementos conforme Figura 1.

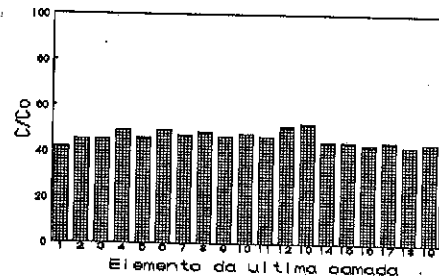


Figura 5 - Perfil de concentração na saída do leito (última camada). Diluição = 25%, $nt = 190$. Identificação dos elementos conforme Figura 1.

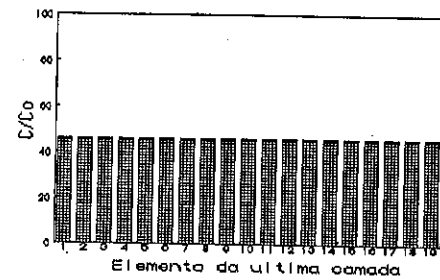


Figura 6 - Perfil de concentração na saída do leito (última camada). Sem diluição, $nt = 190$. Identificação dos elementos conforme Figura 1.

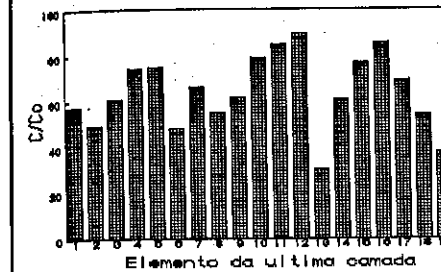


Figura 7 - Perfil de concentração na saída do leito (última camada). Diluição = 90%, $nt = 190$, com distribuição catalisador/inerte diferente da figura 2.

a manter o tempo espacial constante ($\tau = 0,104 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h/g}$). O número total de partículas (nt) foi de 190, com 19 partículas por camada. As demais condições são listadas na tabela I. Observa-se que um aumento no grau de diluição provoca uma maior dispersão dos valores de concentração nos elementos da última camada. Este fato pode ser explicado pelo aumento da heterogeneidade do leito devido a presença de um maior número de partículas de inerte. Observa-se, também, que o perfil de concentração não apresenta simetria radial. Estes fatos foram observados também

por PASSOS et al. (4).

A figura 7 mostra os resultados obtidos para as mesmas condições (figura 2), mudando-se apenas a semente da rotina de geração de números aleatórios, o que equivale a modificar a distribuição das partículas no leito, ou seja, a um novo experimento. Observa-se que a distribuição da concentração na última camada se altera, assim como o valor médio destas concentrações, que fornece a conversão total (C/C_0 médio passa de 56,3% para 64,0%). Este fato evidencia que a diluição do leito catalítico pode resultar em aumento da imprecisão na medida da conversão do reator, e portanto, dos parâmetros cinéticos.

A figura 8 mostra os resultados obtidos para 90% de diluição e um número maior de partículas ($nt = 4550$). Comparando-se as figuras 2, 7 e 8, observa-se que um aumento no número de partículas provoca uma queda da dispersão dos resultados, o que é razoável, já que o leito tende a convergir para um meio pseudo-homogêneo para um número infinito de partículas.

A partir das considerações acima, em uma segunda etapa, foram feitas simulações variando-se as dimensões do reator e, conseqüentemente, o número total de partículas, com o objetivo de se avaliar a extensão da imprecisão na medida da conversão devida à presença das partículas de inerte. O tempo espacial (τ) foi mantido constante em cada série. Cada item foi simulado 40 vezes variando a semente do gerador de números aleatórios, de modo a se obter a dispersão dos valores de conversão, expressos pelo desvio padrão. O

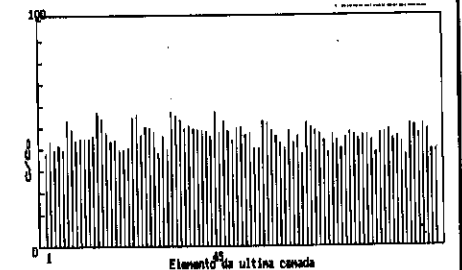


Figura 8 - Perfil de concentração na saída do leito (última camada). Diluição = 90%, $nt = 4550$, 91 partículas por camada.

modelo descrito acima foi modificado para reator tubular ideal (PFR - *plug flow reactor*), onde o coeficiente de difusão radial foi considerado infinito e o coeficiente de difusão axial considerado igual a zero. Os resultados destas simulações estão listados nas tabelas II, III e IV.

Tabela II - Efeito da diluição sobre a precisão na medida da conversão em um reator tipo PFR. Demais condições estão listadas na tabela I.

nt	dt/dp	al/dp	τ (g _{cat} .h/g)	Diluição	Conversão(%)
190	5	10	0,074	25%	34,25 ± 2,02
190	5	10	0,074	50%	34,35 ± 3,86
190	5	10	0,074	75%	34,42 ± 6,52
190	5	10	0,074	90%	34,27 ± 11,95
4550	11	50	0,074	25%	34,99 ± 0,79
4550	11	50	0,074	50%	34,86 ± 0,99
4550	11	50	0,074	75%	34,99 ± 1,22
4550	11	50	0,074	90%	34,76 ± 3,00

* A conversão é dada dentro do intervalo de confiança de 95%.

Tabela III - Precisão na medida da conversão para diferentes alturas do leito catalítico (al). Diluição = 90%. dt/dp = 5. Demais condições estão listadas na tabela I.

nt	al/dp	v(cm/s)	τ (g _{cat} .h/g)	Conversão (%)
190	10	1,5	0,024	11,03 ± 4,71
380	20	3,0	0,024	10,94 ± 3,04
570	30	4,5	0,024	10,99 ± 2,60
950	50	7,5	0,024	10,80 ± 2,08
1900	100	15,0	0,024	10,80 ± 1,71

* A conversão é dada dentro do intervalo de confiança de 95%.

Na tabela II estão listados os valores de conversão obtidos em um nível de confiança de 95% (média ± 2,0216 x desvio padrão) (7) para vários níveis de diluição do leito catalítico e dois números de partículas diferentes. Observa-se que a dispersão dos resultados é maior para valores de diluição maiores e menores números de partículas.

Na tabela III encontram-se os valores de conversão observados variando a altura do leito

Tabela IV - Precisão na medida da conversão para diferentes diâmetros do reator (dt). Diluição = 90%. al/dp = 10. Demais condições estão listadas na tabela I.

nt	dt/dp	v(cm/s)	τ (g _{cat} .h/g)	Conversão (%)
70	3	1,5	0,024	11,00 ± 7,28
190	5	1,5	0,024	10,83 ± 4,35
370	7	1,5	0,024	10,55 ± 3,12
610	9	1,5	0,024	10,89 ± 2,31
910	11	1,5	0,024	10,81 ± 2,05
1270	13	1,5	0,024	10,89 ± 1,62
1690	15	1,5	0,024	10,95 ± 1,64

* A conversão é dada dentro do intervalo de confiança de 95%.

catalítico (al), enquanto que na tabela IV estão os valores de conversão observados na variação do diâmetro do reator (dt). Nota-se que com o aumento do número de partículas a dispersão dos resultados tende a diminuir, não importa se esse aumento resulte de um aumento do diâmetro do reator ou da altura do leito catalítico, pois para leitos maiores a possibilidade de obter sistemas mais homogêneos aumenta.

Devido ao carácter estocástico do modelo, os valores de conversão obtidos com conjuntos de sementes diferentes divergem ligeiramente (comparar nas tabelas III e IV a conversão para nt = 190).

Pelas tabelas III e IV podemos concluir que em níveis de diluição muitas vezes empregados (p.e. 90%) a imprecisão associada à diluição, para os tamanhos de leito estudados, ultrapassa o erro experimental devido a outros fatores em um teste catalítico típico para determinação de parâmetros cinéticos, que normalmente se encontram na faixa de 5% (p.e. 10,0 ± 0,2%).

4. CONCLUSÃO

A aplicação de um modelo de rede para simular um reator de leito fixo diluído, utilizando-se, como exemplo, uma reação cuja cinética é de 1ª ordem, permitiu concluir que:

a) A diluição do leito aumentou o grau de imprecisão na medida da conversão, sendo que esta imprecisão diminui para maiores números de partículas e diluições menores.

b) A imprecisão na conversão gerada pela diluição do leito pode ultrapassar o erro experimental em um teste catalítico típico para determinação de parâmetros cinéticos, para valores de diluição comumente empregados.

c) A partir do exposto acima, para determinação de parâmetros cinéticos de reações altamente exotérmicas, onde a diluição do leito catalítico se faz necessária, recomenda-se a utilização de leitos grandes para que os efeitos desta diluição se tornam menos significativos.

REFERÊNCIAS

1. VAN DEN BLEEK, C.M. et al., "The effect of dilution on the degree of conversion in fixed bed catalytic reactors", *Chemical Engineering Science*, 24:681-694, 1969.
2. CALDERBANK, P.H. et al., "The diluted catalyst fixed bed reactor for exothermic catalytic reactions", *Chimie et Industrie*, 101(2):215-223, 1969.
3. FROMENT, G.F. & BISCHOFF, K.B., "Chemical Reactor Analysis and Design", Second Edition, J. Wiley and Sons, New York, 1990.
4. PASSOS, F.B. et al., "Efeito da diluição no perfil de concentrações em reatores de leito fixo", Anais do XIX Encontro de Escoamento em Meios Porosos, Volume I, p252-261, Campinas, Outubro 1991.
5. PRESS, W.H. et al., "Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing", Cambridge Press, 1988.
6. CORRIGAN, T.E. et al., *Chemical Engineering Progress*, 49:603, 1953.
7. BOX, G.E.P. et al., "Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building", John Wiley & Sons, New York, 1978.

ZEÓLITAS DE PEQUENO TAMANHO DE CRISTALITO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE NO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar¹

RESUMO

Extensa revisão sobre zeólitas de pequeno tamanho de cristalito é apresentada. Fatores diversos que influenciam sua síntese, tais como composição, envelhecimento do gel e a presença de sementes, são discutidos. Ademais, destacam-se métodos de caracterização das zeólitas de pequena dimensão, bem como seu efeito sobre outras propriedades físico-químicas (acidez, composição superficial). Finalmente, aborda-se a importância destas zeólitas em reações de craqueamento com moléculas - modelo (n-heptano, decalina, tri-isopropilbenzeno) e com cargas reais (gasóleo).

ABSTRACT

A review concerning small crystallite zeolites is presented. Several factors that have influence on their synthesis, such as composition, gel aging and seeds dosing, are discussed. Furthermore, methods of small zeolites characterization and their effect upon other physico-chemical characteristics (acidity, surface composition) are detached. Finally, attention is drawn to the importance of such zeolites in cracking reactions with probe-molecules (n-heptane, decalin, tri-iso-propylbenzene) and with gasoil.

1. INTRODUÇÃO

Reações de craqueamento sobre zeólitas puras ou incorporadas a uma matriz têm sido exaustivamente estudadas pela comunidade científica, desde o aparecimento das primeiras patentes sobre a síntese de faujasitas nos anos cinquenta. A influência de diversos fatores, tais como, acidez (1,2), tipo de sítios ácidos (3,4,5,6,7,8), densidade (9), gradientes de composição (10,11), topologia (12) e muitos outros sobre reações de craqueamento com moléculas modelo e com cargas reais, foi minuciosamente discutida na literatura especializada, abrangendo zeólitas de variadas estruturas. Mais recentemente, com o advento das zeólitas Y ultra-estáveis e das mordenitas desaluminizadas, considerável atenção tem sido dada às propriedades texturais das zeólitas e seu papel nas reações de craqueamento (13). Entretanto, somente nos últimos anos tem sido destacada a importância das dimensões dos cristais zeolíticos no craqueamento. De fato, catalisadores comerciais de craqueamento, que contêm partículas faujasíticas dispersas em uma matriz, podem apresentar dois tipos distintos de resistência à difusão das moléculas reagentes: resistência à difusão na matriz (14,15) e resistência à difusão na zeólita. No caso das faujasitas, as principais aberturas têm cerca de 7.4 Å, permitindo penetração de moléculas de diâmetro cinético inferior a 8 Å. Contudo, quando se lida com

¹ Químico de Petróleo, Divisão de Catalisadores (DICAT) do Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) - PETROBRÁS.

cargas reais (gasóleo), a maioria das moléculas reagentes têm dimensões superiores a estes valores. Há, pois, fortes indicações de que no craqueamento de muitas moléculas componentes do gasóleo, apenas a superfície externa do cristal zeolítico é acessível para fins catalíticos, já que tais moléculas seriam incapazes de difundir para dentro dos canais zeolíticos (17). Por outro lado, várias outras moléculas, capazes de penetrar nas cavidades α , são ainda assim suficientemente volumosas para tornar o processo de craqueamento de gasóleo sobre zeólitas limitado pela difusão, ou seja, com módulo de Thiele maior que dois. Zeólitas com diferentes tamanhos de cristalito deverão afetar não só a atividade como a seletividade em reações de craqueamento que envolvam moléculas com dimensões consideráveis, já que a influência de efeitos difusionais sobre a cinética de reações múltiplas é sobejamente conhecida.

2. PREPARAÇÃO DE ZEÓLITAS COM PEQUENO TAMANHO DE CRISTALITO

Zeólitas sintéticas são fases cristalinas metaestáveis, oriundas de um processo de cristalização controlada. Tal processo inclui diferentes etapas, a partir da mistura de duas soluções que representam, respectivamente, uma fonte de alumínio e uma fonte de silício, a qual, por sua vez, forma um gel composto por ânions aluminossilicatos e vários cátions (18,19,20,21).

Múltiplos fatores afetam a cinética de cristalização e o tipo de fase cristalina sintetizada, destacando-se a composição da mistura reacional, a natureza dos reagentes e sua ordem de adição, a temperatura e o tempo de cristalização e finalmente o uso de sementes.

No que diz respeito ao tamanho de cristalitos formados nas sínteses, vários outros fatores têm influência sobre esta variável. De modo didático, é possível dividi-los em fatores de composição (a) e fatores externos (b).

(a) Fatores de composição

Estão relacionadas com as espécies químicas presentes no meio reacional. Podem ser destacados os seguintes:

(a.1) Relação OH^-/SiO_2 - segundo alguns autores (26) esta relação representa, na síntese de ZSM-5, o principal fator regulador do tamanho de cristalitos. A relação OH^-/SiO_2 afeta não só a alcalinidade como também a viscosidade do meio reacional, e sua redução aumenta o tamanho de cristalitos (27,28):

(a.2) Relação $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ - este parâmetro afeta a supersaturação do sistema e diretamente afeta a velocidade de nucleação e de crescimento de cristais. Realmente, vários pesquisadores verificaram a influência desta razão sobre

o tamanho dos cristalitos (26,29), notando que um aumento da diluição aumenta o tamanho de cristalitos.

(a.3) Presença e concentração de direcionador - o tipo de direcionador (*template*) influi no rendimento da cristalização (30) e paralelamente na dimensão dos elementos cristalinos formados. GAMERO et al. (81) compararam diferentes direcionadores (n-butilamina e TPA) na preparação de ZSM-5, verificando que a síntese com a amina formava cristalitos maiores e mais bem definidos. Por outro lado, HAYHURST (27), sintetizando silicalita, observou a influência da concentração de direcionador, cuja diminuição aumenta o diâmetro médio dos cristalitos, resultados confirmados por CREA et al. (31) e por GHAMAMI et al. (32) na síntese de ZSM-5.

(a.4) Relação Si/Al - principalmente na síntese de ZSM-5, foi evidenciado que um aumento desta relação aumenta o tamanho médio dos cristais bem como a sua definição (33,34,35,36). Resultados similares foram observados por SILVA (24) ao sintetizar faujasitas sódicas com diferentes relações Si/Al.

(a.5) Efeito de cátions e ânions - recentemente, CAMBLOR e PÉREZ-PARIENTE (25) determinaram a influência da alcalinidade e da relação Na/K sobre o tamanho de cristais na síntese de zeólitas β , em sistemas contendo hidróxido de tetraetilamônio como direcionador. De modo interessante, verificaram que a diminuição da alcalinidade da mistura reacional resulta em cristais menores e com uma distribuição de tamanhos mais estreita. Uma considerável influência da relação potássio/sódio sobre o número de cristais formados e seu tamanho médio foi igualmente observada. Cristais menores são obtidos quando se diminui o teor de potássio (figura 1), admitindo os autores que o número de núcleos formados diminui gradualmente com o aumento da concentração de potássio, tornando-se tal efeito mais marcante a altas relações K/K+Na.

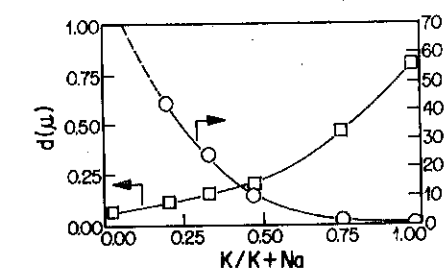


Figura 1 - Influência da relação K/K+Na sobre o diâmetro médio de cristais (d) e o número relativo de cristais por massa de gel (N/A).

No que diz respeito à síntese de ZSM-5, o efeito de eletrólitos tem sido bastante estudado. GABELICA (41) observou que, variando-se o metal alcalino de Li a Cs, os cristais de ZSM-5 seguem a mesma ordem da tabela periódica, ou seja, $Li < Na^+ < K^+ < Rb < Cs$. Outros autores (42, 43), por sua vez, evidenciaram o efeito da concentração do cátion também na síntese de ZSM-5, observando que, um aumento desta causa uma diminuição no tamanho de cristalino.

Finalmente, na síntese de ZSM-5, o efeito de ânions tais como F^- tem sido reportado (77, 78, 80). CARVALHO (79), por exemplo, relata que a presença de íons fluoreto no meio reacional promove um crescimento dos cristais. Tais observações, feitas a partir de cristalizações em meio básico, confirmam resultados prévios de GUTH et al. (77, 78) em meio ácido e neutro. Segundo estes, o fluoreto forma complexos solúveis com o silício, diminuindo a saturação do meio e a formação de núcleos, permitindo, portanto, o maior crescimento dos cristais.

(b) Fatores externos

São os elementos não-relacionados com a composição global da mistura precursora. Todavia, tais elementos podem, por exemplo, afetar gradientes de concentração e peso molecular do gel inicial.

(b.1) Envelhecimento do gel - foi constatado para uma série de zeólitas como A, X e mordenita que um aumento do tempo de envelhecimento do gel aumenta o número de núcleos de cristalização, diminuindo, por conseguinte, o diâmetro médio final dos cristalitos (35, 36). GOMES (37), em estudo pioneiro, relata a influência do tempo de envelhecimento do gel precursor sobre as dimensões dos cristais de ZSM-5. Na figura 2, este efeito é demonstrado claramente, indicando, igualmente, que a temperatura na qual o envelhecimento é realizado também representa importante papel na cristalização. Uma vez mais, a competição entre geração de núcleos e cristalização propriamente dita (crescimento dos núcleos), parece ser o fator responsável pelos diferentes tamanhos gerados. Géis envelhecidos a tempos mais longos contêm mais núcleos que, por sua vez, dão origem a cristais menores.

(b.2) Agitação - parâmetro que intensifica a transferência de massa no meio reacional, permitindo a formação de cristais maiores (38, 39). A agitação reduz, aparentemente, a resistência ao crescimento criada pela camada limite que se forma ao redor do cristalito em crescimento.

(b.3) Fonte de sílica - MOSTOWICZ (26, 40) estabeleceu a importância da fonte de sílica na síntese de ZSM-5, que afeta o tamanho final dos

cristalitos em função do seu grau de polimerização. Para uma mesma relação silício/alumínio, o tamanho de cristalito varia na seguinte ordem: sílica sol < silicato de sódio < fumed sílica < sílica precipitada < sílica gel.

(b.4) Sementes - o papel das sementes tem sido constante objeto de discussão, e muitas das controvérsias têm se originado devido ao desconhecimento de sua procedência. No caso de faujasitas, há fortes indicações de que sementes são zeólitas de pequeníssimo tamanho, em suspensão. De qualquer modo, a presença das sementes afeta o tempo de indução na cristalização (22), reduzindo-o, além de conduzir a um produto mais puro (23).

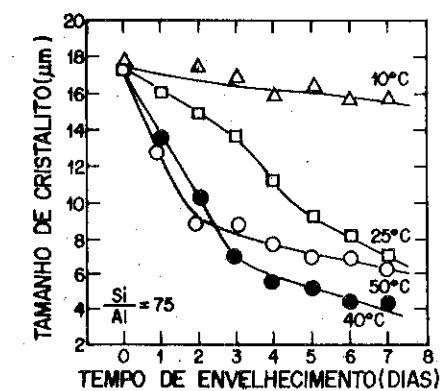


Figura 2 - Influência do par (tempo, temperatura) de envelhecimento do gel sobre o tamanho médio de cristalito.

Outro fator importante associado à utilização de sementes na etapa de cristalização, está relacionado com o teor destas sementes. Em um processo de cristalização ocorre sempre uma competição entre a geração de núcleos e o crescimento dos cristais a partir destes. Processos com semeadura serão, por conseguinte, fortemente afetados pela concentração das sementes no meio; altas concentrações gerarão muitos núcleos diminuindo o crescimento dos cristais, formando, enfim, cristais menores (22).

SILVA et al. (24) estudaram a síntese de zeólitas NaY de diferentes relações Si/Al com teores crescentes de sementes. Os resultados apresentados na figura 3 claramente demonstram que, independentemente da relação SiO_2/Al_2O_3 (SAR), o aumento do teor de sementes reduz consideravelmente o tamanho médio dos cristalitos formados.

Resultados similares foram observados por WARZYWODA e colaboradores (44), que, ao sintetizarem ZSM-5 com sementes de variados tamanhos, concluíram que um aumento do teor de sementes ocasiona uma sensível diminuição no tamanho médio dos cristallitos.

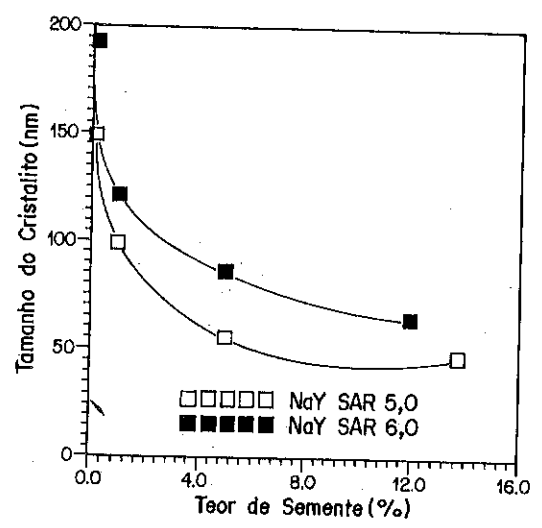


Figura 3 - Influência do teor de sementes sobre o tamanho médio de cristallito na síntese de NaY.

3. INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE CRISTALITO SOBRE ALGUMAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

3.1 Determinação do tamanho de cristallitos e cristalinidade

A técnica de difração de raios X é, sem dúvida, a mais empregada na determinação do tamanho de cristallitos. De uma maneira genérica, em um difratograma, a intensidade do pico dá informações sobre a estrutura da cela unitária e seu grau de ordenação, enquanto que a forma do pico, principalmente sua largura, está relacionada ao tamanho dos cristallitos.

O método clássico de determinação do tamanho de cristallito emprega a relação de Scherrer (45, 52), a qual assume que, em um cristal livre de defeitos, tensões, compressões e cisalhamento, a seguinte equação é válida:

$$L = \frac{K \times \lambda}{B_{\frac{1}{2}} \times \cos \theta}$$

onde:
 L = tamanho do cristallito (nm);
 K = 0.89 (constante);

θ = ângulo de Bragg;
 $B_{\frac{1}{2}}$ = largura do pico observado;
 λ = comprimento de onda da radiação usada.

Mais modernamente, o método de Hall (46) vem sendo empregado, na medida em que não só dimensões do cristallito mas, também, distorções da rede cristalina podem ser avaliadas. Neste método, o alargamento das linhas de difração corresponde à soma de β_p (alargamento devido ao tamanho do cristallito) e β_s (alargamento devido às distorções), ou seja,

$$\beta = \beta_p + \beta_s$$

no entanto:

$$\beta_s = 2 \times \eta \times \tan \theta$$

e:

$$\beta_p = \frac{K \times \lambda}{\epsilon \times \cos \theta}$$

onde:

ϵ = tamanho do cristallito;
 η = distorção na rede.

Resolvendo o sistema acima para $K = 1$, obtém-se a equação:

$$\beta \times \cos \theta = \frac{1}{\epsilon} + 2 \times \eta \times \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

Em um gráfico em que $\beta \times \cos \theta / \lambda$ é a ordenada e $\sin \theta / \lambda$ a abcissa, dever-se-á obter uma reta de inclinação 2η e coeficiente linear $1/\epsilon$. Na figura 4, apresenta-se um gráfico de Hall para uma zeólita NaY. Como fica claro, a dispersão dos pontos é considerável e valores absolutos de tamanho de cristallito não devem ser estimados.

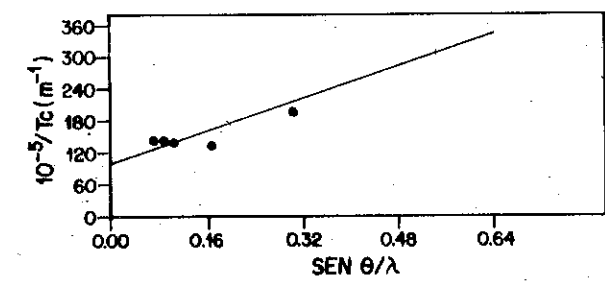


Figura 4 - Gráfico de Hall para amostra de NaY (Tc = 97,8 nm)

Técnicas de adsorção de N_2 podem ser igualmente empregadas na determinação do tamanho médio dos cristallitos. Segundo SING (47), a seguinte equação é válida para partículas cúbicas:

$$T_c = \frac{6}{\rho \times S}$$

onde:

- T_c = tamanho do cristalito (cm);
 ρ = densidade do sólido (g/cm^3);
 S = superfície específica (cm^2/g).

Se a zeólita não apresenta defeitos (mesoporos), a superfície específica externa fornecida pelo método "t" (47, 48) pode ser usada e, a partir desta, a determinação do tamanho de cristalito pode ser feita.

SILVA et al. (49) apresentam resultados interessantes na comparação das três técnicas descritas acima para zeólitas NaY de diferentes dimensões e relações Si/Al (tabela 1).

Tabela 1 - Determinação do tamanho de cristalito de NaY por diferentes técnicas

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	% Cristalinidade		Tamanho do cristalito (Tc) (nm)		
	DRX	IV	Scherrer	Hall	N ₂
5.16	110	121	54	149	260
4.96	102	129	43	98	125
4.92	88	127	29	55	68
4.92	80	127	28	47	39
5.96	120	-	78	193	521
5.92	111	-	43	121	195
5.83	105	-	39	85	125
5.81	101	-	31	64	98

Os resultados apresentados na tabela 1 indicam que a medida da cristalinidade por difração é afetada pelo tamanho médio de cristalito, diminuindo com a redução deste, aparentemente por perda de sensibilidade no método. Ocorre a possibilidade de que pequenos cristais estejam espalhando a radiação X, causando uma diminuição do pico de difração, o que se reflete em cristalinidades mais baixas. De fato, para SAR 5.0, cristalinidades constantes foram obtidas utilizando-se a técnica de infravermelho (IV), que é insensível ao tamanho dos cristais, ao contrário da de difração, que indicava perda de cristalinidade. Estas conclusões confirmam dados observados por outros autores (50, 51).

Para cristais de tamanhos maiores, a técnica de microscopia eletrônica de varredura pode ser igualmente empregada na determinação de suas dimensões. GOMES (37), por exemplo, determinou áreas externas de cristais ortorrômbico de ZSM-5 por microscopia de varredura, aproximando sua forma a de um paralelepípedo.

3.2 - Estabilidade térmica e hidrotérmica

A estabilidade dos cristais zeolíticos é fundamental, já que nas condições de reação, altas temperaturas e a presença de vapor d'água podem levar à destruição destes. De um modo geral, a estabilidade é muito afetada pela relação silício/alumínio, pelo teor de sódio e pelas dimensões dos cristalitos. Quanto menor Si/Al mais instável a zeólita; cristalitos menores, igualmente, tornam zeólitas menos resistentes. Tais conclusões podem ser confirmadas pelos resultados apresentados na figura 5 (49).

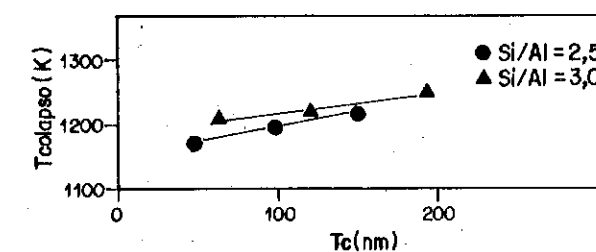


Figura 5 - Variação da temperatura de colapso da zeólita NaY, medida por DTA, com o tamanho médio do cristalito (Tc).

Com relação à estabilidade hidrotérmica, resultados interessantes foram relatados por SILVA et al. (49). Os autores comprovaram a maior instabilidade de cristalitos menores, notando, ainda, que após tratamento hidrotérmico de NH₄NaY para gerar USY, os cristalitos resultantes eram maiores, (tabela 2). Aparentemente, uma destruição preferencial de cristalitos menores ocorreu, deslocando o valor médio dos tamanhos, para níveis mais altos.

Tabela 2 - Tamanhos de cristalitos e cristalinidades de NaY e USY gerado por tratamento hidrotérmico de NaNH₄Y

Relação Si/Al	NaY	USY	NaY	USY
	Tc (nm)	Tc (nm)	(% crist.)	(% crist.)
2,5	149,0	182,5	110	96
2,5	97,8	84,1	102	78
2,5	46,7	66,1	80	28
3,0	193,0	203,3	120	114
3,0	121,3	120,9	112	106
3,0	63,5	88,1	101	50

Tais resultados concordam com os de CAMBLOR et al. (53), que também admitem a existência de grande instabilidade hidrotérmica em zeólitas Y de

pequeno tamanho. Segundo estes, propriedades catalíticas superiores de zeólitas de pequeno tamanho de cristalito, só poderiam ser comprovadas se estas possuísem relação sílico/alumínio elevada, ou seja, a grande instabilidade hidrotérmica das zeólitas, devido às suas dimensões, seria compensada pela estabilidade conferida pela relação Si/Al mais alta.

3.3 - Outras características

3.3.1 - Acidez e composição superficial

Devido à correlação existente entre a acidez das zeólitas e seu desempenho catalítico, numerosos estudos têm sido feitos com o objetivo de caracterizar sítios ácidos (natureza, força, densidade) em zeólitas. Dentre as técnicas mais empregadas, destaca-se a termodesorção à temperatura programada (TPD), principalmente a que usa amoníaco (NH_3) como molécula-sonda (54, 55, 56). Recentemente, entretanto, SHIRALKAR et al. (57), estudando a acidez total de ZSM-5 de diferentes tamanhos, relataram a influência do tamanho de cristalito sobre a acidez total medida por TPD de NH_3 (tabela 3).

Tabela 3 - Acidez total (TPD/ NH_3) de zeólitas ZSM-5. Efeito do tamanho de cristalito

Tamanho do cristalito (μm)	Acidez total (mmol/g)
0.3 - 0.5	8.3
1.0 - 1.5	7.7
2.0 - 2.5	3.8
3.0 - 4.0	2.3

Embora os autores atribuam a maior acidez dos cristalitos menores a uma distribuição de alumínio mais homogênea na partícula, o efeito da melhor difusão de NH_3 na partícula menor não pode ser descartado. De fato, problemas difusivos com a molécula-sonda poderiam conduzir a valores menores de acidez total.

Por outro lado, a influência do tamanho de cristalito sobre a composição superficial das zeólitas vem eventualmente sendo observada (58). CARDOSO (59), estudando a composição superficial de ZSM-5 de diferentes tamanhos, obteve resultados que demonstram haver um empobrecimento superficial em alumínio para partículas maiores (tabela 4).

Tabela 4 - Composição superficial (Si/Al) de amostras de ZSM-5 com diferentes tamanhos de cristais, determinada por XPS

(Si/Al) global	Tamanho do cristal (μm)	(Si/Al) XPS
50	12.8	66.0
50	8.7	40.1
50	5.2	31.6
75	10.2	68.6
75	7.0	63.9
75	5.4	55.5

Tais resultados foram mais tarde utilizados na tentativa de se explicar as diferentes reatividades de ZSM-5 no desproporcionamento de etilbenzeno (60, 61), quando foi constatado que a para-seletividade nesta reação é função do número de sítios externos dos cristais.

4. REATIVIDADE NO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

A importância de fenômenos difusivos em zeólitas já foi abordada na introdução. Zeólitas são sólidos microporosos, com poros de abertura perfeitamente definida, e moléculas de maior tamanho não conseguirão penetrar nas suas cavidades. Por esta razão, já foi sugerido que o craqueamento primário de moléculas de gasóleo é normalmente levado a termo na superfície externa de zeólitas Y (17). Entretanto, estudos detalhados com moléculas-modelo de grande dimensões e com cargas reais de gasóleo pesado sobre catalisadores contendo pequenos cristalitos, são escassos na literatura especializada. Assim sendo, os próximos tópicos se referem a alguns conceitos sobre a reatividade de zeólitas de pequeno tamanho no craqueamento catalítico, os quais foram divididos em duas linhas mestras de investigação: reatividade com compostos puros (ou moléculas-modelo) e reatividade com cargas reais (gasóleo).

4.1 - Moléculas-modelo

Na tentativa de constatar possíveis diferenças de reatividade em zeólitas de pequeno tamanho de cristalito, reações de craqueamento de n-heptano em reator diferencial foram realizadas. Os resultados apresentados na figura 6 (24) são uma clara indicação de que não há influências quer sobre a atividade, quer sobre a desativação. Aparentemente, a molécula de n-heptano é demasiado pequena para que efeitos de impedimento estérico possam ser observados.

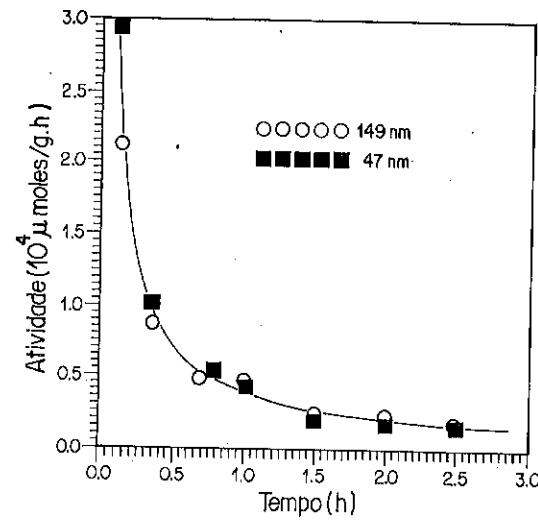


Figura 6 - Atividade no craqueamento de n-heptano sobre REHY de diferentes tamanhos de cristalito.

Com relação a moléculas mais volumosas, estudos prévios (62) do craqueamento de derivados de decalina sobre sílica-alumina e REHX mostraram que, embora a taxa de craqueamento crescesse com o aumento do peso molecular do naftênico nas reações sobre sílica-alumina, para REHX um máximo era alcançado com 1,3,5-trimetil-decalina, como uma evidência de que há limitações difusivas para reagentes de maior diâmetro. Realmente, em outra publicação (63), a reação de decalina sobre zeólitas de diferentes estruturas foi publicada. A exclusão de decalina na zeólita HZSM-5 foi observada, enquanto que a ofretita era a única peneira que conduzia a uma taxa apreciável de craqueamento deste reagente orgânico. Há pouco tempo, MOSTAD et al. (64), estudando o craqueamento de isômeros de decalina sugeriram a existência de seletividade de forma em zeólita Y, apoiados no fato de que a reatividade do isômero cis era consideravelmente mais alta do que a do isômero trans. Tal fato era explicado, assumindo-se que cis-decalina é maior e mais flexível que a forma trans, sendo, desta maneira, capaz de penetrar os poros mais facilmente.

Foi revelado em estudos mais recentes de craqueamento de uma mistura de isômeros de decalina sobre zeólitas REHY (65), com diferentes tamanhos de cristalito, que a influência do tamanho de cristalito sobre a atividade ou desativação não pode ser detectada (fig. 7). De modo curioso, conforme claramente demonstrando na figura 8, a relação trans/cis na decalina não

reagida aumenta com o aumento da conversão, sendo sempre maior do que 1.0, indicando que o isômero cis reage mais rapidamente que o trans. Contudo, nenhuma influência do tamanho de cristalito foi observada. Como cristalito menores apresentam áreas externas mais altas, taxas mais altas para moléculas mais volumosas deveriam ser esperadas. A não-observação deste efeito é, aparentemente, uma indicação de que diferenças de reatividade entre isômeros trans e cis estão relacionadas a impedimentos estéricos da molécula trans na etapa inicial de protonação (66).

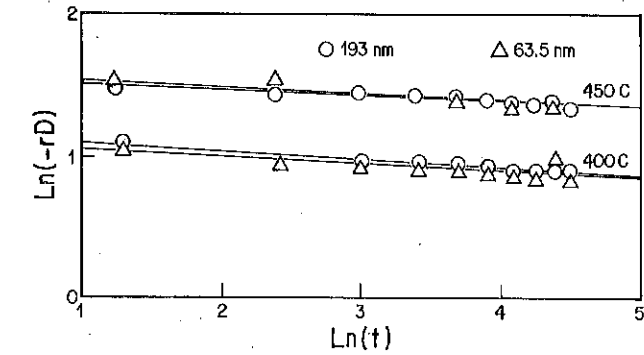


Figura 7 - Taxa de reação de decalina (-rD) contra tempo (t) para dois tamanhos de cristalito.

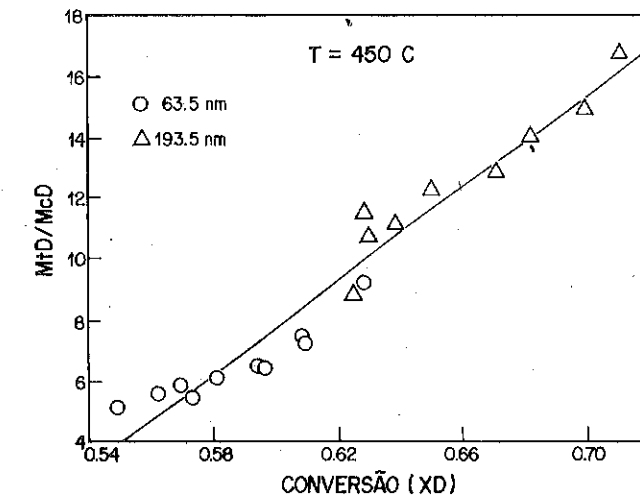


Figura 8 - Relação trans/cis (MfD/McD) na decalina não reagida em função da conversão total em decalina para dois tamanhos de cristalito.

Estudos com moléculas ainda maiores (67), como é o caso de tri-isopropilbenzeno, confirmaram a maior reatividade de zeólitas com pequeno tamanho de cristalito (fig. 9), constatando que, de fato, maiores áreas externas são benéficas no craqueamento de moléculas pesadas.

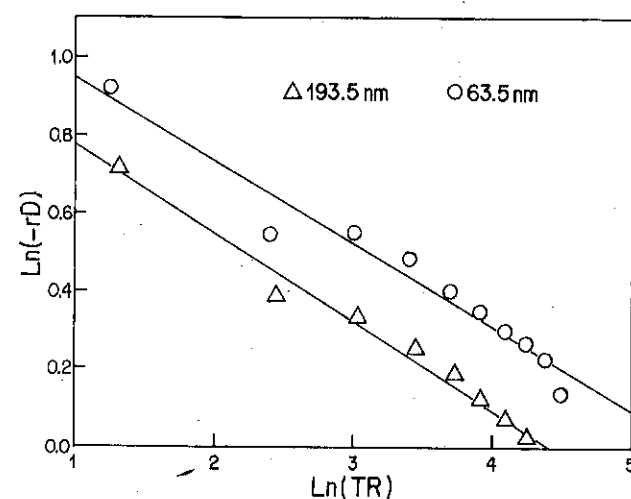


Figura 9 - Taxa de reação de tri-Isopropilbenzeno (-rD) contra tempo de reação (TR), para dois tamanhos de cristalito, a 400°C.

4.2 - Gasóleo

A partir dos estudos de THOMAS (17), outros autores procuraram estabelecer a influência de zeólitas de pequenos tamanhos de cristais e de catalisadores, a começar destes formulados, sobre a conversão e a seletividade no craqueamento de gasóleo. MASELLI e PETERS (68) sugeriram que melhorias na zeólita Y para o craqueamento de gasóleo pesado, seriam alcançadas sintetizando-se faujasitas de pequeno tamanho de cristalito. Os mesmos autores, contudo, ressaltam a baixa estabilidade hidrotérmica dos cristalitos menores.

Zeólitas Y de pequeno tamanho foram preparadas por RAJAGOPALAN et al. (69) e incorporadas a uma matriz, sendo a seguir avaliadas no craqueamento de gasóleo, a 773 K, por intermédio de teste de micro-atividade. Além de diferenças em atividade, seletividades maiores em LCO (light cycle oil) e gasolina foram obtidas com cristalitos menores. Entretanto, hidrocarbonetos leves (C₁ a C₄) foram formados em menor quantidade. De modo interessante, após desativação a mais altas temperaturas, as zeólita diferentes

apresentavam atividade similar. Uma vez mais, a estabilidade hidrotérmica inferior das partículas menores parece ser responsável por uma redução em atividade após desativação mais intensa.

CAMBLOD et al. (70, 71) procuraram suplantar o problema da pequena estabilidade hidrotérmica dos cristalitos menores, partindo de relações Si/Al mais altas (3,0). Realmente, zeólitas assim sintetizadas mantiveram maior atividade e superior seletividade a gasóleo e a gasolina, mesmo após desativação hidrotérmica a 1 023 K.

Os estudos no craqueamento de gasóleo pesado conduziram a resultados similares aos anteriormente apresentados (24, 72). Testes de micro-atividade, realizados sobre zeólitas puras ou incorporadas a uma matriz, indicaram sempre maior rendimento em LCO para as zeólitas de menor tamanho de cristalito, quer a conversão constante, quer a coque constante (figs. 10 e 11).

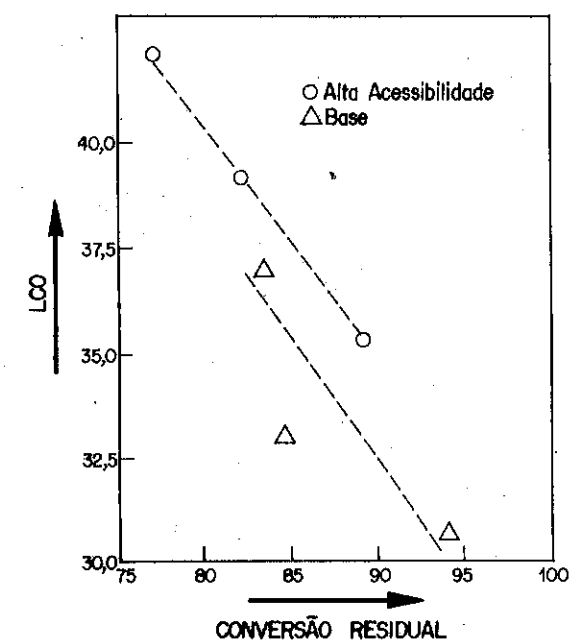


Figura 10 - LCO versus Conversão Residual : Efeito da Acessibilidade do Componente Ativo.

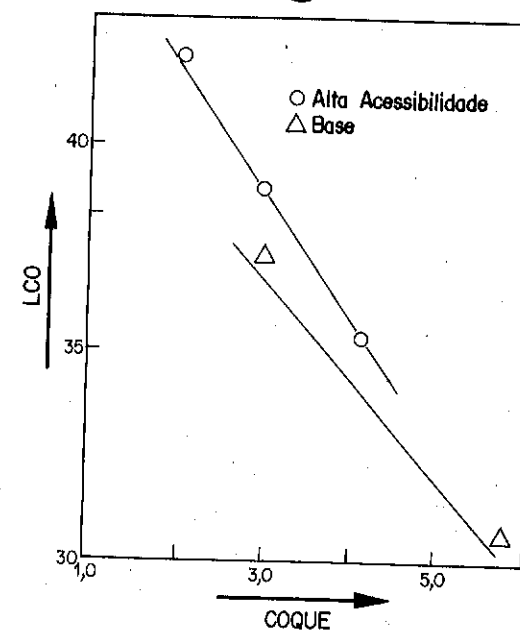


Figura 11 - LCO versus Coque: Influência da Acessibilidade

Estes resultados confirmam a importância da área externa na formação de LCO, já que, nos cristais pequenos, uma substancial fração dos sítios ativos se encontra no exterior do cristal (73), o qual é, por sua vez, mais acessível a moléculas maiores. Também com relação ao gás, de modo semelhante a CAMBLOR e RAJAGOPALAN, zeólitas de pequenos cristallitos formaram menos gás (fig. 12). Aparentemente, o menor tempo de residência dentro da zeólita menor evita o sobrequeamento.

No que diz respeito a atividade e formação de gasolina, resultados a princípio conflitantes parecem ocorrer. Artigos prévios (69, 70) indicam que cristallitos menores formam mais gasolina e têm maior atividade. Resultados mais recentes (24, 72) apontam para uma menor atividade e gasolina constante (figs. 13 e 14). Tais diferenças, entretanto, estão relacionadas a dois fatores básicos: às condições de desativação e à temperatura de destilação da fração LCO. Condições mais drásticas de desativação, como ocorreu com FERREIRA et al. (72), seguramente levarão a atividades mais baixas dos cristallitos menores. Mudanças na temperatura de destilação do LCO podem incluir na faixa da gasolina compostos considerados como LCO por outros autores, o que, sem dúvida, afetaria a seletividade em gasolina (74).

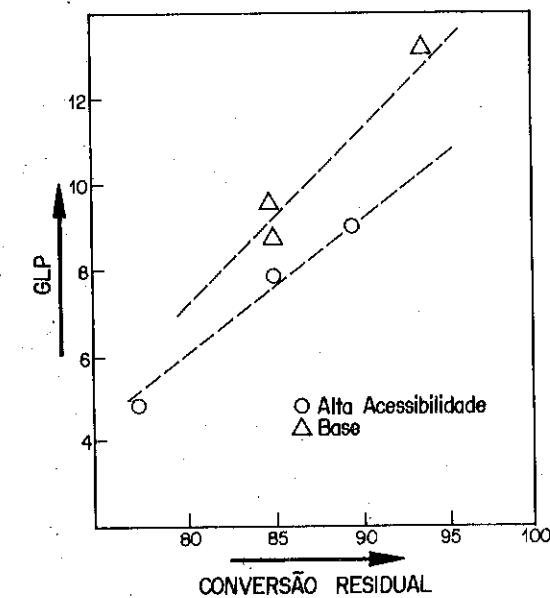


Figura 12 - GLP versus Conversão Residual

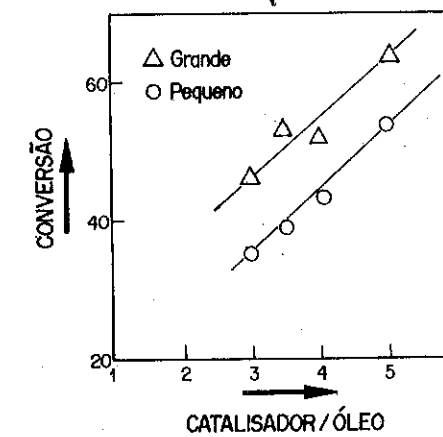


Figura 13 - Influência da razão catalisador/óleo sobre a conversão: efeito do tamanho de cristallito.

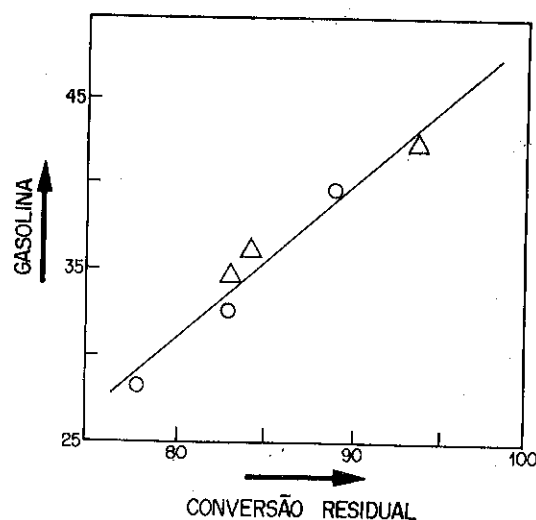


Figura 14 - Gasolina versus Conversão Residual

Estudos relativos à influência do tamanho de cristalito no craqueamento, utilizando outras zeólitas como catalisadores, começam a ser divulgados na literatura técnica. Recentemente, BONETTO et al. (75, 76) otimizaram o tamanho de cristais de zeólita β com o objetivo de produzir mais olefinas leves e isobutano. Tais objetivos foram alcançados com materiais de 0.40 μ m de tamanho médio de cristal, indicando um compromisso entre estabilidade, atividade e seletividade, conforme previamente estabelecido para zeólita Y.

5. CONCLUSÕES

O papel da geometria dos cristais zeolíticos vem recebendo considerável atenção da comunidade científica, uma vez que sua influência no desempenho de catalisadores zeolíticos de craqueamento começa a ficar clara. Estudos mais detalhados de reatividade puderam ser realizados graças aos avanços na síntese de peneiras moleculares e na sua caracterização. No que tange à síntese, verifica-se que cristais de diferentes tamanhos podem ser formados pela variação de múltiplos fatores, destacando-se os que se relacionam com a composição (relações OH^-/SiO_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, presença de direcionador, efeito de eletrólitos, etc...) e a presença de sementes entre os fatores externos. Com respeito à caracterização, pequenos cristalitos podem ter suas dimensões determinadas por intermédio de difração de raios X ou por técnicas de adsorção de nitrogênio. Além disso, técnicas térmicas

(TPD de NH_3) e espectroscópicas (XPS) podem fornecer valiosas informações sobre a acidez e a composição superficial das zeólitas, propriedades estas que estão relacionadas com as dimensões dos cristalitos e que seguramente afetam seu desempenho catalítico.

Finalmente, pode-se ressaltar, com relação à reatividade de pequenos cristalitos em craqueamento, que estes afetam a atividade e a seletividade da reação, embora seu desempenho esteja intimamente ligado à sua estabilidade hidrotérmica. Cristalitos menores têm menor estabilidade hidrotérmica. Entretanto, esta barreira pode ser ultrapassada por adição de altos teores de terras raras, ou por uma relação Si/Al mais alta de partida. Neste caso, para catalisadores faujasíticos, verifica-se uma maior formação de LCO e uma menor seletividade a gás quando os cristalitos são menores.

AGRADECIMENTOS

A elaboração deste trabalho não seria possível sem a colaboração das seguintes pessoas:

- Débora Forte da Silva
- Maria Letícia Murta Valle
- Marcos Pinhel da Silva
- José Antonio Ferreira
- Jorge Gusmão da Silva
- Mauri Baldini Cardoso
- Marcelo André Torem

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1). BEAUMONT, R. e BARTHOMÉUF, D. *Journal of Catalysis*, New York, v. 27, n. 1, p. 45-51, 1972.
- (2). BARTHOMÉUF, D. *Zeolites: science and technology*. Dordrecht: Martinus Nijhoff, 1984.
- (3). ABBOT, J. *Applied Catalysis*, Amsterdam, v. 47, n. 1, p. 33-34, 1989.
- (4). CORMA, A. et al. *Journal of Catalysis*, New York, v. 93, n. 1, p. 30-37, 1985.
- (5). DWYER, J. *Zeolites Microporous Solids: synthesis, structure and reactivity*. Dordrecht: Kluwer Academic, 1992. p. 303-345.
- (6). GUINET, M.R. *Accounts of Chemical Research*, Washington, v. 23, n. 11, p. 392-398, 1990.
- (7). HAAG, W.O. e DESSAU, R.M. Proc. 8th International Congress on Catalysis. 6 v. p. 305-3116, 1984.

- (8). HAAG, W.O. et al. Chemistry of microporous crystals. [s.l.:s.n.], 1990.
- (9). GIANNETTO, G. et al. Revista de la Sociedad Venezolana de Catalisi, [s.l.], v. 2, n. 1, 1988.
- (10). ARRIBAS, J. Journal of Catalysis, New York, v. 108, n. 1, p. 135-142, 1987.
- (11). CORMA, A. et al. Zeolites, Surrey, U.K., v. 10, p. 690-694, 1990.
- (12). BATHOMEUF, D. Materials Chemistry and Physics. Amsterdam: Elsevier, 1978. v. 17, p. 49-71.
- (13). CORMA A. et al. Journal of Catalysis, New York, v. 107, n. 2, p. 288-295, 1987.
- (14). JOHNSON, M.F.L. et al. Industrial and Engineering Chemistry, Easton, v. 49, n. 2, p. 283, 1957.
- (15). PACHOVSKY, R.A. et al. AIChE Journal, New York, v. 19, n. 5, p. 1121, 1973.
- (16). BEST, D.A. et al. Canadian Journal of Chemical Engineering, Ottawa, v. 49, p. 809, 1971.
- (17). THOMAS, C.L. e BARMBY, D.S. Journal of Catalysis, New York, v. 12, n. 2, p. 341, 1968.
- (18). FERREIRA, J.M. Tese de Mestrado. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE. PEQ, 1991.
- (19). FAHLKE, B. et al. Zeolites, Surrey, U.K., v. 7, n. 3, p. 209-213, 1987.
- (20). SZOSTAK, R. Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
- (21). ZHDANOV, S. e SAMULEVICH, N. Proc. 5th International Conference on Zeolite, p. 75-84, 1980.
- (22). KACIREK, H., LECHERT, H. Journal of Physical Chemistry, Washington, v. 79, n. 15, p. 1589-1593, 1975.
- (23). GUTH, J., CAULLET, P.J. Chimie Physique, [s.l.], v. 83, n. 3, p. 155-175, 1986.
- (24). SILVA, D.F. Tese de Mestrado. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE. PEQ., 1993.
- (25). CAMBLOR, M.A., PÉREZ-PARIENTE, J. Zeolites, Surrey, U.K., v. 11, p. 202-210, 1991.
- (26). MOSTOWICZ, R. et al. Studies in Surface Science and Catalysis, Amsterdam, v. 24, n. 1, p. 65-72, 1985.
- (27). HAYHURST, D.T. et al. ASC Symposium Series. [s.l.:s.n.], 1988. p. 277-291 (ACS Symposium Series, 368)
- (28). HAYHURST, D.T. et al. Zeolites, Surrey, U.K., v. 8, p. 416-422, 1988.

- (29). NAKAMOTO, H. et al. Chemical Letter, [s.l.], p. 1739-1742, 1981.
- (30). GAAC, F. et al. Applied Catalysis, Amsterdam, v. 17, n. 2, p. 261-271, 1985.
- (31). CREA, F. et al. Zeolites, Surrey, U.K., v. 8, n. 4, p. 262-267, 1988.
- (32). GHRAMANI, N. et al. Zeolites, Surrey, U.K., v. 3, n. 2, p. 155-162, 1983.
- (33). DEBRAS, G. et al. Zeolites, Surrey, U.K., v. 5, p. 369-376, 1985.
- (34). ROMANNIKOV, V. et al. Zeolites, Surrey, U.K., v. 3, n. 3, p. 311-320, 1983.
- (35). BRÓNIC, J. et al. Studies in Surface Science and Catalysis, Amsterdam, v. 37, p. 107-114, 1988.
- (36). SUBOTIC, B. et al. Studies in Surface Science Catalysis, Amsterdam, v. 24, p. 199-206, 1985.
- (37). GOMES, E.L. Tese de Mestrado. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1991.
- (38). PAMPLIM, B.R. Crystal Growth. [s.l.]: Pergamon Press, 1975.
- (39). BARRER, R.M. Zeolites, Surrey, U.K., v. 24, n. 1, p. 1-27, 1985.
- (40). MOSTOWICK, R. et al. Zeolites, Surrey, U.K., v. 2, n. 2, p. 143-146, 1982.
- (41). GABELICA, A. et al. Applied Catalysis, Amsterdam, v. 5, p. 227-248, 1943.
- (42). NASTRO, A. et al. Zeolites, Surrey, U.K., v. 3, n. 1, p. 57-62, 1983.
- (43). DEBRAS, G. et al. Zeolites, Surrey, U.K., v. 5, p. 377-383, 1985.
- (44). WARZYWODA, J. Zeolites, Surrey, U.K., v. 11, n. 4, p. 318-324, 1991.
- (45). WARREN, B.E. X-ray Diffraction. Massachusetts: Adisson Wesley, 1969.
- (46). Manual de Instruções do difratômetro de raios X JEOL, série JDX. s.n.t.
- (47). SING, K.S.W, GREGG, J.J. Adsorption, Surface area and porosity. London: Academic Press, 1982.
- (48). LIPPENS, B.C. et al. Journal os Catalysis, New York, v. 4, n. 2, p. 319-325, 1965.
- (49). SILVA, D.F., SOUZA-AGUIAR, E.F. et al. Anais. XIII Simpósio Iberoamericano de Catalisi, vol. II, p. 1183-1188. Segovia, 1991.
- (50). ADNADJEVIC, B. et al. Zeolites, Surrey, U.K., v. 10, p. 699-702, 1990.
- (51). RAJAGOPALAN, K. et al. Applied Catalysis, Amsterdam, v. 23, n. 1, p. 69-80, 1986.

- (52). KLUG, P.H., ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedure for polycrystalline and amorphous materials. [s.l.] : John Wiley, 1954.
- (53). CAMBLOR, M.A. et al. Applied Catalysis, Amsterdam, v. 55, n. 1, p. 65-70, 1989.
- (54). CATTANACH, J. et al. Journal of Catalysis, New York, v. 11, p. 342-347, 1968.
- (55). HIDALGO, C.V. et al. Journal of Catalysis, v. 85, p. 362-369, 1984.
- (56). KARGE, A.G. et al. Journal of Physical Chemistry, Washington, v. 95, n. 1, p. 283-288, 1991.
- (57). SHIRALKAR, V.P. et al. Zeolites, Surrey, U.K., v. 11, p. 511-516, 1991.
- (58). NAGY, J.B. et al. Journal of Chemical Society Faraday Transactions, 1, v. 85, n. 9, p. 2749-2769, 1989.
- (59). CARDOSO, M.J.B. Resultados não publicados. s.n.t.
- (60). GOMES, E.L. e CARDOSO, D. Anais ... 12º Simpósio Iberoamericano de Catálise, Rio de Janeiro, 1990.
- (61). CARDOSO, M.J.B. et al. Anais ... 13º Simpósio Iberoamericano de Catálise, vol. II, p. 751-754, Segóvia, 1992.
- (62). NACE, D.M. Industrial Chemistry Producte Research Development, [s.l.], v. 2, p. 203, 1970.
- (63). HERNANDEZ, F. et al. Proceedings ... International Congress on Catalysis, 6 v. v. 2, p. 447. Berlim, 1984.
- (64). MOSTAD, B.H. et al. Applied Catalysis, Amsterdam, v. 58, p. 105, 1990.
- (65). SOUSA-AGUIAR, E.F., VALLE, M.L.M. Resultados não publicados. s.n.t.
- (66). MOTA, C.J.A. et al. Journal of the American Chemical Society, Washington, v. 114, n. 3, p. 1121, 1992.
- (67). SOUSA-AGUIAR, E.F., VALLE, M.L.M. Resultados não publicados. s.n.t.
- (68). MASELLI, J.M., PETERS, A.W. Catalysis Review and Science Engineering, New York, v. 26, p. 525-554, 1984.
- (69). RAJAGOPALAN, K. et al. Applied Catalysis, Amsterdam, v. 23, n. 1, p. 69-80, 1986.
- (70). CAMBLOR, M.A. et al. Applied Catalysis, Amsterdam, v. 55, n. 1, p. 65-74, 1989.
- (71). CLAMBOR, M.A. et al. The Hydrocarbon Chemistry of Naphta Formation. Flórida: [s.n.], 1989. p. 25-44. (ACS Symposium Series).

- (72). FERREIRA, J.A., SOUSA-AGUIAR, E.F. et al. Anais ... Congresso Latino-americano de Hidrocarbonetos - CONEXPO ARPEL, Rio de Janeiro, 1992.
- (73). FRACASIU, M., DEGNAN, T.F. Industrial and Engineering Chemistry Research, Washington, v. 27, n. 1, p. 45-47, 1988.
- (74). TOREM, M.A. Comunicação pessoal. s.n.t.
- (75). BONETTO, L. et al. Applied Catalysis, Amsterdam, v. 82, n. 1, p. 37-50, 1992.
- (76). BONETTO, L. et al. Anais ... XIII Simpósio Iberoamericano de Catálise, Segóvia, 1992. Vol. II, p. 759-762.
- (77). GUTH, J.L. et al. Studies Surface Science Catalysis, Amsterdam, p. 121, 1986.
- (78). GUTH, J.L. et al. ACS Series, [s.l.:s.n.], 1989. cap.13, (ACS series 298).
- (79). CARVALHO, C.C. Dissertação de mestrado. São Paulo : Universidade Federal de São Carlos. Departamento de Engenharia Química, 1993.
- (80). AKON e KLINOWSKI. Studies Surface Science Catalysis, Amsterdam, v. 52, p. 113, 1989.
- (81). GAMERO, P. et al. Anais ... 12º Simpósio Iberoamericano de Catálise, México, p. 1289-1295. 1988.



7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

29 de setembro a 1º de outubro de 1993

Gramado - RS

ÍNDICE

AUTOR	PÁG.
AFFONSO, Maria Gabriela S. S.	V.2 - 223
AFONSO, Júlio C.	V.1 - 280, 301, V.2 - 229, 319
ALMEIDA, José Luis Gonçalves de	V.1 - 188, 407
ALMEIDA, Lucette	V.2 - 106, 172
ALMEIDA, Marlon Brando Bezerra de	V.1 - 001
ALMEIDA, V. C.	V.1 - 502
ALVARES, Dellyo R. dos Santos	V.2 - 094
ÁLVARO, Luiz Fernando de Souza	V.1 - 209, V.2 - 223
AMARAL, Gabriel	V.2 - 052
AMBRÓSIO, Regiane L.	V.2 - 460
ANTUNES, Octavio A. C.	V.2 - 065
APPEL, Lucia G.	V.1 - 468, 480
ARANDA, Donato Alexandre Gomes	V.1 - 269, 301, V.2 - 290, 299
ARAÚJO, Antonio Souza de	V.1 - 094
ARAÚJO, Everaldo Cesar da Costa	V.2 - 418
ASSAF, Elisabete Moreira	V.1 - 438
ASSAF, José Mansur	V.1 - 426, 438
AYASTUY, J. L.	V.1 - 397
BAIBICH, Ione Maluf	V.2 - 023
BARBIER, Jacques	V.1 - 407
BASALDELLA, Elena I.	V.1 - 101
BASSET, Jean-Marie	V.2 - 031
BATISTA, Célia Maria de Souza	V.2 - 154
BAUMGARTNER, João Batista	V.1 - 357
BENTES JR., Ayr M. Portilho	V.1 - 200, V.2 - 398
BERGAMASCO, Rosângela	V.2 - 042
BERNARDO, Katia da Silva	V.2 - 470
BUENO, José Maria Corrêa	V.1 - 438, 520, 529, V.2 - 418

BUFFON, Regina	V.2 - 031
BUSSI, J.	V.2 - 202
CAIRES, Antonio Carlos Fávero	V.2 - 115
CAMORIM, Vera Lúcia D. L.	V.1 - 050, 061, 240
CARDOSO, Dilson	V.1 - 128, 138, 148, 160, V.2 - 236
CARDOSO, J. Hilton da S.	V.1 - 520
CARDOSO, Mauri J. B.	V.1 - 011, 040, 050, 061, V.2 - 236
CARMO, Lucia Maria Pires do	V.2 - 438
CARVALHO, Celeste C.	V.2 - 236
CASTIGLIONI, J.	V.2 - 202
CASTRO, Sandra G. C. de	V.2 - 282
CAVALIÈRE, Marcelo	V.2 - 398
CESAR, Deborah Vargas	V.2 - 341
CHOPLIN, Agnès	V.2 - 031
CIUFFI, Katia J.	V.2 - 144
COBO, Antonio José Gomez	V.1 - 346, V.2 - 361
COELHO, Antonio Carlos Vieira	V.1 - 230
COELHO, M. Gonçalves	V.1 - 529
COLLINS, Carol H.	V.2 - 460
COMELLI, Raúl A.	V.1 - 367
COUTTO FILHO, Odyr do	V.2 - 083, 094
CRUZ, Aloísio Magela de Aguiar	V.1 - 322, V.2 - 329
CRUZ, Gilberto Marques da	V.1 - 170, 322, 334, V.2 - 329
CUNHA, David dos Santos	V.1 - 322, 334
DALMON, Jean Alain	V.1 - 346
DAMIANI, Daniel Eduardo	V.2 - 262
DETONI, Luciana	V.2 - 124
DIANO, W.	V.1 - 249, V.2 - 202
DIAZ, Carlos	V.2 - 430
DIEGUEZ, Lidia Chaloub	V.1 - 259, V.2 - 254, 274, 282
DJEGÁ-MARIADASSOU, Gerald	V.1 - 322, V.2 - 329
DOMINGUES, Aimar	V.1 - 491
DONATE, Paulo Marcos	V.2 - 361
DUARTE, Maria Alice I.	V.1 - 050, 061
DUFAUX, Michel	V.1 - 188
EINLOFT, Sandra	V.2 - 180
EON, Jean-Guillaume	V.1 - 468, 480, 502, 512, V.2 - 372, 382, 391
FARO JR., Arnaldo da Costa	V.1 - 79
FERNANDES, Lindoval Domiciano	V.2 - 490
FERNANDES, Márcio	V.1 - 079
FERREIRA, José Antonio	V.1 - 209
FERREIRA, José Marcos Moreira	V.2 - 223
FÍGOLI, Nora S.	V.1 - 367
FIGUEIREDO, Cecília M. C.	V.1 - 079
FRANCO, Douglas Wagner	V.2 - 163
FRETY, Roger	V.1 - 280, 292, 301, 357, 407, 460, V.2 - 319, 341, 349

GALEANO, Fausto Daniel E. M.	V.1 - 091
GANGEMI, Gian C.	V.1 - 407
GERBASE, Annelise Engel	V.2 - 124
GIL, Rosane A. S. San	V.1 - 259, V.2 - 254
GOMES, Alexandre de Castro Leiras	V.1 - 128, 138
GOMES, Maria de Fátima T.	V.2 - 065
GONZALEZ, Wilma de Araújo	V.1 - 170, V.2 - 438
GROMPONE, Maria Antonia	V.2 - 052
GRUBER, Adriane Sambaqui	V.2 - 481
GUENIN, Michèle	V.1 - 357
GUINET, Michel	V.1 - 200
HAAG, Roberto Barcala	V.2 - 083, 094
HENRIQUES, Cristiane Assumpção	V.1 - 200
HUMERES, Eduardo	V.2 - 211
IAMAMOTO, Yassuko	V.2 - 144
IGLÉSIAS, Gerardo	V.2 - 430
IWAMOTO, Masakazu	V.1 - 313
JEWUR, Shantappa Sidramappa	V.1 - 091
KALCK, Ph.	V.2 - 001, 013
KERN, Carla	V.2 - 023
KOVER, W. Bruce	V.1 - 069
KUHNEN, Nivaldo Cabral	V.1 - 313
LABORDE, M. A.	V.1 - 397
LACHTER, Elizabeth Roditi	V.2 - 154
LAM, Yiu Lau	V.1 - 040, V.2 - 438
LECONTE, Michel	V.2 - 031
LEITE, Sidnei Quezada M.	V.1 - 259, V.2 - 254
LOBÃO, Marcos Wandir Nery	V.2 - 398
LORENZO, G.	V.2 - 202
LOUREIRO, Luiz Valcov	V.1 - 385
LOVATTE, Dayse	V.1 - 079
LOVISI, Humberto R.	V.2 - 073
MACEDO, José Carlos Duarte	V.1 - 240, V.2 - 247
MACIEL FILHO, Rubens	V.1 - 491
MAGNOUX, Patrick	V.1 - 200
MANDELLI, Dalmo	V.2 - 460
MARQUES, Clélia Mara de Paula	V.2 - 163
MARTIN, Guy-Antonin	V.1 - 447
MARTINS, Ruth L.	V.1 - 040, 050, 061
MARTRES, R.	V.1 - 249
MAURO, Antonio Eduardo	V.2 - 115
MEDEIROS, Paulo Roberto S.	V.1 - 460
MENDES, Mário de Jesus	V.2 - 361
MENEZES, Sônia Maria Cabral de	V.1 - 011, 160, 240, 259
MERTZWEILLER, Francis	V.2 - 361
MIRODATOS, Claude	V.1 - 346

MOLINIER, J.	V.2 - 001, 013
MONTEIRO, José Luiz Fontes	V.1 - 011, 031, 200, V.2 - 229, 398, 490
MONTEIRO, Robson de Souza	V.2 - 274, 282
MORAES, Caetano	V.1 - 460
MORAES, Flávio Faria de	V.2 - 042
MOREIRA, Regina de F. P. M.	V.2 - 211
MORGADO JR., Edisson	V.1 - 079
MORO, Celso Camilo	V.2 - 262
MOTA, Cláudio J. A.	V.1 - 040, 050, 061, 069, 240
MOURA, José Cláudio	V.1 - 491
MOURE, Gustavo Torres	V.1 - 079
MUNHOZ JR., A. H.	V.1 - 107
NACCACHE, Claude	V.1 - 188
NASCIMENTO, Cláudio A. O. do	V.1 - 426 - V.2 - 191
NASSAR, Eduardo José	V.1 - 020
NOGUEIRA, Leonardo	V.1 - 069
NORONHA, Fábio Bellot	V.1 - 269, 292, V.2 - 274, 282, 299, 308
OLIVEIRA, E. Leandro de	V.2 - 001, 013
OLIVEIRA, Paulo Gustavo Pries de	V.1 - 502, 512, V.2 - 372, 382
ONO, A.	V.2 - 202
ORTIZ, M. A. Gutiérrez	V.1 - 397
PACHECO FILHO, José Geraldo A.	V.2 - 391
PADILHA, J. F.	V.1 - 218
PANNIRSELVAN, Pagandai V.	V.2 - 450
PASSOS, Fábio Barbosa	V.1 - 269, 418, V.2 - 290, 299
PEIXOTO, Rosalvo	V.1 - 407
PEREIRA, Evandro Brum	V.1 - 447
PEREIRA, Marcelo Maciel	V.1 - 269, V.2 - 274, 308
PEREIRA, Marcos Vinicius G.	V.2 - 065
PEREIRA, Ricardo	V.2 - 135
PEREIRA, Romeu Abraão	V.1 - 170
PICCOLI, Ricardo Luís	V.2 - 073
PINTO, José Carlos	V.2 - 490
POÇO, João Guilherme Rocha	V.2 - 191
PRADO, Cynthia M. C.	V.2 - 144
QUEAU, R.	V.2 - 001, 013
RAMOS, Ruth Mara S.	V.1 - 512
RANGEL, Maria do Carmo	V.2 - 408
RIBEIRO, André Telles	V.2 - 223
RIBEIRO, Tânia da Silva	V.2 - 065
ROBAYO, Javier Eduardo Meza	V.2 - 418
RODRIGUES, S.	V.1 - 107
RONCOLATO, Rodolfo	V.1 - 061
RUBINO, R.	V.1 - 249, V.2 - 202
RUDLER, Henri	V.2 - 023
S., Francisco Machado	V.1 - 180

SACCO, Hérica C.	V.2 - 144
SACHETT, Cristina Marques Malavolta	V.1 - 170
SAITOVITCH, H.	V.1 - 418
SALIM, Vera Maria Martins	V.1 - 079, V.2 - 341, 430
SANCHES, Rosemary	V.2 - 163
SÁNCHEZ, Rubén	V.2 - 430
SCHLEMM, Felipe	V.2 - 223
SCHMAL, Martin	V.1 - 269, 280, 292, 301, 418, 468, 480, e V.2 - 274, 282, 290, 299, 308, 319, 341, 349, 391
SCHUCHARDT, Ulf	V.2 - 135, 460
SCOFIELD, Cynthia Fraga	V.1 - 170
SEFERIN, Marcus	V.2 - 172
SERGIO, M.	V.1 - 249
SERRA, Osvaldo Antonio	V.1 - 020
SILVA, Débora Forte da	V.1 - 011, 117
SILVA, Jaime Correia da	V.2 - 083, 094
SILVA, Jorge Gusmão da	V.1 - 011, 117, 128, 138, 160, 209, V.2 - 223
SILVA, Katia Moniz da	V.2 - 430
SILVA, Marcelo A. P.	V.2 - 236
SILVA, Marcos Pinhel da	V.1 - 117
SILVA, P. R. J.	V.1 - 418
SILVA, Rosenir R. C. M.	V.2 - 349
SOARES, Ricardo Reis	V.1 - 292
SOARES NETO, Turibio Gomes	V.1 - 322, V.2 - 329
SOBRINHO, Eledir Vitor	V.1 - 160
SOUZA, Guilherme L. M.	V.1 - 040
SOUZA, Joseína Moutinho Tavares de	V.2 - 408
SOUZA, Michèle Oberson de	V.2 - 106, 172, 180, 470, 481
SOUZA, Roberto Fernando de	V.2 - 106, 124, 172, 180, 470, 481
SOUZA, Vanderléa de	V.1 - 512 - V.2 - 372, 382
SOUZA-AGUIAR, Eduardo Falabella	V.1 - 001, 011, 020, 031, 117, 128, 138, 160, 209, e V.2 - 229, 499
SPÓSITO, A.	V.2 - 202
SUZARTE, Alberto	V.2 - 430
SZKLO, Alexandre S.	V.1 - 460
TAARIT, Younes Ben	V.1 - 188
TARA, J. C.	V.1 - 101
TATIZAWA, Noemi	V.2 - 083, 094
TEIXEIRA, Antonio Carlos S. C.	V.1 - 385
URQUIETA-GONZALEZ, Ernesto A.	V.1 - 148
VACCARI, A.	V.1 - 529
VALENÇA, Gustavo Paim	V.1 - 375
VALLE, Maria Letícia Murta	V.1 - 117
VELASCO, J. R. González	V.1 - 397
VELOSO, Cláudia de Oliveira	V.1 - 031, V.2 - 229
VICHI, Eduardo Joaquim de Souza	V.2 - 124



VILLARROEL, Rafael Ughini	V.2 - 106
VOLTA, J. C.	V.1 - 502
WEBERSZPIL, J.	V.1 - 418
WYRVALSKI, Claudia do N.	V.2 - 180
YAHIRO, Hidenori	V.1 - 313
ZAKIMI, Cláudia Kame	V.1 - 426
ZANIN, Gisela Maria	V.2 - 042
ZATTERA, Ademir José	V.2 - 391



GRÁFICA VITÓRIA LTDA.
RUA DA RELAÇÃO, 31 - CENTRO
TEL.: 221-2126
CEP 20231 - RIO DE JANEIRO-RJ



Instituto Brasileiro de Petróleo

**Av. Rio Branco, 156 - 10º andar - Grupo 1035
20043-900 - Rio de Janeiro - RJ**

Tel.: (021) 532-1610 - Fax: (021) 220-1596 - Telex: 2123184 TERR BR